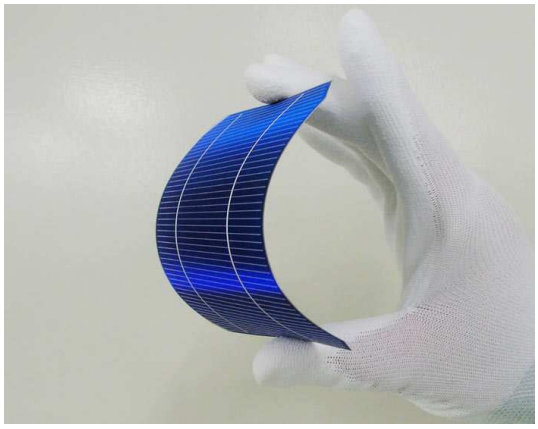
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«ΗΛΙΑΚΑ ΚΕΛΙΑ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΒΑΝΤΙΚΕΣ ΤΕΛΕΙΕΣ ΜΕΡΟΣ Β (ΜΕ ΕΜΦΑΣΗ ΣΤΑ ΕΠΙΜΕΡΟΥΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΟΥ ΗΛΙΑΚΟΥ ΚΕΛΙΟΥ)»



ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΣ ΝΑΠΟΛΕΩΝ

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ ΧΑΪΔΩ – ΣΤΕΦΑΝΙΑ

ΑΘΗΝΑ 2014

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Οφείλω να αναγνωρίσω την προσφορά όλων όσων συνέβαλλαν στην εργασία αυτή και κυρίως την καθηγήτρια Ε.Μ.Π. κα Καραγιάννη Χάιδω-Στεφανία για την ανάθεση του θέματος αλλά και την καθοδήγηση και υποστήριξη της καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης., όπως και την Διδακτορικό Γκίβαλου Λήδα για την πολύτιμη συμβολή. Ευχαριστώ επίσης τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, την καθηγήτρια Ε.Μ.Π κα Μαρία Κουή και τον επίκουρο καθηγητή Ε.Μ.Π. κο Καραντώνη Αντώνη για το ενδιαφέρον που έδειξαν για το θέμα που μας ανατέθηκε, καθώς και για την προσοχή τους. Τέλος, ευχαριστώ όλους τους ανθρώπους που με στήριξαν με την υπομονή τους και κυρίως την οικογένειά μου στην οποία αφιερώνω αυτή την εργασία.

"If quantum mechanics hasn't profoundly shocked you, you haven't understood it yet."

Niels Bohr

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή
2. Ημιαγωγοί οξειδίων μετάλλων ευρέος ενεργειακού χάσματος
   2.1 Το TiO_2 στα ηλιακά κελιά
      2.1.1 Η ενίσχυση του TiO_2
      2.2.2 Η δομή και η μορφολογία του TiO_2

   2.2 Το ZnO, ως εναλλακτικός ημιαγωγός οξειδίου μετάλλου ευρέος ενεργειακού χάσματος
   2.3 Συμπέρασματα
3. Οι ηλεκτρολύτες και τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη.
   3.1 Πρόσθετα
   3.2 Υγρός διαλύτης
   3.3 Οξειδοαναγωγικό ζεύγος
      3.3.1 Ηλεκτρολύτες για DSSCs
      3.3.2 Ηλεκτρολύτες για QDSSCs
4. Ο ρόλος του αντίθετου ηλεκτροδίου
   4.1 Τα πιο διαδεδομένα CEs.
   4.2 Τα CEs που χρησιμοποιούνται στα DSSCs.
   4.3 Τα CEs που χρησιμοποιούνται σε QDSSCs
      4.3.1 CEs με βάση τον άνθρακα
      4.3.2 Το αντίθετο ηλεκτρόδιο PbS
      4.3.3 CEs από πλέγματα νανοσυρμάτων Cu_2S
   4.4 Συμπέρασματα
5. Επίλογος
   Βιβλιογραφία

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Για περιβαλλοντολογικούς και οικονομικούς λόγους, η ανεξάντλητη πηγή ενέργειας του ήλιου, τείνει χρόνο με το χρόνο να αντικαθιστά τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα στην παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Την τελευταία εικοσαετία, λόγω της υψηλής θεωρητικής τους απόδοσης τα ηλιακά κελιά ημιαγωγών έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και σε συνδυασμό με την ανάπτυξη της κβαντικής μηχανικής, η ευαισθητοποίηση τους με κβαντικές τελείες δείχνει ότι θα είναι το μέλλον στην μετατροπή ηλιακού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια. Άλλωστε οι πειραματικές αποδόσεις που ξεκίνησαν περίπου το 2002 με τιμές μικρότερες του 1% έχουν πλέον ξεπεράσει το 8,5%. Η εργασία αυτή είναι μια ανασκόπηση της τελευταίας δεκαετίας στις τεχνικές βελτιστοποίησης απόδοσης μετατροπής των ηλιακών κελιών ημιαγωγών ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες, εστιάζοντας στην δομή των κρυσταλλικών ημιαγωγών ευρέος χάσματος, όπως της τιτανίας και τις ιδιότητες τους καθώς και την λειτουργία του αντίθετου ηλεκτρόδιου και του ηλεκτρολύτη στην διάταξη του φωτοηλεκτροχημικού κελιού.

ABSTRACT

For environmental and economical reasons, the endless solar energy, tends to gradually replace the conventional fossil fuels in electric power generation. The last 20 years, semiconductor solar cells, due to their high theoretical efficiency, have attracted the interest of the research community and with respect to quantum engineering progress, sensitizing them with quantum dots seems to be the future in sunlight to electric power conversion. Besides, their experimental efficiency, started below 1% at around 2002, has nowadays overcome 8.5%. This work is a review of the last decade's techniques of improvement on quantum dots semiconductor solar cell's efficiency, on the structure and properties of wide band gap semiconductors, (e.g. TiO_2 as well as the function of counter electrodes and electrolytes in the photoelectrochemical cell's arrangement.

1. Εισαγωγή

Στη σημερινή εποχή η ενέργεια αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της ανθρώπινης καθημερινότητας. Το επίπεδο ευημερίας που έχουμε σήμερα κατακτήθηκε χάρη στην άφθονη και φθηνή ενέργεια που απολαμβάνει σημαντικό τμήμα της ανθρωπότητας. Η ενέργεια μάς ζεσταίνει, μας δίνει φως, κινεί τα αυτοκίνητα, τα αεροπλάνα, τα εργοστάσια. Μεταβολές στην προσφορά της ενέργειας ή της τιμής της μπορεί να έχουν τεράστιες επιπτώσεις στην οικονομία και στην ποιότητα ζωής κάθε χώρας. Αυτό έγινε σαφές με τον σκληρότερο τρόπο στη δεκαετία του 70 με τις δύο ενεργειακές κρίσεις (όταν η ανθρωπότητα έμαθε με οδυνηρό τρόπο τη λέξη «ενέργεια»), αλλά και το καλοκαίρι του 2008 με την αλματώδη αύξηση της τιμής του πετρελαίου που άγγιξε τα 140 δολάρια το βαρέλι. Συγχρόνως, η ενεργειακή κατανάλωση συνδέεται άμεσα με την οικολογική ισορροπία του πλανήτη μας. Η παραγωγή ενέργειας σε όλα τα στάδιά της προκαλεί αναμφίβολα υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Η «όξινη βροχή», «το φαινόμενο του θερμοκηπίου» και η «τρύπα του όζοντος» μας απασχολούν όλους, το συζητάμε, ενώ τα θέματα αυτά προβάλλονται από τα μέσα μαζικής ενημέρωσης. Το πρόβλημα της ενέργειας, εκτός από τις συνιστώσες της τιμής της (ανάγκη για φθηνότερη ενέργεια και ενέργεια για όλους) και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (ανάγκη για ενέργεια με το μικρότερο περιβαλλοντικό κόστος), έχει και μια τρίτη, σημαντική επίσης, συνιστώσα: την εξαντλησιμότητα των συμβατικών καυσίμων, δηλαδή του γαιάνθρακα, του πετρελαίου και του φυσικού αερίου. Για να εμποδίσουμε την κατάρρευση του ήδη βεβαρημένου υπάρχοντος κλίματος του πλανήτη μας, θα πρέπει αρχικά να επιτευχθεί ραγδαία μείωση των εκπομπών αέριων ρύπων-που ενισχύουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου- από τις ανεπτυγμένες χώρες, καθώς και οι προσφάτως εκβιομηχανοποιημένες χώρες πρέπει να περιορίσουν την συνεχώς αυξανόμενη συγκέντρωση CO_2. Η πιο ξεκάθαρη λύση για την αντιμετώπιση των παραπάνω επιπτώσεων από την αλόγιστη χρήση της ενέργειας είναι η αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στις οποίες συγκαταλέγονται ο αέρας (αιολική ενέργεια), το νερό (υδροδυναμική ενέργεια), η βιομάζα, ο ήλιος (ηλιακή ενέργεια).

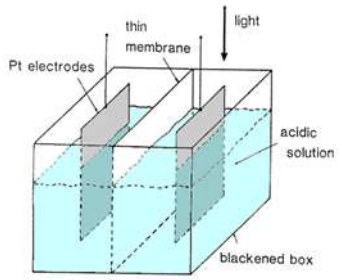
Ενώ η ενέργεια του μέλλοντος θα προέρχεται από όλες τις προαναφερθείσες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, εντούτοις από αυτές μόνο ο ήλιος είναι σε θέση να παρέχει στον πλανήτη μας περίπου 10.000 φορές περισσότερη ποσότητα ενέργειας από την ημερησίως απαιτούμενη παγκοσμίως ενέργεια. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο οι επιστήμονες έστρεψαν την προσοχή τους στο να ερευνήσουν τρόπους συλλογής και μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε αξιοποιήσιμες μορφές ενέργειας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι αν μόνο 1% της έκτασης της γης καλυφθεί με φωτοβολταϊκές επιφάνειες απόδοσης 10%, θα καλύπτονταν στο διπλάσιο οι παγκόσμιες ετήσιες ενεργειακές ανάγκες. Η ηλιακή ενέργεια μπορεί να μετατραπεί σε θερμότητα, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα για την παροχή ζεστού νερού. Οι μεγαλύτερες θερμοκρασίες μπορούν να επιτευχθούν από οπτικά στοιχεία σαν καθρέπτες και φακοί, κάτι το οποίο παρέχει την δυνατότητα λειτουργίας μιας ατμομηχανής και με αυτό τον τρόπο να μετατρέψει την θερμότητα σε κινητική ενέργεια και αποτελεσματικά σε ηλεκτρική ενέργεια. Ο πιο άμεσος τρόπος για την μετατροπή του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια είναι μέσω της χρήσης του **Φωτοβολταϊκού Κελιού.**[1]

Φωτοβολταϊκό: επίθ. Το δημιουργό πηγής ηλεκτρικού δυναμικού υπό την επίδραση φωτός ή παρόμοιας ακτινοβολίας.[2]

Φωτοβολταϊκό (ηλιακό) κελί: ουσ. συσκευή μετατροπής φωτονίων που εκπέμπονται από τον ήλιο ή από άλλη πηγή ορατού φωτός σε ηλεκτρισμό.[3]

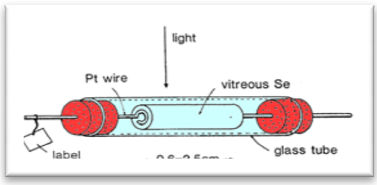
Ιστορική αναδρομή

Η ιστορία των φωτοβολταικών ξεκινάει το 1839 όταν ο Γάλλος φυσικός Alexandre-Edmond Becquerel παρατήρησε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ενώ προσπαθούσε να αναδείξει νέες τεχνικές φωτογραφίας. Συγκεκριμένα, στα πειράματά του κατάφερε να παράγει μικρά ποσά ρεύματος και τάσης μεταξύ δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων υπό φωτισμό, με διάφορους τύπους φωτός, συμπεριλαμβανόμενου και του ηλιακού. Τα δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια ήταν επικαλυμμένα με χαλκό ή άργυρο και βυθισμένα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα που περιείχε άλατα αλογονούχων μετάλλων, όπως φαίνεται και στην **εικόνα 1.**



Εικόνα 1. Ηλεκτρολυτικό κελί πειράματος Becquerel

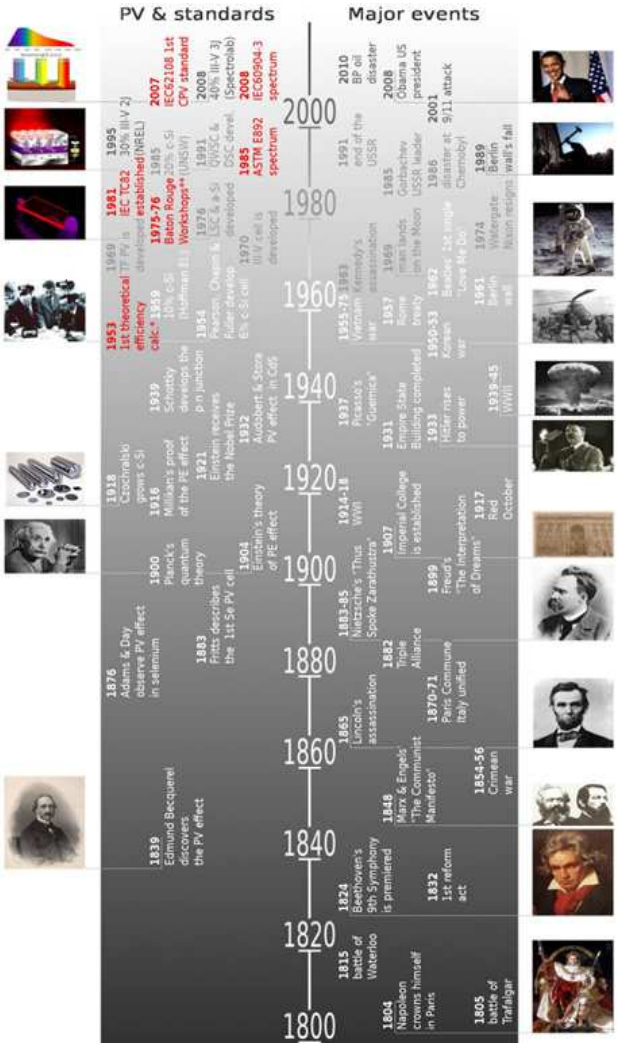
37 χρόνια αργότερα, το 1876, οι Adams και Day, καθώς ερευνούσαν την φωτοαγωγιμότητα του Se, παρατήρησαν ανωμαλίες όταν αγωγοί Pt εφαρμόζονταν αμφίπλευρα σε κομμάτι Se. Αυτό τους οδήγησε στην κατασκευή ενός πειραματικού συστήματος (**Εικόνα 2**) για την μελέτη παραγωγής ηλεκτρισμού στο Se υπό την επίδραση μόνο ηλιακού φωτός.



Εικόνα 2. Πειραματική συσκευή Adams-Day

Το πείραμα αποτέλεσε μεγάλο επίτευγμα στην εξέλιξη των φωτοβολταϊκών αφού ήταν η πρώτη φορά που παρατηρήθηκε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο σε καθόλα στερεό σύστημα!

Αυτό οδήγησε στην δημιουργία του πρώτου φωτοβολταϊκού κελιού μεμβράνης Se επικαλυμμένο με ένα λεπτό φύλλο Au το οποίο κατασκευάστηκε το 1883 από τον αμερικανό εφευρέτη Charles Fritts. Στην κατασκευή αυτή στηρίχτηκαν οι πιο αποτελεσματικές φωτοβολταϊκές συσκευές, μέχρι το 1940, είτε χρησιμοποιώντας Se είτε Cu_2O ή Tl_2S στην παρασκευή του φωτοηλεκτροδίου. Καμία συσκευή δεν είχε ξεπεράσει σε απόδοση το 1%, μέχρι το 1941, όταν ο Russel Ohl, αμερικανός μηχανικός που εργαζόταν στα Bell Labs, εισήγαγε πρώτος την θεωρία της σύνδεσης p-n (positive-negative junction) κρυστάλλων στην δομή του ηλεκτροδίου.[4]



Εικόνα 3.Εξέλιξη των φωτοβολταϊκών κελιών σε παράλληλη πορεία με σημαντικά ιστορικά γεγονότα.

Έτσι φτάσαμε στο σήμερα όπου τα ηλιακά κελιά έχουν γίνει ένα από τα βασικά πεδία μελέτης των επιστημόνων λόγω των προοπτικών που επιδεικνύουν. Πιο συγκεκριμένα, τα σύγχρονα φωτοβολταϊκά κελιά διακρίνονται σε Πρώτης-, Δεύτερης- και Τρίτης- γενιάς συσκευές, αναλόγως με την τεχνολογία στην οποία βασίζονται. Κρυσταλλικά ή πολυκρυσταλλικά p-n κελιά πυριτίου, σήμερα, είναι τα πιο διαδεδομένα φωτοβολταϊκά κελιά με επέκταση στην διεθνή αγορά έως και 85%, τα οποία αποτελούν και τα πρώτης γενιάς φωτοβολταϊκά κελιά. Παρ' όλα αυτά, οι απαιτήσεις για υψηλής καθαρότητας κρυστάλλους πυριτίου, οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες παρασκευής αλλά και οι μεγάλες ποσότητες υλικού που απαιτούνται για ένα κελί με βάση-πλακίδιο είναι παράγοντες που ανεβάζουν το κόστος παραγωγής. Τα δεύτερης- γενιάς φωτοβολταϊκά κελιά έχουν ως θεωρητική βάση τη λειτουργία τους με την ύπαρξη λεπτών υμενίων, τα οποία είναι τοποθετημένα ανάμεσα σε ένα διαφανές αγώγιμο υπόστρωμα και ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο.

Τα Δεύτερης- γενιάς φωτοβολταϊκά κελιά έχουν μία επέκταση στην διεθνή αγορά της τάξης των 15% και βασίζονται κυρίως CdTe. Το θερμοδυναμικό όριο της απόδοσης (η) μετατροπής φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια ενός φωτοβολταϊκού κελιού ενός κόμβου (Πρώτης- και Δεύτερης- γενιάς) που υπολογίζεται σε ένα φάσμα AM 1,5G είναι 32.9%. Το όριο αυτό, που είναι γνωστό και σαν όριο Shockley–Queisser προκύπτει από το γεγονός ότι τα φωτόνια με ενέργειες μικρότερες από την ενέργεια χάσματος ζώνης δεν απορροφώνται, ενώ φωτόνια με ενέργειες μεγαλύτερες από την ενέργεια χάσματος ζώνης απελευθερώνουν την πρόσθετη ενέργεια (E_{photon} -E_{gap}) κυρίως σαν θερμότητα. Τα ηλιακά κελιά τρίτης- γενιάς επιτυγχάνουν θεωρητικά αποδόσεις μεγαλύτερες από το όριο Shockley–Queisser μέσω ανώτερων φωτοβολταϊκων μοντέλων όπως με κελιά πολλαπλών κόμβων, με οπτικούς άνω- και υποβιβαστές, με παραγωγή πολλαπλών φορέων με ιονισμό πρόσκρουσης, με αναμεμειγμένες ζώνες κελιών κ.τ.λ.[1] Τα Τρίτης γενιάς φωτοβολταϊκα κελιά τα οποία είναι ακόμα σε πειραματικό στάδιο διακρίνονται στα κελιά που σαν ευαισθητοποιητή έχουν οργανικό υπόστρωμα (DSSCs) και στα κελιά που σαν ευαισθητοποιητή έχουν νανοκρυσταλλικούς ημιαγωγούς (QDSSCs).

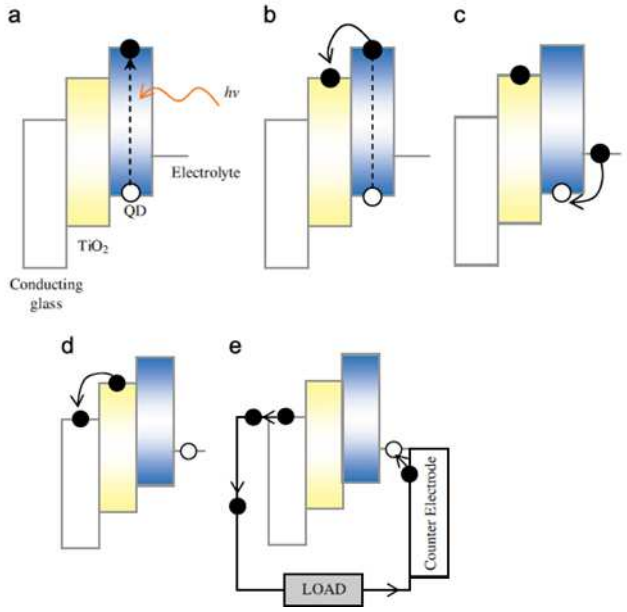
Αρχικά το 1991, οι O'Regan και Gratzel πρώτοι κατασκεύασαν ηλιακό κελί TiO_2 ευαισθητοποιημένο με χρωστική το οποίο ξεπερνούσε το 7% σε απόδοση και την ίδια στιγμή τα ηλιακά κελιά άμορφου πυριτίου ήταν ήδη σε βιομηχανική παραγωγή. Αυτή ήταν και η πρώτη εμφάνιση των DSSCs τα οποία όμως έφτασαν σε ένα τέλμα μέγιστης απόδοσης του 12%. Τα κελιά πολλαπλών κόμβων θεωρητικά υπολογιζόταν να δίνουν αποδόσεις της τάξης 86.6% όπως είχε ήδη υπολογιστεί από Martin A. Green και τους συνεργάτες του. Έτσι οι ερευνητικές ομάδες άρχισαν να αναζητούν ευαισθητοποιητές που θα είχαν εκείνες τις ιδιότητες ώστε να επιτευχθούν αποδόσεις ισότιμες της θεωρητικής του Martin A. Green. Τέτοιες ιδιότητες εμφανίζουν ανόργανοι ημιαγώγιμοι νανοκρύσταλλοι κατασκευασμένοι από ανόργανα υλικά 2-10nm, μέγεθος το οποίο είναι μικρότερο από το μήκος της εξιτονικής ακτίνας του Bohr, οι οποίοι ονομάζονται κβαντικές τελείες (QDs). Οι ιδιότητες τους είναι μοναδικές και είναι αυτές οι οποίες οδήγησαν τους επιστήμονες να ελαχιστοποιήσουν οποιονδήποτε πειραματισμό σε φωτοβολταϊκά κελιά που έχουν ως ευαισθητοποιητές οργανικό χρωστικό υπόστρωμα και να εντείνουν τον πειραματισμό πάνω στην μελέτη κελιών με QDs. Τα πλεονεκτήματα των QDs έναντι των οργανικών χρωστικών υποστρωμάτων είναι τα εξής:

1. Έχουν ισχυρή αντίσταση στο φαινόμενο της φωτολεύκανσης και στη χημική αποικοδόμηση σε σχέση με τις οργανικές χρωστικές
2. Εκπέμπουν πολύ εντονότερη ακτινοβολία σε σχέση με άλλες χρωστικές, που αυξάνει τον λόγο σήματος προς θόρυβο για την ολόσωμη απεικόνιση φθορισμού.
3. Έχουν την ικανότητα να εκπέμπουν φως ακόμα και μετά από μακροχρόνια διέγερση.
4. Τέλος έχουν ιδιαίτερα ευρύ φάσμα διέγερσης και εκπομπής, επιτρέποντας την διέγερση διαφορετικών QDs με την ίδια δέσμη φωτός. Τα χαρακτηριστικά εκπομπής των QDs εξαρτώνται αποκλειστικά από το μέγεθός τους, όσο μεγαλύτερο είναι τόσο περισσότερη μετατόπιση προς το ερυθρό μέρος του φάσματος παρουσιάζει. Έτσι το μέγιστο εκπομπής μετατοπίζεται.

Αυτά είναι τα πλεονεκτήματα των QDs έναντι των οργανικών χρωστικών, τα οποία οδήγησαν τους επιστήμονες στο να διεξάγουν πειράματα κατασκευάζοντας κελιά με ευαισθητοποιητές τους νανοκρυσταλλικούς ημιαγωγούς άλλοτε παραλλάσσοντας κάποιες από τις παραμέτρους των QDs που επηρεάζουν τις βασικές ιδιότητές τους (βασικό παράδειγμα το μέγεθός τους) ή άλλοτε παραλλάσσοντας τα υλικά ή τις δομές κάποιων εκ των συνιστωσών του κελιού (υλικό του ημιαγωγού ευρέως χάσματος TiO_2/ZnO , τον ηλεκτρολύτη, το υλικό του αντίθετου ηλεκτροδίου) και μετρώντας σε κάθε περίπτωση την απόδοση (η) μετατροπής ηλιακής σε ηλεκτρική ενέργεια ακολουθώντας πάντα μία βασική αρχή λειτουργίας.

Η αρχή λειτουργίας ενός τυπικού κελιού ευαισθητοποιημένο με νανοκρυσταλλικούς ημιαγωγούς είναι ένας κύκλος αλυσιδωτών γεγονότων. Όταν τα QDs υπόκεινται σε διέγερση του χάσματος ζώνης, υπό την επίδραση φωτός, στους νανοκρυσταλλικούς ημιαγωγούς σχηματίζονται ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής. Το/Τα ηλεκτρόνιο/ηλεκτρόνια εισέρχονται στην ζώνη αγωγιμότητας (CB) του νανοκρυσταλλικού ημιαγωγού και η/οι οπή/οπές παραμένουν στην ζώνη σθένους (VB). Το ευαισθητοποιημένο QD εισάγει το ηλεκτρόνιο από τη ζώνη αγωγιμότητάς του στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού ευρέος χάσματος ζώνης (TiO_2/ZnO) οπότε το QD φορτίζεται με την οπή που βρίσκεται στην ζώνη σθένους. Το ηλεκτρόνιο που εισάχθηκε από το QD στον ημιαγωγό ευρέος χάσματος ζώνης, φιλτράρεται από το δίκτυο πορώδους του κρυσταλλικού ημιαγωγού και καθολικά φτάνει στην αγώγιμη γυάλινη επιφάνεια (FTO). Από εκεί πλέον ταξιδεύει μέσω του εξωτερικού φορτίου και ολοκληρώνει το κύκλωμα μπαίνοντας πάλι στην διάταξη μέσω του αντίθετου ηλεκτροδίου (CE). Η παραγώμενη διαφορά δυναμικού (V_{oc}) αποτελεί την απόδειξη της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Αυτή η διαφορά δυναμικού αντιστοιχεί στην διαφορά μεταξύ του επιπέδου quasi-Fermi του ηλεκτρονίου στην φωτοάνοδο και του δυναμικού του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη, που συνήθως περιέχει οξειδοαναγωγικό ζεύγος πολυσουλφιδίων (S^{2-}/S_n^{2-}).

Το οξειδωμένο QD μετέπειτα ανακτάται (η οπή αναγεννάται)[5]. Ολόκληρη η αρχή λειτουργίας ενός QDSSC φαίνεται στην **εικόνα 4.**



Εικόνα 4. Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας μέσω της διαδρομής των διεγερμένων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών.

Ορμώμενοι από την επίμονη προσπάθεια των επιστημόνων, μέσω των συνεχών πειραμάτων, για την παρασκευή του QDSSC με το οποίο θα επιτευχθεί πειραματική απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, ίση με την θεωρητική του Martin A.Green (86,6%), εκπονήσαμε αυτή την εκτεταμένη ανασκόπηση των πιο σημαντικών προσεγγίσεων των τελευταίων 12 χρόνων. Η ανασκόπηση αυτή στοχεύει να συγκεντρωθεί η πλειοψηφία από συγγράμματα πειραμάτων που συνετέλεσαν στην εξέλιξη των QDSSCs, προκειμένου τα συμπεράσματα και οι επισημάνσεις της μέχρι τώρα εξέλιξης των κελιών αυτών, να διευκολύνουν την εκπόνηση μελλοντικών πειραμάτων προς αποφυγή παρελθοντικών λαθών, όπου και εφόσον αυτά υφίστανται. Δεδομένου ότι η μεγαλύτερη απόδοση που έχει επιτευχθεί, όπως θα αναλυθεί στην συνέχεια, είναι της τάξεως του 8,55%[6] αξίζει να τεθούν υπό μελέτη οι σημαντικότερες προσεγγίσεις του παρελθόντος, καθώς φαίνεται ότι υπάρχει ακόμα μεγάλο περιθώριο έρευνας στο πεδίο των QDs, λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους.

2. Ημιαγωγοί οξειδίων μετάλλων ευρέος ενεργειακού χάσματος

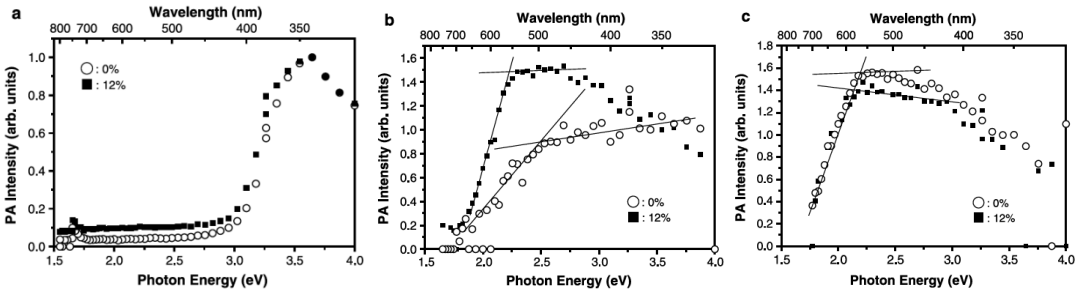
Το επιστημονικό ενδιαφέρον του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια, λόγω της χρήσης του σε διάφορες εφαρμογές, όπως στην φωτοκατάλυση, σε χρωστικές, ευαισθητοποιημένα ηλιακά κελιά, ανιχνευτές, καλλυντικά και προστατευτικές επιστρώσεις. Συγκεκριμένα, το TiO_2 είναι ο πιο μελετημένος φωτοκαταλύτης, λόγω του ότι εμφανίζει υψηλή απόδοση, ενώ είναι μη τοξικό, παραμένει χημικά και βιολογικά σταθερό και έχει χαμηλό κόστος. [5]
Μετά τους O'Regan και Gratzel (1991), οι οποίοι πρώτοι ανέφεραν ότι τα κελιά ευαισθητοποιημένα με χρωστικές που περιείχαν TiO_2 εμφάνισαν απόδοση άνω του 7% (σε σύγκριση με τα κοινά ηλιακά κελιά πυριτίου), το επιστημονικό ενδιαφέρον στράφηκε στη χρήση φωτοηλεκτροχημικών κελιών (photoelectrochemical cells, PECs) βασισμένα σε νανοηλεκτόδια ημιαγωγών οξειδίων μετάλλων (TiO_2, ZnO, SnO_2). Οι νανοκρύσταλλοι οξειδίων μετάλλων (TiO_2, ZnO, SnO_2) εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με το άμορφο SiO_2:

- Έχουν χαμηλότερο κόστος.
- Οι νανοκρύσταλλοι TiO_2, ZnO, SnO_2 είναι ημιαγωγοί με ευρύ χάσμα ζώνης και έτσι απορροφούν και μετατρέπουν το φως.
- Η επιφάνειά τους είναι μεγαλύτερη λόγω του ότι είναι πορώδης και αυτό επιτρέπει την ευαισθητοποίηση των κελιών.

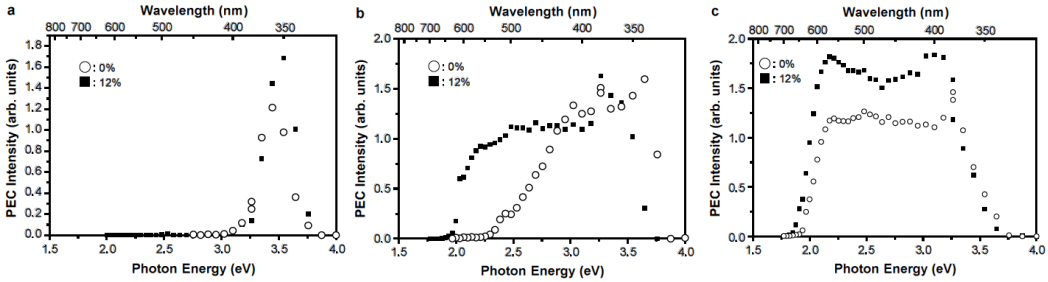
Ωστόσο, το χάσμα ζώνης των TiO_2, ZnO and SnO_2 είναι τόσο μεγάλο (συνήθως μεγαλύτερο των 3 eV), ώστε μπορούν να απορροφήσουν μόνο ένα μικρό κομμάτι του φάσματος του ορατού φωτός. Για να ενισχυθεί η απορρόφηση στο ορατό φώς, είναι απαραίτητη η ευαισθητοποίηση των νανοηλεκτροδίων ημιαγωγών οξειδίων μετάλλων με επίστρωση χρωστικής, ή με κβαντικές τελείες (quantum dots, QDs). Όπως έχει αποδειχθεί στο παρελθόν, η ευαισθητοποίηση με κβαντικές τελείες επιτρέπει (θεωρητικά) απόδοση πάνω από το όριο Shockley–Queisser με πολλαπλά εξιτόνια. Η παρουσία κανών θέσεων για την πρόσδεση οξυγόνου στο TiO_2 το καθιστά μία n-type φωτοάνοδο (το ίδιο ισχύει και για το ZnO, το οποίο είναι το δεύτερο πιο μελετημένο φωτοκαταλυτικό υλικό). Το ZnO είναι επίσης ένας ημιαγωγός με ευρύ φάσμα ζώνης και κοινά χαρακτηριστικά με το TiO_2, όπως η κρυσταλλική δομή, το χάσμα ζώνης και ο δείκτης διάθλασης. [1],[2]

2.1 Το TiO_2 στα ηλιακά κελιά

Η φωτο-ενεργότητα του TiO_2 σχετίζεται με τη δομή και τη μικροδομή του κονιάματος. Το TiO_2 μπορεί να έχει διαφορετικές κρυσταλλικές δομές. Οι πιο συχνές είναι το ρουτίλιο, ο ανατάσης και ο μπρουκίτης. Η φάση του ρουτιλίου είναι θερμοδυναμικά η πιο σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά σε μικρότερη θερμοκρασία συναντώνται ο ανατάσης και ο μπρουκίτης. Όμως η μετέπειτα σταθερότητά τους συσχετίζεται με τη σύνθεση της επιφάνειας του οξειδίου και συνεπώς, με τις συνθήκες σύνθεσης. Ένα παράδειγμα είναι το "sulphate route", με το οποίο σταθεροποιείται ο ανατάσης, ενώ με το λεγόμενο "chloride route" μπορεί να παραχθεί ρουτίλιο. Επιπροσθέτως, το μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να επηρεάσει τη θερμοδυναμική σταθερότητα των δομών του TiO_2. Σύμφωνα με τους Ranade et al., ο ανατάσης και ο μπρουκίτης, δομές με μικρότερη ενθαλπία επιφάνεια από το ρουτίλιο, είναι πιο σταθερές όταν τα σωματίδιά τους έχουν μικρότερο μέγεθος. Γι' αυτό το λόγο ο ανατάσης χρησιμοποιείται περισσότερο στα φωτοηλεκτρόδια στην καθαρή του μορφή, είτε σαν μίγμα με ρουτίλιο. Ο μπρουκίτης όμως είναι δύσκολο να παραχθεί καθαρός χωρίς πρόσμιξη από ρουτίλιο ή ανατάση, οπότε δεν χρησιμοποιείται.[5] Οι Toyoda et al. (2005) μελέτησαν δυο είδη νανοσωματιδίων TiO_2: μία δομή χωρίς ρουτίλιο (100% ανατάσης) και μία δομή με πρόσμιξη ρουτιλίου (12% ρουτίλιο). Κβαντικές τελείες CdSe προσροφήθηκαν στους δύο τύπους ηλεκτροδίων TiO_2 με χημική εναπόθεση (chemical deposition, CD). Οι οπτικές απορροφήσεις και οι φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των προϊόντων προσδιορίστηκαν με φωτοακουσικές (photoacoustic, PA) και μεθόδους φωτοηλεκτροχημικού ρεύματος (photoelectrochemical current, PEC). Παρατηρήθηκε μετατόπιση των φασμάτων των PA και PEC προς τα μεγαλύτερα μήκη κύματος (redshift), όσο αυξανόταν το μέγεθος των σωματιδίων του, ως ένδειξη του κβαντικού περιορισμού και της φωτοευαισθητοποίησης. Τα φάσματα στην ορατή περιοχή των PA (Σχήμα.1) και PEC (Σχήμα.2) ήταν διαφορετικά για τους δύο τύπους ηλεκτροδίων TiO_2, στον ίδιο χρόνο εναπόθεσης CdSe.



Σχήμα 1. Φωτοακουστικά φάσματα των ηλεκτροδίων TiO_2 με κβαντικές τελείες CdSe (○) χωρίς ρουτίλιο και (■) με 12% ρουτίλιο. Οι χρόνοι απορρόφησης των κβαντικών τελειών CdSe QDs είναι 0 h (a), 48 h (b), και 120 h (c).



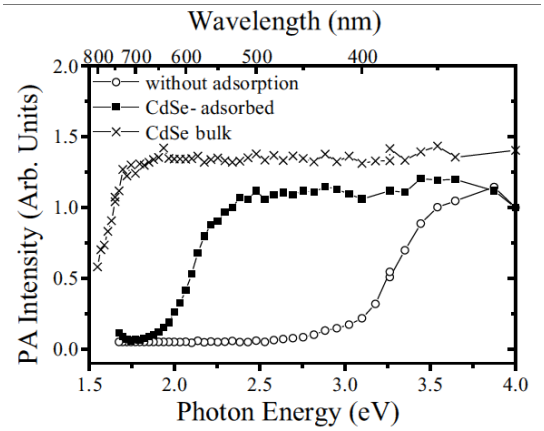
Σχήμα 2. Φάσματα φωτοηλεκτροχημικού ρεύματος ηλεκτροδίων TiO_2 με κβαντικές τελείες CdSe (○) χωρίς ρουτίλιο και (■) με 12% ρουτίλιο. Οι χρόνοι απορρόφησης των κβαντικών τελειών CdSe QDs είναι 0 h (a), 48 h (b), και 120 h (c).

Η ένταση των φασμάτων PA και PEC των ηλεκτροδίων TiO_2 που περιείχαν ρουτίλιο ήταν μεγαλύτερες από αυτές του καθαρού ανατάση, το οποίο υποδεικνύει μεγαλύτερη προσρόφηση κβαντικών τελειών CdSe στην περίπτωση των ηλεκτροδίων TiO_2 με πρόσμιξη ρουτιλίου, από ότι στον καθαρό ανατάση. Επίσης, οι ιδιότητες μεταφοράς των ηλεκτροδίων TiO_2 που περιέχουν ρουτίλιο μπορούν να βελτιωθούν. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι παρουσία ρουτιλίου στα ηλεκτρόδια TiO_2 μπορεί να βελτιώσει τις ηλεκτροχημικές ιδιότητές τους.[7]

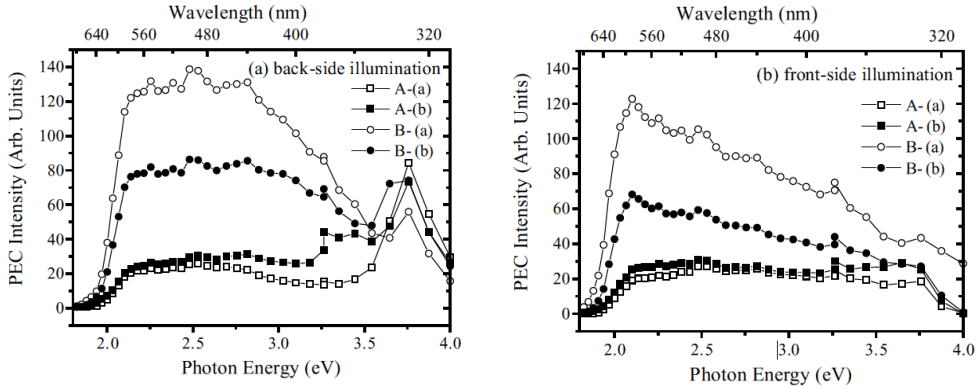
Το πορώδες φιλμ από TiO_2 είναι κύριο υλικό για τις φωτοανόδους των DSSC και QDSSC, λόγω του ότι παρέχει την υψηλή επιφάνεια υποστρώματος που χρειάζονται οι ευαισθητοποιητές ημιαγωγοί νανοκρύσταλλοι. Επίσης είναι αγωγός φωτοαναπαραχθέντων ηλεκτρονίων από τον ευαισθητοποιητή προς την άνοδο. Μελέτες έχουν δείξει ότι η μορφολογία, το πορώδες της επιφάνειας και η κρυσταλλική δομή του TiO_2 επιδρούν σημαντικά στην απόδοση των ηλιακών κελιών. Γι αυτό το λόγο συνεχίζεται η μελέτη και ανάπτυξη νανοδομών TiO_2 με ιδιότητες που να βελτιστοποιούν την απόδοση των ηλικών κελιών. Μέχρι τώρα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες νανοδομές TiO_2, όπως νανοσωματίδια, νανοράβδοι, νανοσωλήνες και κενά σφαιρίδια, με σκοπό να δώσουν στις φωτοανόδους τις επιθυμητές οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες.[3]
Η μεταφορά ηλεκτρονίων σε ένα ημιαγώγιμο μέσο είναι ένας σημαντικός παράγοντας της απόδοσης της συσκευής. Οι ημιαγωγοί βελτιώνονται έτσι ώστε να αποκτήσουν ιδιότητες (π.χ. αλλαγές στο χάσμα ζώνης) ειδικές για κάθε εφαρμογή. Σε μια μελέτη το 2003, οι Qing Shen et al. διερεύνησαν το βέλτιστο συνδυασμό μεγέθους νανοσωαμτιδίων TiO_2 με το μοριακό βάρος της πολυαιθυλενογλυκόλης (polyethylene glycol - PEG). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποίησαν κβαντικές τελείες CdSe, προσροφημένες πάνω στα ηλεκτρόδια TiO_2 και μέτρησαν τα φάσματα PA, PEC και IPCE. Επίσης, εξέτασαν και τη μεταφορά ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια TiO_2, έτσι ώστε να δώσουν μια εξήγηση για να αποτελέσματά τους. Παρακάτω γίνεται αναφορά στην επίδραση της μικροδομής και της μεταφοράς ηλεκτρονίων διάφορων υποστρωμάτων TiO_2 στην φωτοευαισθητοποίηση των νανοδομών TiO_2 από CdSe QDs.

Τέσσερα δείγματα πάστας TiO_2 παράχθηκαν με νανοκρυστάλλους TiO_2 διαφορετικού (Super Titania: Showa Denko, anatase structure) (διαμέτρου 15 και 27 nm) και διαφορετικά μοριακά βάρη PEG (20,000 και 500,000 [A-(a) (15 nm με PEG20000), A-(b) (15 nm με PEG500000), B-(a) (27 nm με PEG20000) και B-(b) (27 nm με PEG500000)]. Τα τελικά προϊόντα εφαρμόστηκαν σε υπόστρωμα γυαλιού με επικάλυψη οξειδίου του ινδίου του ψευδαργύρου (indium tin oxide, ITO) με κολλητική ταινία για την δημιουργία περιθωρίων και διαχωριστικής λωρίδας. Οι παραπάνω ποσότητες αφαιρέθηκαν με μια γυάλινη ράβδο. Το πάχος του φίλμ TiO_2 αυξήθηκε επαναλαμβάνοντας την παραπάνω διαδικασία. Τέσσερα δείγματα φιλμ ίδιου πάχους χρησιμοποιήθηκαν για την εναπόθεση CdSe. Οι CdSe QDs παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας μέθοδο χημικής εναπόθεσης. Διάφορα μεγέθη QDs CdSe μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας SEM.

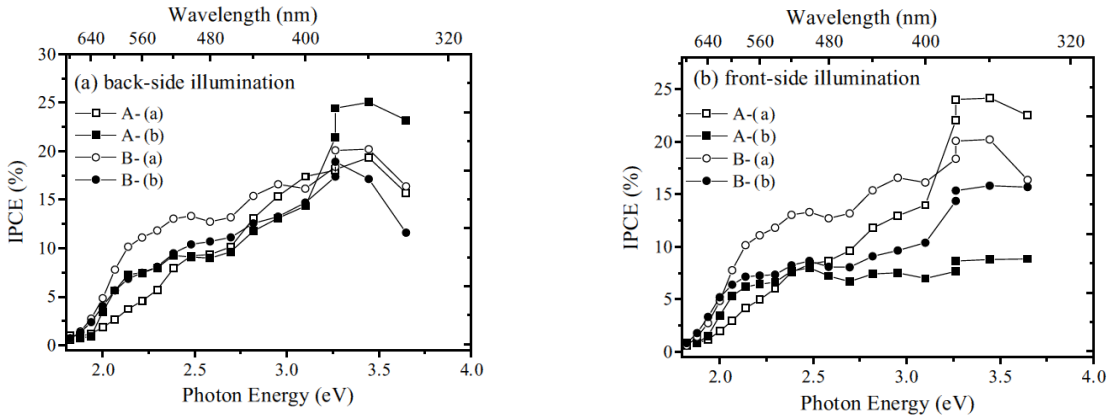
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων PA, PEC και IPCE φαίνονται στα παρακάτω γραφήματα (Σχηματα 3-5).



Σχήμα 3. Φωτοακουσικά φάσματα ηλεκτροδίων TiO_2 (A -(b), (15 nm με PEG500000)) με, ή χωρίς εναπόθεση CdSe QD για 19 h και το φάσμα του κονιάματος CdSe.



Σχήμα 4. Φάσματα φωτοηλεκτροχημικού ρεύματος των τεσσάρων ηλεκτροδίων TiO_2 με εναπόθεση CdSe QDs για 19 h. Οι μετρήσεις έγιναν με (a) φωτισμό από την πίσω πλευρά και (b) φωτισμό από την μπροστινή πλευρά.



Σχήμα 5. Απόδοση μετατροπής προσπίπτοντος φωτονίου σε ρεύμα, των τεσσάρων ηλεκτροδίων TiO_2 με εναπόθεση CdSe QDs για 19 h. Ο ηλεκτρολύτης ήταν διάλυμα 1 M KCl+ 0.1M Na_2S και οι μετρήσεις έγιναν με (a) φωτισμό από την πίσω πλευρά και (b) φωτισμό από την μπροστινή πλευρά.

Πίνακας 1. Συντελεστής διάχυσης ηλεκτρονίων των τεσσάρων υποστρωμάτων TiO_2.

Υπόστρωμα TiO_2	**D ($x10^{-5}$ cm^2/s)**
A-(a) (15 nm, PEG20000)	1.5
A-(b) (15 nm, PEG500000)	1.5
B-(a) (27 nm, PEG20000)	0.96
B-(b) (27 nm, PEG500000)	0.66

Η ορατή περιοχή του φάσματος PEC επηρεάζεται από τη μικροδομή και το συντελεστή ηλεκτρονιακής διάχυσης των ηλεκτροδίων TiO_2. Το ηλεκτρόδιο B-(a) (27 nm με PEG20000) επιδεικνύει τη μεγαλύτερη ένταση στην ορατή περιοχή των φασμάτων PEC και IPCE. Οι διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων για τα ηλεκτρόδια TiO_2 χωρίς CdSe μελετήθηκαν με μετρήσεις παροδικού φωτορεύματος. Ο συντελεστής ηλεκτρονιακής διάχυσης για τα τέσσερα ηλεκτρόδια κυμαίνεται μεταξύ 0.66×10^{-5} και 1.5×10^{-5} cm^2/s (Πίνακας 1). Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η ορατή περιοχή των φασμάτων PEC των νανοδομών ηλεκτροδίων CdSe-TiO_2 εξαρτάται από τη μικροδομή και την ηλεκτρονιακή διάχυση των ηλεκτροδίων.[4]

Τα ενισχυμένα ηλεκτρόδια TiO_2 είχαν διαφορετικά φάσματα PA και PEC αναλόγως με το μοριακό βάρος της PEG που σημαίνει ότι η ενίσχυση των νανοδομών του TiO_2 επηρεάζει τις φωτοακουστικές και φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των ηλεκτροδίων. Γι' αυτό το λόγο πολλοί ερευνητές εξέτασαν την ενίσχυση του TiO_2 με Zn και N.

2.1.1 Η ενίσχυση του TiO_2

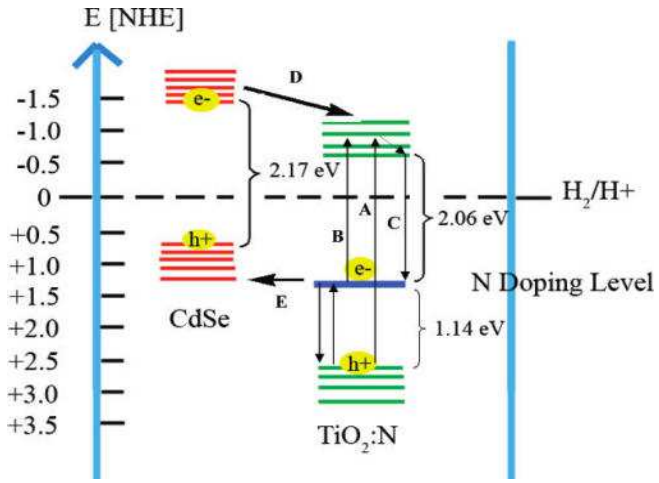
Το 2007 οι Tzarara Lopez-Luke et al. πειραματίστηκαν χρησιμοποιώντας διαφορετικούς συνδυασμούς ενισχυμένου TiO_2. Παρουσίασαν μια απλή μέθοδο ενίσχυσης νανοσωματιδίων TiO_2 με άζωτο όπως και ευαισθητοποίησής τους με CdSe QDs. Τα αποτελέσματα της έρευνας δείχνουν ουσιαστική αύξηση της φωτοαπόκρισης αλλά και βελτίωση της απόδοσης των φίλμ νανοσωματιδίων TiO_2, όταν ενισχύονται με άζωτο και QDs.
Χρησιμοποίησαν τέσσερα διαφορετικά δείγματα που παρασκευάστηκαν με μια μέθοδο sol-gel. Για τα TiO_2-1, TiO_2-2, TiO_2-3, και TiO_2-4, το ισοπροπιονούχο τιτάνιο προστέθηκε σε 250 μL απιονισμένου νερού και 5 mL αιθανόλης μέσα στο δοχείο αζώτου. Τα διαλύματα TiO_2-1 δεν περιείχαν νιτρικό οξύ, ενώ στα διαλύματα TiO_2-2 προστέθηκε νιτρικό οξύ σε σταγόνες μέχρι το διάλυμα να αποκτήσει τιμή pH 1.23. Τα διαλύματα TiO_2-3 είχαν παρόμοια σύσταση με τα TiO_2-2, αλλά προστέθηκαν υπό έντονη ανάδευση 0.05g HMT. Το διάλυμα TiO_2-4 είχε παρόμοια σύσταση με το $TiO_2$3, αλλά σε αυτό προστέθηκαν 0.90 g PEG (10,000 g/mol) υπό έντονη ανάδευση. Η οξύνιση (των TiO_2-2, TiO_2-3 και TiO_2-4) έγινε έξω από το δοχείο αζώτου πριν την προσθήκη του titanium isopropoxide μέσα στο δοχείο. Το διάλυμα αφέθηκε στο δοχείο για 3 μέρες υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C). Όλα τα φίλμ TiO_2 παρασκευάστηκαν με spin coating στις 2000 rpm για 60 s σε FTO (SnO_2/F) αγώγιμο υπόστρωμα σε συνθήκες περιβάλλοντος. Το πάχος των φιλμ υπολογίστηκε με βάση τη μάζα, την επιφάνεια και την πυκνότητά τους και επιβεβαιώθηκε με μικροσκόπιο AFM (πάχους 150 και 1100 nm). Τα φιλμ πυρακτώθηκαν με λέιζερ σε 550°C για1.5 h με ένα. Για την παρασκευή των διαλυμάτων TiO_2-1, TiO_2-2, TiO_2-3 και TiO_2-4 χρησιμοποιήθηκαν αντίστοιχα 500, 200, 100 και 50 mL του διαλύματος. Για τα παχύτερα TiO_2-1, TiO_2-2, TiO_2-3 και TiO_2-4 φιλμ χρησιμοποιήθηκαν αντίστοιχα 4000, 2000, 700 και 250 mL του διαλύματος. Το διάλυμα τοποθετήθηκε στην αγώγιμη γυάλινη επιφάνεια με εμβαδό 2.2 cm^2. Η εφαρμογή διαφορετικών όγκων ήταν απαραίτητη ώστε να επιτευχθεί παρόμοιο πάχος στα φιλμ, λόγω διαφορετικού ιξώδους των διαλυμάτων. Για κάθε δείγμα έγιναν δύο εφαρμογές, ένα λεπτό φιλμ, περίπου 150 nm και ένα παχύτερο φιλμ, περίπου 1100 nm. Για την ευαισθητοποίηση των φιλμ χρησιμοποιήθηκαν CdSe QDs, οι οποίες εναποτέθηκαν με μέσα σύζευξης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της μελέτης παρατίθενται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα παράγοντα πλήρωσης και απόδοσης μετατροπής ενέργειας ενός N-TiO_2 - TGA-CdSe ηλιακού κελιού σε ηλεκτρολύτη Na_2S. Η πηγή φωτός είναι 27 mW/cm^2(1/4 of AM1.5).

κελί	**I_{SC} (μA/cm^2)**	**Voc (V vs Ag/AgCl)**	**(JV)max (μA/cm^2V)**	**Παράγοντας πλήρωσης (FF%)**	**Απόδοση μετατροπής ενέργειας (η%)**
Λεπτό φίλμ					
TiO_2-1	19	0.5	9.5	14.1	4.96×10^{-3}
TiO_2-3	19	0.7	13.3	14.5	7.14×10^{-3}
TiO_2-4	19	0.74	14.1	11.3	5.88×10^{-3}
TiO_2-3 - TGA-CdSe	242	1	242	25.4	2.28×10^{-1}
Παχύ φίλμ					
TiO_2-1	25	0.5	12.5	24	1.1×10^{-2}
TiO_2-1 - TGA-CdSe	169	1.3	219.7	14.8	1.2×10^{-1}
TiO_2-2 - TGA-CdSe	400	1.2	480	41	7.29×10^{-1}
TiO_2-3 - TGA-CdSe	683	1.2	819	27.7	8.4×10^{-1}
TiO_2-4 - TGA-CdSe	390	0.62	241	10.37	9.25×10^{-2}

Όπως συνοψίζεται στον Πίνακα 2, τα λεπτά και τα πιο παχιά φιλμ τα οποία είναι ευαισθητοποιημένα με CdSe QDs εμφανίζουν βελτιωμένο φωτορεύμα και απόδοση μετατροπής ενέργειας υπό λευκό φως σε σύγκριση με τα φιλμ χωρίς CdSe QDs. Η μεγαλύτερη βελτίωση παρατηρήθηκε στην περίπτωση των φιλμ TiO_2 που είχαν ενισχυθεί με N και ευαισθητοποιηθεί με CdSe QDs. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι τα φιλμ TiO_2/N ευαισθητοποιημένα με QD εμφανίζουν μεγαλύτερη βελτίωση από το σύνολο των τιμών των φιλμ που είχαν απλά ενισχυθεί με N, ή ευαισθητοποιηθεί με QD, ειδικά στις μετρήσεις του φωτορεύματος. Μια εξήγηση γι' αυτό είναι ότι η ενίσχυση με N μεταβάλλει τις ιδιότητες της επιφάνειας του φιλμ TiO_2 με τέτοιο τρόπο, ώστε η αλληλεπίδραση TiO_2 και CdSe QDs γίνεται πιο ισχυρή και επιτρέπει πιο αποδοτική έγχυση ηλεκτρονίων. Δεδομένα XPS δείχνουν επίσης εντοπισμό του N στην επιφάνεια του φιλμ. Η πρόσδεση των εκτεθειμένων ιόντων Cd^{2+} και των ατόμων N στην επιφάνεια του TiO_2 μπορεί να αυξήσει την αλληλεπίδραση. Ακόμα, η πορώδης επιφάνεια του φιλμ TiO_2 μπορεί να επηρεάζεται από την ενίσχυση με N και επιδρά στον τρόπο με τον οποίο οι CdSe QDs εισέρχονται στους πόρους και προσροφόνται πάνω στην επιφάνεια TiO_2/N. Επίσης, ο μπρουκίτης αναμεμιγμένος με ρουτίλιο μπορεί να επηρεάσει την αλληλεπίδραση CdSe-TiO_2. Στα παχύτερα φίλμ των TiO_2-1 και TiO_2-2, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ενός στρώματος CdSe QD πάνω από την επιφάνεια του TiO_2. Αυτό υποδεικνύει ότι οι CdSe QDs δεν διασκορπίστηκαν πλήρως μέσα στους πόρους της επιφάνειας του φιλμ, αλλά εντοπίζονταν κυρίως πάνω στην επιφάνειά του.

Γι' αυτό το λόγο οι CdSe QDs εγχύουν ηλεκτρόνια κυρίως μέσα στην επιφάνεια του φιλμ TiO_2, όπου έρχονται σε επαφή με ένα λεπτό στρώμα των νανοσωματιδίων TiO_2. Αυτό μπορεί να εξηγήσει τις χαμηλές τιμές του ρεύματος βραχυκυκλώματος (Short-circuit, I_{SC}) και της απόδοση μετατροπής των φιλμ αυτών. Ωστόσο, η απόδοση μετατροπής του TiO_2-2 είναι υψηλότερη από του TiO_2-1, μάλλον λόγω των καταλοίπων N από το νιτρικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή του φιλμ. Σε σύγκριση με το παχύ φιλμ TiO_2-3-TGA-CdSe, το οποίο έχει την μεγαλύτερη απόδοση μετατροπής (η = 0.84%), το TiO_2- 4-TGA-CdSe (CdSe QD ευαισθητοποιημένα με HMT και PEG) έχει μικρότερη απόδοση μετατροπής. Αυτό οφείλεται μάλλον στην ασθενή αλληλεπίδραση CdSe QDs και νανοσωματιδίων TiO_2 που προκαλείται από τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες στην επιφάνεια TiO_2 από αδιάσπαστη PEG. Είναι σαφές ότι το IPCE ενισχύεται, όταν τα φιλμ ευαισθητοποιούνται με CdSe QDs (πίνακας 2), λόγω της ισχυρής τους απορρόφησης στο φάσμα ορατής ακτινοβολίας και της ενισχυμένης έγχυσης ηλεκτρονίων. Το υψηλότερο ποσοστό IPCE μετρήθηκε στα φιλμ TiO_2-3-TGA-CdSe (95% στα 300 nm), όπου υπήρχαν οι μεγαλύτερες φάσεις μπορυκίτη και ρουτιλίου. Το μικρότερο ποσοστό IPCE, το οποίο παρατηρήθηκε στα δείγματα TiO_2-1, μάλλον οφείλεται στην επιφάνεια του TiO_2, που στην περίπτωση αυτή ήταν λιγότερο πορώδης και στην ύπαρξη της φάσης του ανατάση. Η απόδοση του ηλιακού κελιού ήταν παρόμοια με προηγούμενες αναφορές. Σε αυτή την περίπτωση, το υψηλότερο IPCE είναι 6% στα 400 nm, ενώ παρατηρήθηκε μια υψηλότερη απόκριση (πάνω από 4%) στα 600 nm. Η πρώτη αύξηση στα 600 nm αποδίδεται στην απορρόφηση των QDs διαμέτρου 4.6 nm που χρησιμοποιήθηκαν για την ευαισθητοποίηση του φιλμ TiO_2-3-TGA-CdSe. Η επικάλυψη της πρώτης ζώνης εξιτονίων των CdSe QDs, σύμφωνα με τις μετρήσεις IPCE, επιβεβαιώνει την έγχυση ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2. Αυτό λοιπόν, επιβεβαιώνει τη σημασία του ρόλου των QDs, να απορροφούν φωτόνια και να αυξάνουν το παραγόμενο φωτορεύμα. Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν την ιδιαίτερη εξάρτηση της απόδοσης του ηλιακού κελιού από το πορώδες του φιλμ, την αλληλεπίδραση QD-TiO_2 και την ενίσχυσή του με πρόσμιξη N. Η εξέταση της δομής της ζώνης ηλεκτρονίων των CdSe QDs και του TiO_2/N μπορεί να βοηθήσει στην καλύτερη κατανόηση της αυξημένης απόδοσης των λεπτών φίλμ TiO_2/N που είναι ευαισθητοποιημένα με CdSe.



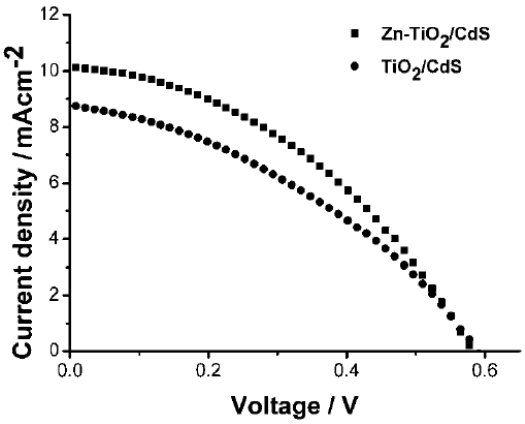
Σχήμα 6. Σχηματική απεικόνιση της δομής των ηλεκτρονιακών ζωνών των CdSe διαμέτρου 3.5 nm με ηλεκτρονιακό χάσμα 2.17eV και νανοκρυσταλλικό TiO_2/N με χάσμα ζώνης 3.2 eV, και συσχέτισή τους με το TiO_2 και της ενισχυμένη του μορφή με N, περίπου 1.14 eV πάνω από τη ζώνη σθένους, όπως αναφέρεται από τους Asahi et al. (σημειώνεται με αστερίσκο). Παρουσιάζονται οι «δρόμοι» δημιουργίας, χαλάρωσης και ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων και οπών συμπεριλαμβανομένων (A) της φωτοδιέγερση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους (VB) προς την ζώνη αγωγιμότητας (CB) του TiO_2, (B) της μετάπτωσης ή της φωτοδιέγερσης ενός ηλεκτρονίου από την ενεργειακή στάθμη N στην ΚΤ του TiO2, (Γ) του ανασυνδυασμού ενός ηλεκτρονίου στην CB του TiO_2 με μια οπή στο ενεργειακό επίπεδο N, (D) τη μεταφορά ηλεκτρονίων ή την έγχυση από την CB μιας CdSe QD στην CB του TiO_2, και (E)της μεταφοράς οπής από την VB του CdSe QD στο το επίπεδο ενέργειας του N. Σημειώνεται ότι μερικές από τις διαδικασίες δε μπορούν να συμβούν ταυτόχρονα. Επίσης μερικές από αυτές είναι ανταγωνιστικές μεταξύ τους.

Το Σχήμα 6 δείχνει διαφορετικά «μονοπάτια» χαλάρωσης και ανασυνδιασμού ηλεκτρονίων και οπών και τη δομή των ζωνών των CdSe QDs με ενεργειακό χάσμα 2.17 eV (διαμέτρου 3.5 nm) και ενισχυμένο με N TiO_2 με ενεργειακό χάσμα 3.2 eV με pH=7. Τα διαγράμματα ζώνης των CdSe και TiO_2/N φαίνονται σε συσχέτιση με το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE). Οι CdSe QDs διαμέτρου 3.5 nm έχουν ζώνη σθένους περίπου ≈ +0.7 V και ζώνη αγωγιμότητας περίπου -1.4 V, σύμφωνα με προηγούμενες αναφορές. Το TiO_2/N έχει τιμές για τη ζώνη σθένους περίπου ≈ +2.6 V και αγωγιμότητας περίπου στα -0.6 V, σύμφωνα με τη μελέτη των Sakthivel and Kisch. Η ενίσχυση με N εισάγει μια κατάσταση στα 1.14 eV πάνω από τη ζώνη σθένους και 2.06 eV (600 nm εκκίνηση απορρόφησης) κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2. Διάφορες ερευνητικές ομάδες επίσης ανέφεραν απορρόφηση στα 600 nm μέσω φασματοσκοπίας ανάκλασης. Η ενσωμάτωση του αζώτου στο νανοκρυσταλλικό TiO_2 δημιουργεί μια περιοχή-δέκτη ηλεκτρονίων μέσα στο ενεργειακό χάσμα του TiO_2 και μπορεί να χαρακτηριστεί σαν ενίσχυση p-type. Αυτή η ενεργειακή κατάσταση δρα σαν δέκτης ηλεκτρονίων μέσα στο ενεργειακό χάσμα του TiO_2. Ακόμα, είναι σημαντικό να θεωρηθεί η n-type συμπεριφορά του TiO_2 σαν αποτέλεσμα των κενών θέσεων οξυγόνου (oxygen vacancies) που υπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα, οι οποίες δρουν σαν περιοχές-δότες ηλεκτρονίων και αυξάνουν αποδοτικά το επίπεδο Fermi (E_F) σε πιο αρνητικά δυναμικά (versus NHE).

Το ενεργειακό χάσμα της ενισχυμένης με N κατάστασης αποκτά μια ζώνη, όπως αποδεικνύεται από την ασθενή απορρόφηση στα 600 nm (2.06 eV) και εξηγείται στη μελέτη των Asahi et al. ως μία μετάβαση N $2_{p\Pi}$ προς Ti d_{xy}. Λόγω της σχετικά ασθενούς απορρόφησης της μετάβασης ηλεκτρονίων N $2_{p\Pi}$ προς Ti d_{xy} σε σύγκριση με την μετάβαση λόγω του κβαντικού περιορισμού των CdSe ($1S_h$ $1S_e$), αναμένεται ότι για τα ευαισθητοποιημένα με CdSe QD φίλμ TiO_2/N, η τιμή της οπτικής απορρόφησης ευθύνεται κυρίως στις CdSe QDs. Για την καλύτερη κατανόηση της μεταφοράς φορτίου και της κινητικής του ανασυνδυασμού, θα πρέπει να αγνοηθεί η ασθενής απορρόφηση λόγω της ενίσχυσης με N για τα ευαισθητοποιημένα με QDs φίλμ TiO_2/N. Στην περίπτωση αυτή η φωτοδιέγερση των CdSe QD δημιουργεί μια οπή στην ζώνη σθένους και ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας. Το ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας των CdSe QD εγχύεται στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 (αριστερά προς δεξιά, μαύρο βέλος (D)) και η μεταφορά της οπής στη ζώνη σθένους του CdSe μπορεί να υποκινηθεί από την κατάσταση δέσμευσης ηλεκτρονίου N (δεξιά προς αριστερά, μαύρο βέλος (E)). Το ενεργειακό επίπεδο της κατάστασης N είναι κοντά στο μέγιστο της ζώνης σθένους του CdSe και αυτό βοηθά στην διαδικασία μεταφοράς οπής (ή ηλεκτρονίου). Αυτό συμβαίνει μόνο στην περίπτωση που το φιλμ είναι ενισχυμένο με N και ευαισθητοποιημένο με CdSe QD και φαίνεται ότι η υποκινούμενη από το N μεταφορά οπής μπορεί να έχει κύριο ρόλο στην ενισχυμένη φωτοηλεκτρική απόκριση του φιλμ αυτού σε σύγκριση με τα φιλμ TiO_2 που είναι ενισχυμένα μόνο με N, ή ευαισθητοποιημένα μόνο με QD. Αυτό είναι πιθανόν, ειδικά αν θεωρηθεί ότι η μεταφορά οπών είναι πολλές φορές περιοριστικό βήμα για την ολική μεταφορά φορτίου στα φιλμ νανοσωματιδίων. Είναι σαφές ότι η ενίσχυση με N δημιουργεί επιπλέον μονοπάτια για τους φορείς φορτίων και αυτό μπορεί να είναι ευεργετικό για την ολική μεταφορά φορτίου και συνεπώς την απόδοση του κελιού. Εφόσον το σύστημα βελτιστοποιηθεί με αύξηση του επιπέδου της ενίσχυσης (τώρα είναι 0.6-0.8%; βλέπε Πίνακα 2) και τη διαχείρηση των παραγόντων επικάλυψης του CdSe, τότε μπορεί να ενισχυθεί περεταίρω η πυκνότητα φωτορεύματος και η απόδοση πάνω από το παρατηρούμενο (0.84%).[8]

Το 2010 οι Guang Zhu et al., πειραματίστηκαν με την ενίσχυση του TiO_2 με Zn. Έφτιαξαν ευαισθητοποιημένα ηλιακά κελιά με κβαντικές τελείες βασισμένα σε φωτοάνοδο φίλμ TiO_2 ενισχυμένου με Zn (Zn-TiO_2) και ηλεκτρολύτες πολυσουλφιδίου. Για την προετοιμασία της φωτοανόδου, τα νανοσωματίδια Zn-TiO_2 παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο screen printing πάνω σε μια γυάλινη επιφάνεια οξειδίου του κασσιτέρου ενισχυμένη με φθόριο. Τα νανοσωματίδια TiO_2 παράχθηκαν χρησιμοποιώντας τις εμπορικά διαθέσιμες πάστες TiO_2 P25 (Degussa) μέσω μιας υδροθερμικής μεθόδου. Η εναπόθεση κβαντικών τελειών CdS στα φίλμ Zn-TiO_2 και μερικά από τα φίλμ TiO_2 έγινε με την τεχνική SILAR. Τα QDSSCs παρασκευάστηκαν σε μια δομή «σάντουιτς» με φίλμ TiO_2, ή Zn-TiO_2 ως φωτοάνοδο και ένα λεπτό γυαλί FTO επικαλυμμένο με χρυσό (Au-sputtered) ως κάθοδο. Σαν (συν-)διαλύτης του πολυσουλφιδικού ηλεκτρολύτη χρησιμοποιήθηκε διάλυμα νερού/μεθανόλης (3:7 κατ' όγκο).

Το διάλυμα του ηλεκτρολύτη περιείχε 0.5 M Na_2S, 2 M S και 0.2 M KCl. Η ενεργή επιφάνεια του κελιού ήταν 0.25 cm^2.Μελετήθηκαν η δομή, η μορφολογία, η αντίσταση του φίλμ Zn-TiO_2/CdS και η φωτοβολταϊκή απόδοση του κελιού Zn-TiO_2/CdS.

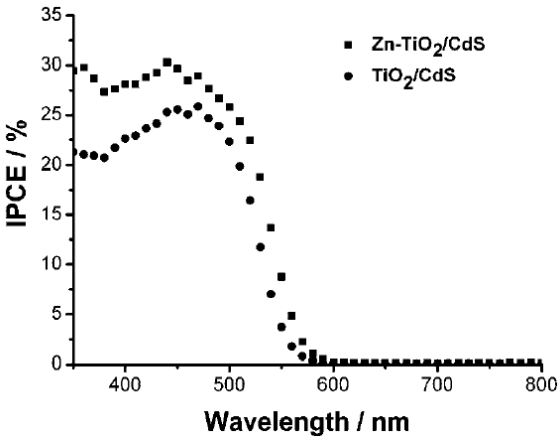


Σχ.7 Καμπύλες I–V των κελιών TiO_2/CdS και Zn-TiO_2/CdS.

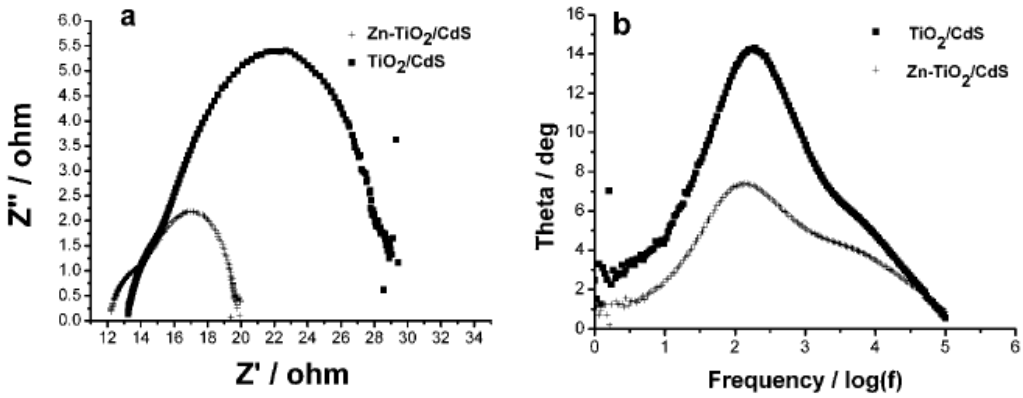
Πίνακας 3. Φωτοβολταϊκές παράμετροι των κελιών TiO_2/CdS και Zn-TiO_2/CdS.

Ηλεκτρόδιο	η(%)	FF	V_{OC}/V	I_{SC} mA/cm^2
Zn-TiO_2/CdS	2.38	0.41	0.58	10
TiO_2/CdS	1.92	0.37	0.58	8.7

Στο Σχήμα 7 απεικονίζονται οι καμπύλες I–V των κελιών TiO_2 /CdS and Zn-TiO_2 /CdS. Η τάση ανοιχτού κυκλώματος, (V_{oc}), το ρεύμα βραχυκύκλωσης (I_{sc}), ο παράγοντας πλήρωσης (FF) και η απόδοση (η) των κελιών με ηλεκτρόδια τα TiO_2/CdS και Zn-TiO_2/CdS φαίνονται στον Πίνακα 3. Παρατηρείται ότι το I_{sc} και η η έχουν ενισχυθεί σημαντικά από 8.7 mA /cm^2 και 1.92% για τα κελιά TiO_2/CdS σε 10 mA /cm^2 και 2.38% για τα κελιά Zn-TiO_2/CdS, ενώ ο FF δείχνει μικρότερη αύξηση. Σύμφωνα με τους Wang et al., το I_{sc} και το η αυξάνονται τόσο, λόγω του της αυξημένης ελαστικοποίησης ζώνης που είναι αποτέλεσμα του το αυξημένου ηλεκτρονιακού επιπέδου Fermi, το οποίο οδηγεί στη αύξηση της απόδοσης των κελιών, δηλαδή της ικανότητάς τους να μετατρέπουν την ενέργεια του φωτός σε ηλεκτρική, και βελτιώνει την απόδοση συλλογής φορτίου.



Σχ.8 Φάσματα IPCE των κελιών TiO_2/CdS και Zn-TiO_2/CdS.



Σχ.9 (a) Καμπύλες Nyquist και (b) Καμπύλες Bode phase των κελιών TiO_2/CdS and Zn-TiO_2/CdS.

Το IPCE ορίζεται ως ο αριθμός των φωτοπαραχθέντων φορέων φορτίου που συνεισφέρουν στο ρεύμα ανά προσπίπτον φωτόνιο. Στο Σχήμα 8 συγκρίνονται τα φάσματα IPCE των κελιών TiO_2/CdS και Zn-TiO_2/CdS. Το κελί The Zn-TiO_2 /CdS έχει μέγιστη τιμή IPCE 30% στα 440 nm, ενώ για το κελί TiO_2/CdS το μέγιστο είναι μόνο 25%. Η ενίσχυση του φιλμ TiO_2 με Zn συνεισφέρει στην σημαντική αύξηση της τάξης του ≈10% στα 440 nm στο φάσμα IPCE. Τα φάσματα εμπέδησης των κελιών TiO_2/CdS και Zn-TiO_2/CdS μελετήθηκαν με τη φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS) υπό φωτισμό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9(a). Δύο ημικύκλια, ένα σε χαμηλή συχνότητα και ένα σε υψηλή, παρατηρήθηκαν στα φάσματα του EIS στα διαγράμματα Nyquist. Το μικρότερο ημικύκλιο στην υψηλή συχνότητα αντιστοιχεί στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου (R_{ct}) στην διεπαφή του ηλεκτρολύτη με το αντίθετο ηλεκτρόδιο Au.

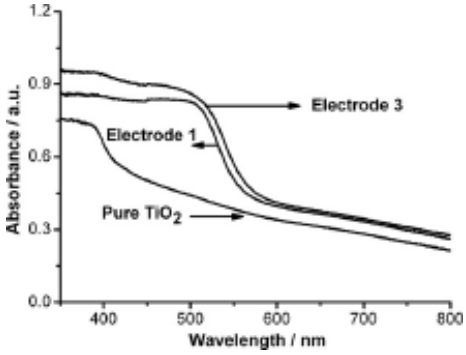
Ένα μεγαλύτερο τόξο παρουσιάζεται σε χαμηλότερη συχνότητα και σ' αυτό συνεισφέρει η αντίσταση μεταφοράς ηλεκτρονίων (R_w) στο νανοκρυσταλλικό TiO_2. Οι προσαρμοσμένες τιμές των R_{ct} και R_w των κελιών TiO_2/CdS και Zn-TiO_2/CdS φαίνονται στον Πίνακα 4. Η R_w του κελιού Zn-TiO_2/CdS είναι περίπου 7.5 U, πολύ μικρότερη από του TiO_2/CdS (15.2 U), το οποίο υποδεικνύει υψηλότερη έγχυση ηλεκτρονίων. Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαιώνει ότι η ενίσχυση με Zn βελτιώνει την μεταφορά ηλεκτρονίων στο φιλμ TiO_2. Οι κορυφές της συχνότητας μπορούν να φανούν στα διαγράμματα φάσης Bode των κελιών στο Σχήμα 9(b). Σύμφωνα με το μοντέλο EIS των Kern et al., η διάρκεια ζωής των ηλεκτρονίων που έχουν εγχυθεί στα φιλμ TiO_2 μπορεί να υπολογιστεί από τις θέσεις της κορυφής της χαμηλής συχνότητας στο Σχήμα 9(b) μέσω της σχέσης: $\tau_e = 1/(2pf_{max})$, όπου f_{max} είναι η συχνότητα στο μέγιστο του τόξου της χαμηλής συχνότητας.

Πίνακας 4 Κινητικές παράμετροι της αντίδρασης ανασυνδυασμού των κελιών TiO_2/CdS και Zn-TiO_2/CdS.

Electrode	R_{CT}/Ω	R_W/Ω	τ_e/ms
Zn-TiO_2/CdS	5.3	7.5	1.1
TiO_2/CdS	8.1	15.2	0.83

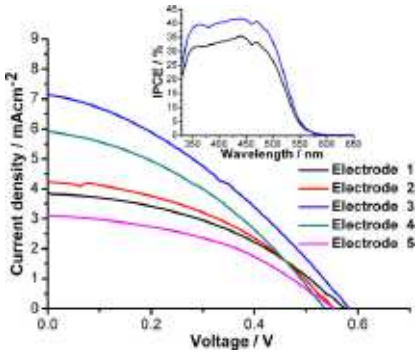
Στον Πίνακα 4 φαίνεται ότι το κελί Zn-TiO_2/CdS παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή τ_e, το οποίο αποδίδεται στην υψηλότερη κινητικότητα των ηλεκτρονίων, η οποία ευνοεί την μεταφορά ηλεκτρονίων σε μεγαλύτερη απόσταση με μικρότερη παγίδευση φορτίου. Αυτή η υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων στο φιλμ Zn-TiO_2 παρατηρείται λόγω της αυξημένης ελαστικοποίησης ζώνης προερχόμενης από το αυξημένο ηλεκτρονιακό επίπεδο Fermi μέσω της ενίσχυσης με Zn. Η χαμηλή αντίσταση μεταφοράς ηλεκτρονίων και η μεγάλη διάρκεια ζωής των ηλεκτρονίων μπορεί να ευνοήσει την μεταφορά ηλεκτρονίων σε μεγαλύτερη απόσταση με μικρότερη παρεμπόδιση της διάχυσή τους ως ένα βαθμό, και αυτό οδηγεί σε ελάττωση του ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων και στην σύλληψη πιο αποδοτικών ηλεκτρονίων. Γι' αυτό το λόγο, το κελί Zn-TiO_2/CdS εμφανίζει καλύτερη απόδοση σε σύγκριση με το TiO_2/CdS. Το σημαντικότερο αποτέλεσμα της μελέτης αυτής είναι ότι ενισχύοντας το TiO_2 με Zn βελτιώνεται η απόδοσή του κατά 24%.[9]

Παράλληλα με την παραπάνω έρευνα, οι Guang Zhu et al. πειραματίστηκαν πάνω στην ενίσχυση του TiO_2 με γραφένιο χρησιμοποιώντας παρόμοια υλικά και τεχνικές. Μια συγκεκριμένη ποσότητα γραφενίου αναμίχθηκε με τα νανοσωματίδια TiO_2 (P25, Degussa) με σκοπό τη δημιουργία του σύνθετου graphene–TiO_2. Το ηλεκτρόδιο από φιλμ graphene–TiO_2 παρασκευάστηκε με screen printing της πάστας graphene–TiO_2 πάνω σε γυαλί FTO, το οποίο κατόπιν στερεοποιήθηκε μέσω πύρωσής του στους 500^oC για 30 min. Σε αυτή τη μελέτη, αμιγές φιλμ TiO_2 και φιλμ TiO_2 που περιείχε 0.4, 0.8, 1.6 και 3.2 wt.% γραφένιο ονομάστηκαν ηλεκτρόδια 1, 2, 3, 4 και 5 αντίστοιχα. Τα συγκριτικά αποτελέσματα της μελέτης φαίνονται στις παρακάτω εικόνες (Σχήμα 10,11 και 12).



Σχ.10 UV–vis φάσμα απορρόφησης του σκέτου φιλμ TiO_2 και των ηλεκτροδίων 1 και 3 που είναι ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες CdS .

Στο Σχήμα 10 φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης UV/vis (Hitachi U-3900 spectrophotometer) των αμιγών φιλμ TiO_2 και των ευαισθητοποιημένων με CdS ηλεκτροδίων 1 και 3. Για τα ευαισθητοποιημένα με CdS φίλμ TiO_2 (ηλεκτρόδια 1 και 3), υπάρχει μια εμφανής κορυφή απορρόφησης κοντά στα 500 nm, η οποία δεν υπάρχει στα αμιγή ηλεκτρόδια. Η κορυφή αυτή αποδίδεται στη συμμετοχή των CdS QDs. Το ενεργειακό χάσμα των CdS QDs που αντιστοιχεί με την κορυφή απορρόφησης είναι περίπου 2.38 eV. Επιπροσθέτως, είναι εμφανές ότι η απορρόφηση του ευαισθητοποιημένου με CdS ηλεκτροδίου 3 είναι υψηλότερη από του ευαισθητοποιημένου με CdS ηλεκτροδίου 1 και αυτό υποδεικνύει ότι στο ηλεκτρόδιο 3 με την ενσωμάτωση του γραφενίου υπάρχει μεγαλύτερη εναπόθεση CdS. Αυτή η αύξηση της ποσότητας των CdS είναι αποτέλεσμα της αύξησης της ειδικής επιφάνειας όταν το γραφένιο εισάγεται στο φίλμ TiO_2.

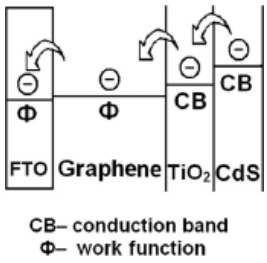


Σχ.11 Καμπύλες I–V των CdS QDSSCs με διαφορετικά ηλεκτρόδια. Το περιεχόμενο διάγραμμα απεικονίζει τις καμπύλες IPCE των CdS QDSSCs με τα ηλεκτρόδια 1 και 3.

Στο Σχήμα 11 φαίνονται οι καμπύλες I–V των CdS QDSSCs στα ηλεκτρόδια 1–5 που έχουν μετρηθεί με το σύστημα εξομοίωσης ηλίου Newport (AM 1.5G, 100 mW cm^2). Οι τιμές των V_{oc}, I_{sc}, FF και η των κελιών περιέχονται στον Πίνακα 3. Παρατηρείται αξιοσημείωτη αύξηση των I_{sc} και η από 3.8 mA/cm^2 και 0.92% για το ηλεκτρόδιο 1 σε 4.2 mA/cm^2 και 1.44% για το ηλεκτρόδιο 2 αντίστοιχα. Ωστόσο, τα I_{sc} και η μειώνονται καθώς αυξάνεται περεταίρω στο φιλμ TiO_2. Οι καμπύλες IPCE για τα CdS QDSSCs με τα ηλεκτρόδια 1-5, που μετρήθηκαν από ένα σύστημα προσομοίωσης ήλιου, παρουσίασαν παρόμοια τάση με τις καμπύλες I-V. Με την αύξηση της ποσότητας του γραφένιου στο φιλμ TiO_2, αυξήθηκαν και οι τιμές του IPCE. Το κελί με το ηλεκτρόδιο 3 έχει μέγιστο IPCE 42% στα 440 nm, ενώ με το ηλεκτρόδιο 1, η κορυφή μόλις αγγίζει το 36%, όπως φαίνεται στο περιεχόμενο διάγραμμα του Σχήματος 11. Παρόμοια, το IPCE μειώνεται με προσθήκη γραφενίου στο φιλμ TiO_2 πάνω από 0.8% κ.β. Επομένως η προσθήκη γραφενίου στο φίλμ TiO_2 έχει σημαντικό ρόλο στη μεταβολή της απόδοσης του CdS QDSSC. Από την άλλη η απόδοση του κελιού συσχετίζεται με τη δομή του ενεργειακού επιπέδου στην άνοδο. Η ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 είναι 4.2 eV. Η λειτουργία έργου του γραφενίου είναι στα 4.4 eV, τιμή πολύ κοντά στην λειτουργία έργου του FTO.

Πίνακας 5 Φωτοβολταικές παράμετροι των CdS QDSSCs με διαφορετικά ηλεκτρόδια.

Electrode	Graphene load/wt.%	η(%)	FF	V_{OC}/V	I_{SC}/mA cm^2
1	0	0.92	0.42	0.58	3.8
2	0.4	0.99	0.42	0.55	4.2
3	0.8	1.44	0.35	0.58	7.1
4	1.6	1.2	0.38	0.54	5.9
5	3.2	0.74	0.43	0.55	3.1



Σχ.12 Σχηματικό διάγραμμα των επιπέδων ενέργειας των FTO, γραφενίου, TiO_2 και CdS.

Στο Σχήμα 12 παρουσιάζονται βηματικά τα ενεργειακά επίπεδα των FTO, γραφενίου, TiO_2 και CdS. Αυτά τα ενεργειακά επίπεδα ευνοούν την μεταφορά των ηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας της τιτανίας στο γυαλί FTO μέσω της γεφύρωσης του γραφενίου. Όσο για το κελί με άνοδο καθαρού TiO_2, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μέσα στα νανοσωματίδια TiO_2 που μεταφέρονται από τα CdS QDs είτε ταξιδεύουν προς τα ηλεκτρόδια συλλογής, είτε μεταφέρονται πίσω στα QDs για ανασυνδιασμό φορτίου, είτε στον ηλεκτρολύτη για αντίδραση οπισθομεταφοράς. Με την παρουσία του γραφενίου, ως μέσο μεταφοράς ηλεκτρονίων στο φίλμ TiO_2, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια προσλαμβάνονται από τα νανοφύλλα γραφενίου και φιλτράρονται έως το FTO ηλεκτρόδιο συλλογής, το οποίο μειώνει τον ανασυνδιασμό φορτίου και την αντίδραση οπισθομεταφοράς και επομένως ενισχύει το φωτορεύμα. Επιπρόσθετα, αν και ενσωματώνεται ένα μικρό μέρος του γραφενίου στην άνοδο, μπορεί να αυξήσει το φωτορεύμα στα QDSSCs λόγω μεταβλητού ενεργειακού χάσματος και της μεγάλης οπτικής απορρόφησης. Ωστόσο, η συνεισφορά αυτή είναι αμελητέα σε σχέση με τη παραγωγή φωτορεύματος από την άνοδο CdS TiO_2. Όταν η πρόσμιξη του γραφενίου αυξάνεται, η απόδοση μειώνεται. Η μείωση αυτή οφείλεται στους παρακάτω λόγους:

1) Πριν το φως φτάσει στο στρώμα QD μέσω του στρώματος τιτανίας, το γραφένιο απορροφά μέρος του ορατού φωτός και επομένως υπάρχει ανταγωνισμός στην πρόσληψη φωτός μεταξύ QDs και γραφενίου, όταν το γραφένιο βρίσκεται σε αυξημένη σε ποσότητα.
2) Η εναπόθεση των QDs στην επιφάνεια του TiO_2 μειώνεται όταν το TiO_2 περιβάλλεται από περισσότερο γραφένιο.
3) Η υπερβολική ποσότητα γραφενίου μπορεί να λειτουργήσει ως ένα είδος κέντρου ανασυνδιασμού αντί να παρέχει διάδρομο στα ηλεκτρόνια.

Όλα τα παραπάνω οδηγούν σε μείωση της ολικής απόδοσης

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η απόδοση του CdS QDSSCs ενισχύεται με την αύξηση του γραφενίου στο φιλμ TiO_2 και ανέρχεται έως το 1.44%, όταν περιεκτικότητα σε γραφένιο φτάνει στα 0.8 κ.β.%. Η βελτίωση της απόδοσης κατά μέγιστο 56%, σε σύγκριση με εκείνη του κελιού με ηλεκτρόδιο που περιέχει μόνο TiO_2, αποδίδεται στην αυξημένη προσρόφηση CdS, στη μείωση του ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων και οπισθομεταφοράς της αντιδράσεως, καθώς και στην ενίσχυση της μεταφοράς ηλεκτρονίων με την εισαγωγή του γραφενίου. [10]

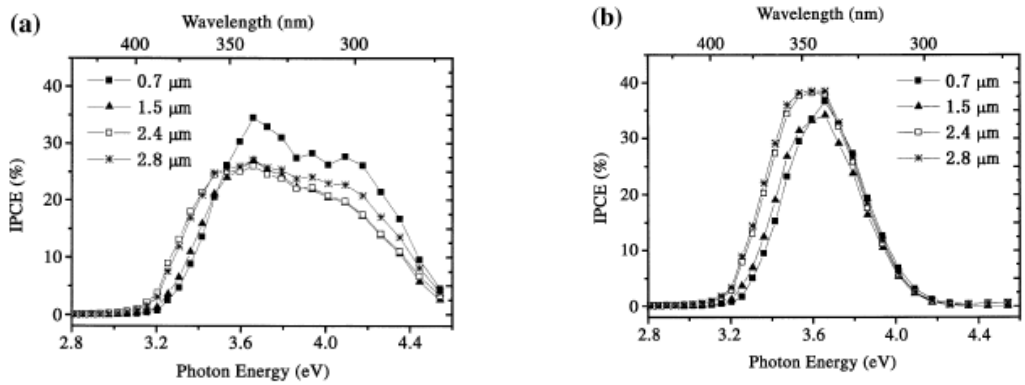
2.1.2 Η δομή και η μορφολογία του TiO_2

Οι φώτο-φυσική και χημεία του διοξειδίου του τιτανίου είναι θέματα που απασχολούν τη βιβλιογραφία κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες έτσι ώστε να βελτιωθούν και να ενισχυθούν οι λειτουργικές ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου. Μια πιο πρόσφατη προσέγγιση έχει γίνει στη σύνθεση του ημι- μονοδιάστατου οξειδίου του τιτανίου σε μορφή νανοσωλήνων, νανοσυρμάτων, και νανοζωνών ή ακόμα και άδειων νανοσφαιρών. Ο περιορισμός της διάστασης σε συνδυασμό με τα νέα σχήματα αναδεικνύουν ενδιαφέρουσες φυσικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του οξειδίου του τιτανίου. Παρά το γεγονός ότι το ενεργειακό χάσμα αυτών των μονο-κρυσταλλικών νανοδομών τιτάνιας έχει μικρή μεταβολή σε σχέση με το σκέτο TiO_2, παρατηρείται αύξηση της φωτοδραστικότητας, λόγω της καλύτερης μεταφοράς φορτίου στους κρυσταλλίτες, υψηλότερη περιεκτικότητα σε ελαττώματα στην επιφάνεια (υψηλότερη παγίδευση ηλεκτρονίων) και τέλος, εγγενώς υψηλή αναλογία διαστάσεων , όπως μια μεγάλη περιοχή επιφάνειας. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι το μέγεθος και το σχήμα των νανοκρυσταλλικών ημιαγωγών είναι σημαντικοί παράγοντες επειδή επηρεάζουν τη φύση του δεσμού και την πυκνότητα των ευαισθητοποιημένων μορίων ή ενώσεων. Η πυκνότητα έχει σημαντική επίδραση στη διαδικασία μεταφοράς φορτίου από τον ευαισθητοποιητή στον ημιαγωγό. Η γεωμετρία της επιφάνειας που έχουν οι νανοδομένες αυτές μορφές τιτανίας τις καθιστά άριστες υποψήφιες για να διερευνηθούν οι παραπάνω παράγοντες. [14]

Τα μεσοπορώδη φιλμ, οι νανοράβδοι, τα νανοσύρματα και οι νανοσωλήνες είναι οι πιο κοινές νανοδομές για την εναπόθεση QD, αφού με τις δομές αυτές παρέχεται μεγάλη μικροσκοπική επιφάνεια. Τα μεσοπορώδη φιλμ αποτελούνται τυπικά από κρυστάλλους με διάμετρο δεκάδων νανομέτρων τα οποία συντήκονται ή πιέζονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν ένα συνεχές δίκτυο. Τα μεσοπορώδη φιλμ TiO_2 παρασκευάζονται από πάστα με τη μέθοδο screen printing και από το διάλυμα με ηλεκτροφορητική εναπόθεση ή με τη μέθοδο doctor blade. Τα μεγάλα σωματίδια με διαμέτρους από αρκετές δεκάδες έως εκατοντάδες νανόμετρα εισάγονται είτε απευθείας εντός του μεσοπορώδους φιλμ είτε ως ένα ξεχωριστό στρώμα, για να ενισχυθεί το μήκος της οπτικής διαδρομής με τη σκέδαση του φωτός. Οι νανοράβδοι και τα νανοσύρματα έχουν συνήθως υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, λόγω της μονο κρυσταλλικής φύσης της ράβδου/σύρματος, ενώ η μικροσκοπική επιφάνεια τους είναι μικρότερη από εκείνη των μεσοπορωδών φιλμ. Οι νανοράβδοι και τα σύρματα μπορούν να αυξήσουν το μέγεθός τους με μεθόδους χαμηλής θερμοκρασίας ($<100^{o}C$) όπως η χημική ή η ηλεκτροχημική εναπόθεση, ενώ σε ενδιάμεση θερμοκρασία (~ 500°C) γίνεται σύνθεση νανοράβδων με πυρόλυση ψεκασμού. Η ανάπτυξη με VLS με συνήθως απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες (900°C) και ως εκ τούτου δεν είναι κατάλληλη για γυάλινα υποστρώματα καλυμμένα με TCO.

Πολύ καλά διατεταγμένοι νανοσωλήνες TiO_2 έχουν παραχθεί με ανοδική οξείδωση του τιτανίου και χρησιμοποιούνται ως υψηλού εμβαδού επιφάνειας και μεγάλου ενεργειακού χάσματος νανοδομές για τα ηλιακά κελιά. Επίσης προτάθηκαν οι νανοδομές που αποτελούνται από νανοκρυστάλλους από αγώγιμο οξείδιο του ινδίου του κασσιτέρου (ITO), που είναι επικαλυμμένες με ένα λεπτό στρώμα TiO_2 επειδή παρέχουν βελτιωμένη μεταφορά ηλεκτρονίων. Έχουν συντεθεί ακόμη εναλλακτικές μορφολογίες όπως νανοκυρήθρες, φύλλα, έλικες και οι στύλοι. Ωστόσο, οι περισσότερες από αυτές τις δομές δεν παρέχουν κάποιο πρωτοποριακό πλεονέκτημα σε σχέση με τη νανοράβδο/σύρμα. Συνοπτικά, ένας αριθμός μεθόδων χαμηλού κόστους είναι διαθέσιμος για την παραγωγή νανοδομών με μεγάλη έκταση μικροσκοπικής επιφάνειας για την εναπόθεση λεπτών υλικών απορρόφησης. [13]

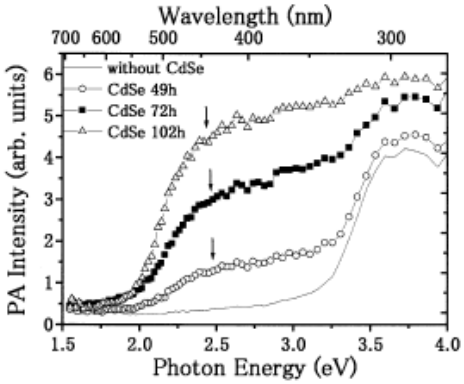
Το 2005, οι Qing Shen et al. διερεύνησαν την αποτελεσματικότητα των **νανοσωλήνων και νανοσυρμάτων** TiO_2 και τα συνέκριναν σε φωτοβολταϊκά κελιά. Οι νανοσωλήνες και τα νανοσύρματα γέλης TiO_2 συντέθηκαν χρησιμοποιώντας μόρια επιφανειοδραστικής υδροχλωρικής λαυρυλαμίνης (LAHC) και ορθοτιτανικού τετραϊσοπροπυλεστέρα (TIPT), τροποποιημένα με ακετυλακετόνη (ACA). Τα πάχη των μεμβρανών TiO_2 μετρήθηκαν 0.7, 1.5, 2.4, και 2.8 μm, με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης υψηλής ανάλυσης (SEM) (Model S-3500N, Hitachi). Οι κβαντικές τελείες CdSe παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας την τεχνική εναπόθεσης χημικού διαλύματος.



Σχ.13 Φάσματα IPCE των ηλεκτροδίων TiO_2 με διαφορετικά πάχη με φωτισμό στην (a) εμπρόσθια πλευρά και (b) οπίσθια πλευρά.

Στο Σχήμα 13 παρουσιάζονται τα φάσματα IPCE των ηλεκτροδίων TiO_2 με τέσσερα διαφορετικά πάχη, όπως μετρώνται με φωτισμό από (a) την μπροστινή πλευρά και (b) την οπίσθια πλευρά. Η ένταση του IPCE αυξάνει καθώς η αυξάνεται ενέργεια των φωτονίων από τα 3.2 eV με κορυφές σε ενέργεια φωτονίου περίπου 3.6 eV. Για ενέργειες φωτονίων πάνω από 3.6 eV, ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης είναι πολύ υψηλός και έτσι το βάθος διείσδυσης ήταν μικρότερο. Παρατηρήθηκαν επίσης κορυφές περίθλασης στις 2θ = 25.5, 42.4, και 50.0^{o}, που αντιστοιχούν στις (111), (220), και (311) ανακλάσεις, αντίστοιχα, του κυβικού σεληνιούχου καδμίου.

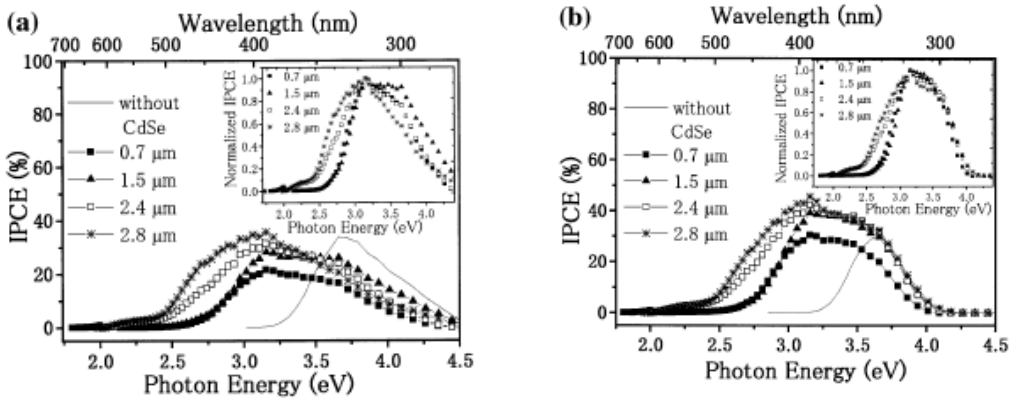
Οι κορυφές ήταν, στην πραγματικότητα, πολύ ευρείες, υποδεικνύωντας ότι οι διαστάσεις των QDs CdSe ήταν πολύ μικρές. Το μέσο μέγεθος των QDs CdSe εκτιμήθηκε στα 6nm (για χρόνο εναπόθεσης 72 h) από το πλήρες εύρος στο μέγιστο ήμισυ των κορυφών περίθλασης, σύμφωνα με την εξίσωση Scherrer. Ωστόσο, παρατηρήθηκαν στο SEM σφαιρικά σωματίδια με μέσο μέγεθος μερικών δεκάδων nm. Αυτό το μέγεθος αποκλίνει σημαντικά από το μέσο μέγεθος που υπολογίζεται από τα αποτελέσματα του XRD. Το σωματίδιο CdSe που παρατηρήθηκε στα μικρογραφήματα SEM θεωρήθηκε ως ένα δευτερεύον σωματίδιο μιας συσσωμάτωσης μικρών κβαντικών τελειών CdSe. Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαιώθηκε επίσης από τα αποτελέσματα των μετρήσεων PA.



Σχ.14 Φάσματα PA των ηλεκτροδίων TiO_2 (πάχος: 1.5 μm), χωρίς και με εναπόθεση CdSe για 49, 72 και 102 ώρες.

Το Σχήμα 14 παρουσιάζει τα φάσματα PA των ηλεκτροδίων TiO_2 (πάχος: 1.5 μm) χωρίς και με εναπόθεση CdSe για 49, 72 και 102 ώρες. Σε σύγκριση με τα ηλεκτρόδια TiO_2 χωρίς απόθεση CdSe, από το Σχήμα 14, μπορεί σαφώς να παρατηρηθεί μετατόπιση των φασμάτων σε μεγαλύτερα μήκη κύματος λόγω απόθεσης κβαντικών τελειών CdSe. Καθώς ο χρόνος εναπόθεσης CdSe αυξάνεται, η ένταση PA στην ορατή περιοχή μεγαλώνει. Παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν για τα ηλεκτρόδια TiO_2 που είχαν διαφορετικά πάχη. Στα φάσματα PA των δειγμάτων με εναποτεθειμένες κβαντικές τελείες CdSe παρατηρείται οπτική απορρόφηση σε μικρότερα μήκη κύμματος (2.4 eV) σε σχέση με το ενεργειακό χάσμα του σκέτου CdSe (1.73 eV). Αυτό σημαίνει ότι στα δείγματα που έχουν εναποτεθεί κβαντικές τελείες CdSe εμφανίζεται ένα κβαντικό φαινόμενο, πράγμα που φαίνεται από το γεγονός ότι η ακτίνα των κβαντικών τελειών CdSe είναι μικρότερη από την ακτίνα Bohr για το σκέτο, δηλαδή, 5.6 nm. Η μέση διάμετρος των κβαντικών τελειών CdSe εκτιμήθηκε στα 5nm περίπου χρησιμοποιώντας μια αποτελεσματική προσέγγιση για τη μάζα, που είναι σχεδόν η ίδια με εκείνη που ανιχνεύεται με χρήση XRD.

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του πάχους του ηλεκτροδίου TiO_2 στην IPCE, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των φασμάτων IPCE των τεσσάρων ηλεκτροδίων TiO_2 στα οποία έχει γίνει απόθεση κβαντικών τελειών CdSe για 72 ώρες (Σχήμα 15), με φωτισμό από (a) την μπροστινή πλευρά και (b) την πίσω πλευρά.



Σχ.15 Φάσματα IPCE των ηλεκτροδίων TiO_2 με διαφορετικά πάχη, ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες CdSe για 72 ώρες, μετρούμενα με φωτισμό από την (a) εμπρός πλευρά και (b) οπίσθια πλευρά. Για σύγκριση, παρουσιάζεται το φάσμα IPCE ενός ηλεκτροδίου TiO_2 (πάχος: 2,8 μm) χωρίς ευαισθητοποίηση.

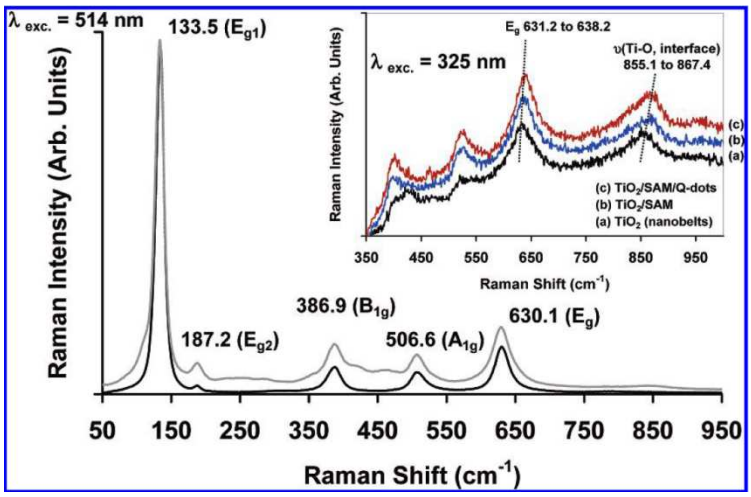
Για σύγκριση, παρουσιάζεται επίσης στο Σχήμα 15, το φάσμα IPCE του ηλεκτροδίου TiO_2 (πάχος: 2.8μm) χωρίς εναπόθεση κβαντικών τελειών CdSe. Μπορεί να παρατηρηθεί σαφώς η φωτοευαισθητοποίηση των ηλεκτροδίων TiO_2 στην ορατή περιοχή, που προκύπτει από την εναπόθεση των κβαντικών τελειών CdSe. Η μέγιστη ένταση του φάσματος IPCE στην ορατή περιοχή αυξάνενται με αύξηση του πάχους του ηλεκτροδίου τόσο με τον εμπρόσθιο όσο και με τον οπίσθιο φωτισμό, ενώ όλες οι κορυφές φασμάτων IPCE βρίσκονται στα 3.1eV. Τα φάσματα IPCE μετατοπίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος όσο αυξάνεται ο χρόνος εναπόθεσης του CdSe. Με κανονικοποίηση των φασμάτων IPCE στις θέσεις των κορυφών (όπως φαίνεται στα περιεχόμενα διαγράμματα του σχήματος 15 (a) και (b)), βρέθηκε ότι οι σχετικές τιμές IPCE αυξήθηκαν με την αύξηση του πάχους του TiO_2 στην ορατή περιοχή (δηλαδή, ενέργεια φωτονίου μικρότερη από 3.1 eV). Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στο γεγονός ότι καθώς αυξάνει το πάχος των ηλεκτροδίων προσροφώνται περισσότερες κβαντικές τελείες CdSe και παρατηρούνται μεγαλύτερα φωτορεύματα στην ορατή περιοχή. Στην περιοχή UV, όταν το ηλεκτρόδιο φωτίζεται από την μπροστινή πλευρά, η τιμή IPCE των ευαισθητοποιημένων με CdSe ηλεκτροδίων TiO_2 είναι μικρότερη από εκείνη των ηλεκτροδίων TiO_2 χωρίς CdSe (π.χ., σε ενέργεια φωτονίων 3.6 eV).

Όπως αποδεικνύεται από τις εικόνες του SEM, στα δείγματα με 72 ώρες εναπόθεσης CdSe, αποτέθηκαν πολλές κβαντικές τελείες CdSe στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων TiO_2. Τα φωτορεύματα προέκυψαν από τη φωτοδιέγερση των ηλεκτρονίων στις κβαντικές τελείες CdSe και στη συνέχεια από τη μεταφορά τους από τις κβαντικές τελείες CdSe στα ηλεκτρόδια TiO_2. Έτσι, η τιμή IPCE μπορεί να μειωθεί εξαιτίας της απώλειας των ηλεκτρονίων που έχουν φωτοδιεγερθεί με ανασυνδυασμό οπών κατά τη διάρκεια της διαδικασίας μεταφοράς ηλεκτρονίων, σε σύγκριση με την περίπτωση που το υπεριώδες φως προσπίπτει απευθείας στα ηλεκτρόδια TiO_2. Η ένταση κορυφής στο φάσμα IPCE για ένα ηλεκτρόδιο με πάχος 2.8 μm βρίσκεται στο 45% για φωτισμό από την πίσω πλευρά, και είναι ίδια ή μεγαλύτερη από εκείνη των ηλεκτροδίων TiO_2 με νανοσωματίδια, πάχους 10 μm, ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες CdSe. Διαπιστώθηκε ότι οι συντελεστές διάχυσης ηλεκτρονίων στα ηλεκτροόδια TiO_2 κατασκευασμένα από νανοσωματίδια ήταν περισσότερο από δύο τάξεις μεγέθους μικρότεροι από την τιμή για σκέτο κρύσταλλο ανατάση. Αυτό εξηγείται με την υπόθεση των παγίδων ηλεκτρονίων στα πορώδη ηλεκτρόδια TiO_2 με μια πολύ ευρεία κατανομή των ποσοστών απελευθέρωσης. Τα ελαττώματα στο πορώδες του TiO_2 μπορεί να δρουν ως παγίδες ηλεκτρονίων και να δημιουργούν όρια των κόκκων κατά την επαφή μεταξύ των νανοσωματιδίων. Έτσι, η χρήση των μονο-κρυσταλλικών νανοσωλήνων ή/και των δικτύων νανοσυρμάτων TiO_2 αντί των νανοσωματιδίων TiO_2 αναμένεται να οδηγήσει σε μια μεγάλη βελτίωση για την ταχεία μεταφορά ηλεκτρονίων.

Συνοψίζοντας, διαπιστώθηκε ότι οι τιμές κορυφής IPCE και ολοκληρωμένη περιοχή των φασμάτων IPCE για τα ηλεκτρόδια TiO_2 που έχουν ευαισθητοποιηθεί με CdSe αυξάνονται με την αύξηση του πάχους του ηλεκτροδίου. Η υψηλότερη τιμή IPCE, περίπου 45%, ελήφθη από ένα ηλεκτρόδιο με πάχος 2.8 μm. Αυτή η τιμή είναι ίδια ή ακόμη μεγαλύτερη από αυτήν των ηλεκτροδίων TiO_2 που είναι κατασκευασμένα από νανοσωματίδια, με πάχος 10 μm και ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες CdSe.[11]

Μια άλλη ενδιαφέρουσα δομή του TiO_2 είναι οι **νανοζώνες** TiO_2. Η πρώτη πειραματική προσέγγιση για ευαισθητοποίηση νανοζωνών TiO_2 προήλθε από τους Shen V. Chong et al. Το 2007, που χρησιμοποίησαν νανοζώνες προκειμένου να απλοποιήσουν το γεωμετρικό παράγοντα στη νανομορφολογία του TiO_2, επειδή οι ζώνες έχουν ορθογωνικό σχήμα και οι εκτεθειμένες επιφάνειές τους είναι η (100) ή η (010) – και έχουν μια αναλογία από μεγάλα κομμάτια του μονο-κρυστάλλου. Οι νανοζώνες TiO_2 ευαισθητοποιήθηκαν με ένα διάλυμα TOPO καλυμμένο με κβαντικές τελείες CdSSe για 1 ώρα (τεχνική SAM).

Για να διερευνηθεί αν η δομή των νανοζωνών επηρεάζει τις ιδιότητες των ανόδων, χρησιμοποίηθηκε φασματοσκοπία Raman.

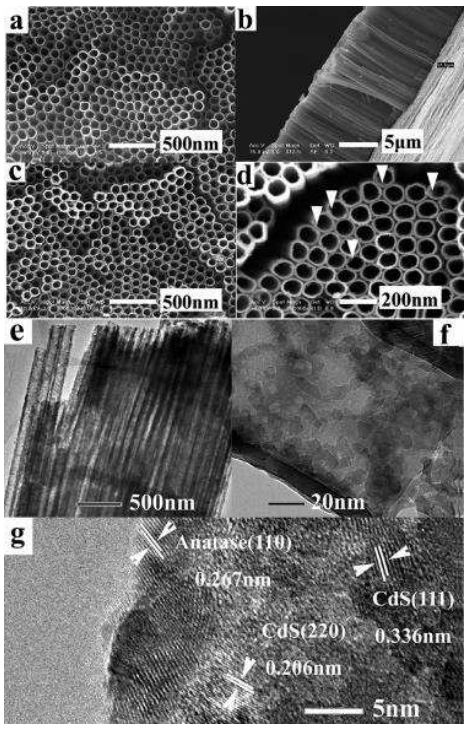


Σχ.16 φάσματα Raman του ανατάση TiO_2 σε σκόνη (κατω καμπύλη, μαύρο), νανοζωνών TiO_2 (επάνω καμπύλη, γκρι), και σύνθετα κβαντικών τελειών/TiO_2 με νανοζώνες (ένθετο) που λαμβάνεται από δύο διαφορετικές πηγές διέγερσης.

Η φασματοσκοπία Raman (Σχήμα 16) επιβεβαιώνει ότι αυτές οι τιτανίες βρίσκονται σε φάση ανατάση. Παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής από τα 631.2 cm^{-1} για τις σκέτες νανοζώνες TiO_2 στα 638.2 cm^{-1} για τις νανοζώνες με οκτανοϊκό οξύ και κβαντικές τελείες. Η μετατόπιση είναι ακόμη μεγαλύτερη για την κορυφή άνω των 850 cm^{-1}, 855.1 – 867.4 cm^{-1}. Η άμεση προσάρτηση των κβαντικών τελειών CdS σε νανοσωματίδια TiO_2 συνήθως οδηγεί σε μια μετατόπιση προς το ερυθρό και αυτό οφείλεται σε μεταφορά φορτίου από τις κβαντικές τελείες στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2.

Αργότερα, το 2008, οι Wen-Tao Sun et al ερεύνησαν τα φωτοηλεκτρόδια συστοιχίας **νανοσωλήνων TiO_2** ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες CdS και τις επιδόσεις τους σε φωτοηλεκτροχημικά ηλιακά κελιά (PEC). Αυτά τα υλικά οδήγησαν σε σημαντική απόδοση 4.15% σε φως AM 1.5G, σε μεγάλη τιμή τάσης ανοικτού κυκλώματος 1.27V, σε τιμή φωτορεύματος 7.82 mA/cm^2, και σε παράγοντα πλήρωσης 0.578. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν σαφώς ότι μπορεί να επιτευχθεί σημαντική βελτίωση της απόδοσης των κελιών PEC μέσω της ενσωμάτωσης κβαντικών τελειών ημιαγωγών σε συστοιχία φιλμ νανοσωλήνων TiO_2. Τα φιλμ των νανοσωλήνων TiO_2 συντέθηκαν με ανοδική οξείδωση σε ένα διάλυμα NH_4F με οργανικό ηλεκτρολύτη και οι κβαντικές τελείες CdS αποτέθηκαν στους κρυσταλλωμένους νανοσωλήνες TiO_2 με τη μέθοδο της διαδοχικής απόθεσης χημικού λουτρού (S-CBD). Οι μορφολογίες των φιλμ με νανοσωλήνες TiO_2 εξετάστηκαν χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Το Σχήμα 17a είναι μια τυπική εικόνα SEM του φιλμ νανοσωλήνων TiO_2, στην οποία φαίνεται η τακτική πορώδης δομή της μεμβράνης. Οι πόροι έχουν ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους περίπου 120 nm.

Στο Σχήμα 17b φαίνεται η εγκάρσια τομή του φιλμ που δείχνει ότι η μεμβράνη αποτελείται από καλά ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες μήκους 12.3 μm περίπου που αναπτύσσονται κάθετα στο υπόστρωμα Ti. Στο Σχήμα 17c φαίνεται η μικρή μεγέθυνση της εικόνας SEM του φιλμ νανοσωλήνων με CdS από το οποίο προκύπτει ότι η τακτική πορώδης δομή της μεμβράνης εξακολουθεί να υφίσταται, γεγονός που υποδηλώνει ότι η διαδικασία εναπόθεσης CdS δεν βλάπτει τη δομή των νανοσωλήνων. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (Σχήμα 17d) παρατηρείται ότι η επιφάνεια των κβαντικών τελειών CdS είναι πολύ καθαρή, και κάποιες κβαντικές τελείες (σημειώνονται με βέλη) έχουν εναποτεθεί σε μορφή νανοσωλήνων TiO_2. Ακόμη και στις ρωγμές δεν υπάρχουν ορατά αδρανή σωματίδια στην εξωτερική πλευρά των νανοσωλήνων TiO_2 μετά την εναπόθεση του CdS. Οι κβαντικές τελείες CdS ερευνήθηκαν περαιτέρω χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης (TEM). Το Σχήμα 17e είναι μια μικρή μεγέθυνση της εικόνας TEM, που δείχνει σαφώς ότι το δείγμα έχει μια διατεταγμένη δομή σωληνοειδούς συστοιχίας. Το Σχήμα 17f είναι μια υψηλότερης μεγέθυνσης εικόνα TEM ενός ενιαίου νανοσωλήνα, που δείχνει ότι πολλές κβαντικές τελείες έχουν αποτεθεί στους πόρους του νανοσωλήνα TiO_2. Το μέγεθος των κβαντικών τελειών κυμαίνεται από 2 έως 10nm.



Σχ.17 μορφολογίες του φιλμ νανοσωλήνων TiO_2:

(a) μια τυπική εικόνα SEM κάτοψης του φιλμ συστοιχίας νανοσωλήνων TiO_2

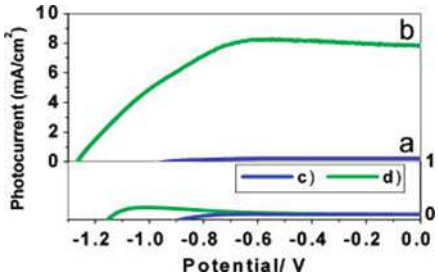
(b) μία όψη εγκάρσιας τομής των καλά ευθυγραμμισμένα νανοσωλήνων TiO_2.

Εικόνες SEM που δείχνουν το φιλμ νανοσωλήνων TiO_2 με κβαντικές τελείες CdS σε (c) χαμηλή και (d) υψηλή μεγέθυνση

(e, f) εικόνες TEM του φιλμ νανοσωλήνων TiO_2 μετά την εναπόθεση κβαντικών τελειών CdS.

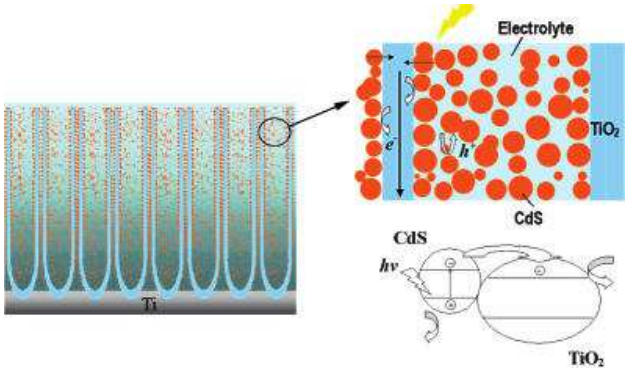
(g) εικόνα HRTEM ενός φιλμ νανοσωλήνων TiO_2 μετά την εναπόθεση κβαντικών τελειών CdS.

Το Σχήμα 17g είναι μια υψηλής ευκρίνειας εικόνα TEM (HRTEM) του δείγματος. Η παρατηρούμενη απόσταση 0.267 nm στο αριστερό τμήμα της εικόνας αντιστοιχεί στο (110) επίπεδο του ανατάση, που δείχνει ότι το τοίχωμα των νανοσωλήνων είναι TiO_2. Οι παρατηρούμενες στα 0.206 και 0.336 nm οι παρυφές των κβαντικών τελειών σε νανοσωλήνα αντιστοιχούν στα (111) και (220) επίπεδα της κυβικής φάσης του CdS.



Σχ.18 διάγραμμα φωτορεύματος-τάσης σε 1 M Na_2S σε φωτισμό AM 1.5 G στα 138.4 mW/cm^2 για (a) απλό και (b) ηλεκτρόδιο νανοσωλήνων TiO_2 με CdS. (c, d) Οι αντίστοιχες καμπύλες ρευμάτων στο σκοτάδι για τις a, b.

Στο Σχήμα 18 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης (I-V) που μετρήθηκαν από φωτοηλεκτρόδια που αποτελούνται από συστοιχίες νανοσωλήνων (με μήκος σωλήνα περίπου 19.2 μm). Για το απλό ηλεκτρόδιο νανοσωλήνων TiO_2 η τάση ανοιχτού κυκλώματος (Voc) είναι 0.94 V σε σχέση με το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl, ενώ για το ηλεκτρόδιο νανοσωλήνων TiO_2 με κβαντικές τελείες CdS, η Voc είναι περίπου 1.27V. Η πυκνότητα φωτορεύματος (Jsc) αυξήθηκε από 0.22 (για τα απλά ηλεκτρόδια νανοσωλήνων TiO_2) σε 7.82 mA/cm^2 (με κβαντικτές τελειές CdS). Ο παράγοντας πλήρωσης (FF) είναι 0.578, και η απόδοση των κελιών ανέρχεται στο 4.15% για τα φιλμ νανοσωλήνων TiO_2 με κβαντικές τελείες CdS.



Σχ.19 Σκίτσο που δείχνει τη νανοδομή των ηλεκτροδίων με νανοσωλήνες TiO_2 ευαισθητοποιημένων με CdS και τη διαδικασία μεταφοράς φορτίου μεταξύ CdS και TiO_2.

Συνοψίζοντας, στο Σχήμα 19 παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά των κελιών, η βασική δομή των νανοσωλήνων TiO_2 ευαισθητοποιημένων με CdS και οι κύριες διαδικασίες μεταφοράς φορτίου μεταξύ TiO_2 και κβαντικών τελειών CdS όταν διεγείρονται από το φως. Η επίτευξη της υψηλής απόδοσης μπορεί να αποδοθεί σε δύο σημαντικές βελτιώσεις. Πρώτον, οι κβαντικές τελείες παρέχουν πολλαπλές διεγέρσεις εξιτονίων από την απορρόφηση ενός φωτονίου.

Δεύτερον, η κρυσταλλική φύση των νανοσωλήνων και η γεωμετρία της μεμβράνης επιτρέπει τη γρήγορη και αποτελεσματική μεταφορά των ηλεκτρονίων στο υπόστρωμα του Ti, η οποία οδηγεί σε πολύ μειωμένο ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων-οπών και σε βελτιωμένη αποτελεσματικότητα φωτορεύματος. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι κβαντικές τελείες CdS μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ευαισθητοποίηση φιλμ νανοσωλήνων TiO_2 έτσι ώστε να ανταποκρίνονται στο ορατό φάσμα του ηλιακού φωτός. Η σημαντική αύξηση του φωτορεύματος και της απόδοσης που επιτεύχθηκαν επιβεβαιώνουν ότι οι μοναδικές δομές νανοσωλήνων μπορούν να διευκολύνουν τη διάδοση και το διαχωρισμό των φωτοπαραχθέντων ηλεκτρονίων. Έτσι τα φιλμ νανοσωλήνων TiO_2 που έχουν ευαισθητοποιηθεί με ανόργανες κβαντικές τελείες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε σημαντικές εφαρμογές των ηλιακών κελιών. [12]

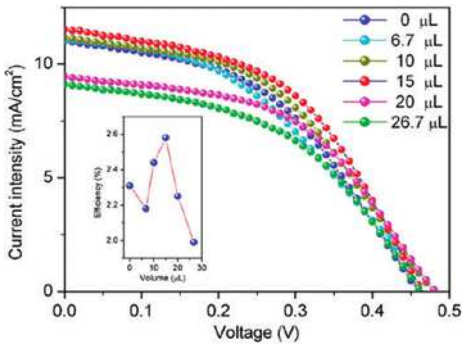
Πρόσφατα, σημαντική έρευνα φαίνεται να μετατοπίζεται στη δημιουργία **κενών σφαιρών TiO_2**, επειδή έχουν αξιολογηθεί ως ελκυστικοί υποψήφιοι για αισθητήρες, μέσα αποθήκευσης λιθίου, μπαταρίες ιόντων-λιθίου, ηλιακά κελιά, και φωτοκατάλυση. Μέχρι στιγμής, οι κενές σφαίρες TiO_2 έχουν κατασκευαστεί κυρίως από υπομονάδες νανοσωματιδίων, πολυκρυσταλλικών ή αμόρφων. Οι μορφές αυτές επηρεάζουν ή ακόμα και μειώνουν τις επιδόσεις στον τομέα των οπτικών, των ηλεκτρονικών, και οπτικοηλεκτρονικών εφαρμογών, λόγω της κακής ποιότητας κρυστάλλων και της μη επαρκούς επαφής μεταξύ των υπομονάδων.

Για να ξεπεραστεί το παραπάνω θέμα, το 2011, οι Hongqiang Wang et al. παρουσίασαν μια διαδικασία ενός σταδίου με χρήση λέιζερ για την κατασκευή κενών σφαιρών TiO_2, προσαρμοσμένου μεγέθους μέσα από ένα μηχανισμό ανάλογο με το φαινόμενο Kirkendall. Είναι αξιοσημείωτο ότι οι μονό-κρυσταλλικές κενές σφαίρες παράγονται με τη διαδικασία αυτή, ακόμη και όταν το πείραμα διεξάγεται σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κενές σφαίρες με προσαρμοσμένο μέγεθος επιδεικνύουν συντονισμό σκέδασης του φωτός σε μεγάλο εύρος ορατού φωτός. Εμπνευσμένοι από την επίδραση της σκέδασης του φωτός, εισήγαγαν τις κενές σφαίρες TiO_2 σε ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες (QDSSCs) και πέτυχαν μια αξιοσημείωτη βελτίωση της απόδοσης κατά 10%.

Παρασκευάστηκαν ηλεκτρόδια με φιλμ TiO_2 τροποποιημένα με SiO_2 και κβαντικές τελείες πυρήνα/φλοιού CdS/CdSe. Οι φωτοάνοδοι σφραγίστηκαν σε ένα ηλιακό κελί τύπου «σάντουιτς» με διαχωριστή πάχους 30 μm χρησιμοποιώντας Pt σε γυαλί FTO ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα που περιείχε 0.5M Na_2S, 0.125M S, και 0.2M KCl. Μετρήθηκαν 4 κελιά με μόνη παράμετρο διαφοροποίησης τον όγκο της στοιβάδας σκέδασης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

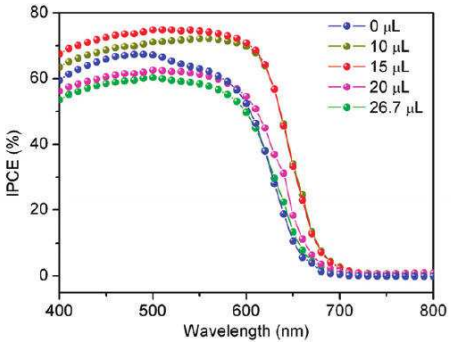
Πίνακας 6. Σύγκριση της πυκνότητας φωτορεύματος βραχυκύκλωσης (Jsc), της τάσης ανοιχτού κυκλώματος (Voc), του παράγοντα πλήρωσης (FF), και της απόδοσης για QDSSCs με και χωρίς στοιβάδα σκέδασης.

volume (μL)	J_{sc}(mA /cm^2)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
0	11.02	0.46	0.45	2.31
10	11.12	0.49	0.45	2.44
15	11.49	0.47	0.48	2.58
20	9.38	0.49	0.49	2.25
26.7	9.08	0.47	0.47	1.97



Σχήμα 20 χαρακτηριστικές καμπύλες I-V των ηλιακών κελιών με βάση QDSSCs, επικαλυμμένων με στοιβάδες σκέδασης που παρασκευάζονται ρίχνοντας συμπυκνωμένο διάλυμα κολλοειδών σφαιρών TiO_2 (2.8 mg/mL) διαφορετικών όγκων. Στο εσωτερικό διάγραμμα παρουσιάζεται η εξάρτηση της απόδοσης από το πάχος των στοιβάδων σκέδασης.

Όπως φαίνεται στο περιεχόμενο διάγραμμα του Σχήματος 20, όταν εισήχθη η στοιβάδα σκέδασης των σφαιρών TiO_2, με την αύξηση του πάχους του στρώματος διάχυσης, η απόδοση αρχικά πέφτει (6.7 μL), και στη συνέχεια αυξάνεται στην υψηλότερη τιμή (15 μL), και τελικά πέφτει και πάλι, γεγονός που αποδεικνύει ότι οι στοιβάδες του κολλοειδούς διαλύματος επηρεάζουν την απόδοση.



Σχήμα 21 Φάσματα IPCE των ηλιακών κελιών με βάση QDSSCs με και χωρίς στοιβάδες σκέδασης TiO_2.

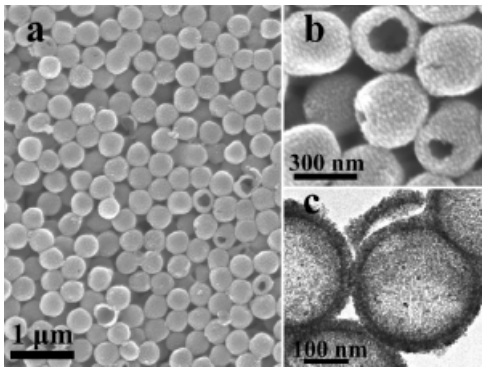
Το φαινόμενο της σκέδασης των στοιβάδων επικάλυψης μπορεί να παρατηρηθεί σαφώς στο Σχήμα 21, το οποίο δείχνει τα φάσματα IPCE ως συνάρτηση του μήκους κύματος για τα QDSSCs με και χωρίς επικάλυψη TiO_2. Παρατηρείται ότι όλα τα φάσματα με στοιβάδες σκέδασης εμφανίζουν διευρυμένες ουρές στην υπέρυθρη περιοχή, σε σύγκριση με εκείνα που δεν έχουν στοιβάδες σκέδασης (το μπλε διακεκομμένη καμπύλη). Το πάχος της στοιβάδας σκέδασης καθορίζει επίσης το φαινόμενο σκέδασης στην υπέρυθρη περιοχή: με την αύξηση του πάχους της στοιβάδας, η τιμή της IPCE στο εύρος των 650-680 nm αρχικά ενισχύεται και στη συνέχεια μειώνεται, υποδεικνύοντας ότι μια πολύ παχιά στοιβάδα σκέδασης δεν είναι αποδοτική. Επιπλέον, η πολύ παχιά στοιβάδα σκέδασης δεν είναι ευνοϊκή για την απόκτηση υψηλής έντασης ρεύματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 20.

Τόσο οι καμπύλες I-V όσο και τα φάσματα IPCE αποδεικνύουν ότι η χρήση των διαφορετικών όγκων από τα κολλοειδή διαλύματα οδηγεί σε μια βελτιστοποιημένη απόδοση ηλιακών κελιών, και το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί ποιοτικά από την ισορροπία μεταξύ της οπισθοσκέδασης, η οποία ενισχύεται από την παγίδευση του φωτός, και της δυσκολίας μεταφοράς φορτίου στα ζεύγη οξειδοαναγωγής (S^{2-}/S) του ηλεκτρολύτη που προκαλείται από τη στοιβάδα σκέδασης. Ένα παχύ στρώμα στοιβάδας σκέδασης έχει ισχυρή οπισθοσκέδαση, αλλά επίσης εμποδίζει σε μεγάλο βαθμό τη φωτοεπαγώμενη μεταφορά των ηλεκτρονίων προς τον ηλεκτρολύτη, και αντιστρόφως.[15]

Για να διερευνήσουν περαιτέρω το φαινόμενο των κενών σφαιρών TiO_2 (THS), οι Haihua Hu et al. μελέτησαν τις φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των φωτοανόδων με THS ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες CdS/CdSe.

Οι THS συντέθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της μήτρας από SiO_2. Τα τελικά δείγματα TiO_2 (≈10 μm πάχος) ονομάστηκαν THS-0%, THS-5%, THS-10% και THS-15%, αντίστοιχα. Για την εναπόθεση των νανοκρυστάλλων CdS, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος SILAR. Τα φιλμ TiO_2 με διαφορετική περιεκτικότητα σε THS ονομάζονται THS-0%/CdS, THS-5%/CdS, THS-10%/ CdS και THS-15% / CdS, αντίστοιχα.

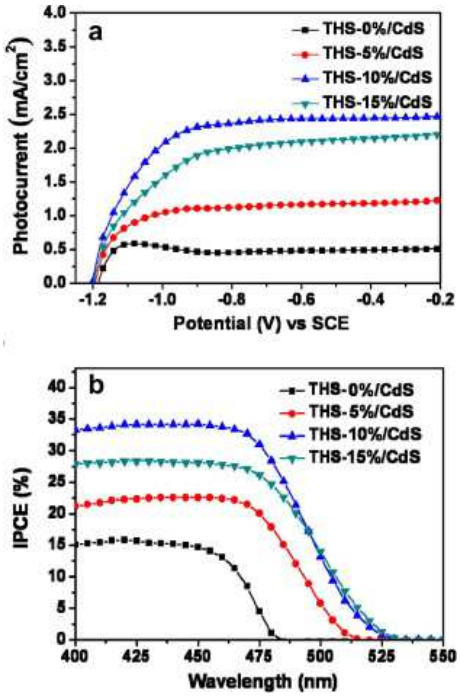
Στο σχήμα 22 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM και TEM των προετοιμασμένων THS. Στην περίπτωση αυτή, οι THS παρασκευάζονται χωρίς καμία επεξεργασία φρύξεως και βρίσκονται σε άμορφη φάση. Οι εικόνες SEM (Σχήμα 22. a και b) δείχνουν ότι οι THS παρουσιάζουν καλή σφαιρική μορφολογία με ομοιόμορφο μέγεθος διαμέτρου 350 nm περίπου. Οι περιστασιακά σπασμένες σφαίρες δείχνουν το σχηματισμό των κενών σφαιρών. Η εικόνα TEM στο Σχ. 22c δείχνει σε μεγέθυνση την κενή δομή με πάχος κελύφους 50 nm περίπου.



Σχ. 22 εικόνες (a και b) SEM και (c) TEM των παρασκευασμένων άμορφων THS.

Η φωτοηλεκτροχημική απόδοση των φωτοανόδων αξιολογήθηκε με τη μέτρηση των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσεως (J-V) (Σχ. 23a) σε κελί που αποτελείται από ένα υδατικό διάλυμα τριών ηλεκτροδίων με πλατίνα ως αντίθετο ηλεκτρόδιο, κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (SCE) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και 0.2M Na_2S ως ηλεκτρολύτη. Οι τάσεις ανοιχτού κυκλώματος (Voc) των διαφόρων QDSSCs είναι περίπου στην ίδια τιμή (-1.2 V έναντι του SCE). Τα παρατηρούμενα φωτορεύματα αυξάνονται όσο το δυναμικό πηγαίνει προς τις θετικές τιμές, και παρατηρείται κορεσμός σε δυναμικά πάνω από -0.8 V σε σχέση με το SCE. Η φωτοάνοδος THS-10%/CdS δίνει τα υψηλότερα φωτορεύματα κορεσμού (2.4 mA/cm^2), τα οποία είναι 4.8 φορές μεγαλύτερα από εκείνα των THS-0%/CdS (0.5 mA /cm^2). Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε THS έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του φωτορεύματος.

Το Σχήμα 23b δείχνει τα φάσματα IPCE για τις τέσσερις φωτοανόδους TiO_2/CdS με και χωρίς THS. Για τις φωτοανόδους με περιεκτικότητα σε THS λιγότερο από 10%, η αυξημένη σκέδαση φωτός και η μεγαλύτερη απόθεση CdS η οποία συνδέεται με την πορώδη δομή του TiO_2 με THS, βελτιώνει τη συλλογή φωτός, και ως εκ τούτου βελτιώνει την IPCE σε όλη την φασματική περιοχή απόκρισης του QDSSCs. Η τιμή IPCE της φωτοανόδου THS-0%/CdS στο μήκος κύματος των 450 nm είναι περίπου 15%, ποσοστό που αποτελεί τη χαμηλότερη τιμή μεταξύ των τεσσάρων δειγμάτων. Η IPCE σε μήκος κύματος των 450 nm αυξανεται σε 22% και 34% για τις φωτοανόδους THS-5%/CdS και THS-10%/CdS, αντίστοιχα. Ωστόσο, η φωτοάνοδος THS-15%/CdS επιδεικνύει μία μειωμένη τιμή IPCE σύγκριση με την THS-10%/CdS. Η μείωση του φωτορεύματος με την αύξηση της περιεκτικότητας σε THS μπορεί να αποδοθεί σε διάφορες αιτίες: (1) η ισχυρή οπισθοσκέδαση στην επιφανειακή περιοχή ανάμεσα στο φιλμ TiO_2 και το αγώγιμο γυαλί, (2) η υψηλή εσωτερική απώλεια ανασυνδυασμού, λόγω της συσσωμάτωσης των νανοκρυστάλλων CdS σε μεγάλα σωματίδια στις στοιβάδες που έχει γίνει «βαριά» εναπόθεση CdS και (3) η κακή μεταφορά φορτίου εντός των πορωδών δομών του TiO_2 στις ανόδους με υψηλή περιεκτικότητα σε THS.[16]



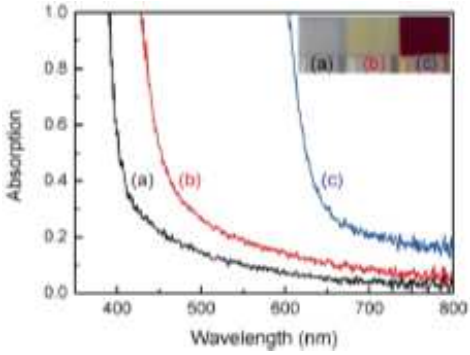
Σχ.23 (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες (J–V) και (b) φάσματα IPCE των QDSSCs με φωτοανόδους TiO2/CdS που περιέχουν διαφορετική συγκέντρωση THS.

2.2 Το ZnO, ως εναλλακτικός ημιαγωγός οξειδίου μετάλλου ευρέος ενεργειακού χάσματος

Το ZnO είναι ένα ημιαγώγιμο υλικό το οποίο έχει επίσης ευρύ ενεργειακό χάσμα και έχει παρόμοιες ιδιότητες με το TiO_2. Οι παρόμοιες ιδιότητες περιλαμβάνουν την κρυσταλλική δομή, το ενεργειακό χάσμα και το δείκτη διάθλασης. Αυτό που καθιστά το ZnO ένα προτιμώμενο υλικό είναι η υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, επιθυμητή για την καλή μεταφορά ηλεκτρονίων. Η τυπική κινητικότητα των ηλεκτρονίων στο ZnO είναι 10-100 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του TiO_2 και έτσι μπορεί να υποστηρίξει χαμηλότερη ηλεκτρική αντίσταση και υψηλότερη μεταφορά ηλεκτρονίων.[2]

Οι περισσότερες έρευνες επικεντρώνονται στο TiO_2 χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές για να διαμορφώσουν τη μορφολογία και τη δομή του. Όσο για ZnO, έχει γίνει πολύ λιγότερη έρευνα, αλλά χρησιμοποιούνται παρόμοιες τεχνικές. Παρακάτω παρουσιάζεται ένα πρόσφατο πείραμα από τους Chunhui Li et al. που αποδεικνύει ότι το ZnO μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επίτευξη αποδόσεων φωτοηλεκτροδίων κοντά σ' αυτές του TiO_2. Νανοσωματίδια (NPs) ZnO συνετέθησαν σε έναν αντιδραστήρα συνεχούς ροής, χρησιμοποιώντας τις διαδικασίες που αναπτύχθηκαν από τους Søndergaard et al. Τα φιλμ με ZnO NP παρασκευάστηκαν σε FTO αγώγιμο γυαλί (LOF, TEC-15) μέσω της τεχνικής doctor blade και στη συνέχεια ξηράθηκαν στον αέρα.

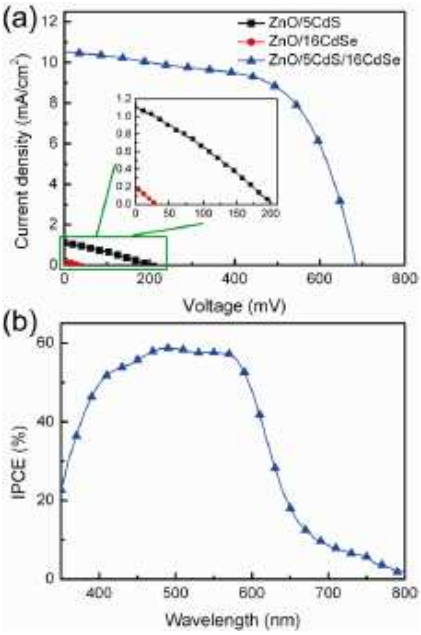
Για την εναπόθεση των κβαντικών τελειών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική SILAR για τις CdS και η CBD για τις CdSe. Το ποσό των κβαντικών τελειών που αποτέθηκαν στη φωτοάνοδο ελεγχόταν από το χρόνο εναπόθεσης στους κύκλους SILAR και CBD.



Σχ.24 Φάσματα απορρόφησης (a) σκέτου φιλμ ZnO NP, (b) φιλμ NP ZnO/CdS, και (c) φιλμ NP ZnO/CdS/CdSe. Εσωτερικά παρουσιάζονται ψηφιακές εικόνες από τα αντίστοιχα δείγματα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 24 το σκέτο φιλμ ZnO NP απορροφά μόνο το προσπίπτον φως στην υπεριώδη περιοχή σε μήκη κύματος μικρότερα από 410 nm. Η ευαισθητοποίηση με CdS μετατοπίζει την απορρόφηση του φωτός στην περιοχή του ορατού. Επιπλέον εναπόθεση CdSe επεκτείνει το φάσμα απορρόφησης σε ακόμη υψηλότερα μήκη κύματος περίπου 650 nm. Αυτό υποδεικνύει ότι ο συνδυασμός CdS/CdSe μπορεί να ενισχύσει την απορρόφηση του φωτός σε σχεδόν ολόκληρη την περιοχή ορατού, και ως εκ τούτου χρησιμοποιείται συχνά ως συν-ευαισθητοποιητής σε QDSSCs. Ωστόσο, το φως φάσμα απορρόφησης του φιλμ ZnO/CdS/CdSe NP είναι ακόμα πιο περιορισμένο από εκείνο που έχει ειδική αρχιτεκτονική, όπου οι εκτιμώμενες απορροφήσεις των κβαντικών τελειών CdS και CdSe ταιριάζουν σχεδόν τα ενεργειακά χάσματα των αντίστοιχων σκέτων υλικών (2.4 eV, 517 nm για CdS και 1.7 eV, 729 nm για CdSe). Τα ενεργειακά χάσματα των κβαντικών τελειών CdS και CdSe είναι μεγαλύτερα από εκείνα των αντίστοιχων σκέτων CdS και CdSe. Φυσικά αυτό το σχετικά στενό φάσμα απορρόφησης έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή χαμηλότερου φωτοπαραγόμενου ρεύματος. Στο Σχήμα 24 παρουσιάζονται επίσης οι φωτογραφίες των τριών αυτών φιλμ. Το χρώμα των φιλμ αλλάζει από γαλάζιο για το σκέτο φιλμ ZnO NP, σε ανοιχτό κίτρινο μετά την ευαισθητοποίηση με κβαντικές τελείες CdS, και στη συνέχεια σε βαθύ κόκκινο μετά από ευαισθητοποίηση με κβαντικές τελείες CdSe.

Τα φωτοηλεκτρόδια ZnO/CdS/CdSe NP με πάχος φιλμ 4 μm τοποθετήθηκαν σε φωτοβολταικά κελιά. Οι κύκλοι SILAR (n) για τις CdS και ο χρόνος εναπόθεσης CBD (m σε ώρες) για τις CdSe έχουν ρυθμιστεί έτσι ώστε να ελέγχεται η απόθεση των κβαντικών τελειών στην άνοδο. Οι φωτοάνοδοι που παρασκευάστηκαν συμβολίζονται ως ZnO/nCdS/mCdSe.



Σχ. 25 (a) καμπύλες πυκνότητας φωτορεύματος-τάσης των ηλιακών κελιών των τριών διαφορετικών φιλμ NP. Ένθετα παρουσιάζονται μεγεθυμένες οι καμπύλες των φιλμ ZnO / 5Cds και ZnO/16 CdSe NP. (b) φάσματα IPCE του ηλιακού κελιού με φωτοάνοδο την ZnO/5Cds /16 CdSe NP.

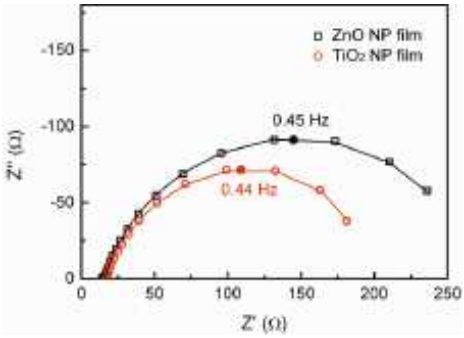
Το Σχήμα 25 (a) δείχνει τις καμπύλες J-V για τα QDSSCs με φωτοανόδους τις ZnO/5CdS NP, ZnO/16CdSe NP και την ZnO/5CdS/16CdSe NP, η οποία παρέχει την καλύτερη απόδοση, αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες φωτοβολταϊκές παράμετροι συνοψίζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6. Φωτοβολταϊκές παράμετροι των QDSSCs με διάφορες φωτοανόδους. Τα φιλμ έχουν πάχος 4 μm.

Photoanode	Jsc (mA/cm^2)	Voc (mV)	Fill factor	Efficiency (%)
ZnO/5CdS	1.11	203	0.297	0.067
ZnO/16CdSe	0.19	30	0.266	0.02
ZnO/5CdS/16CdSe	10.48	683	0.623	4.463

Το ηλιακό κελί με φωτοάνοδο το φιλμ ZnO/5CdS NP έχει η πυκνότητα φωτορεύματος βραχυκύκλωσης (Jsc) 1.11 mA/cm^2 και Voc 203 mV. Η πρόσθετη απόθεση κβαντικών τελειών CdSe στο φιλμ ZnO/5CdS NP αυξάνει σημαντικά τις τιμές Jsc και Voc σε 10.48 mA/cm^2 και 683 mV, αντίστοιχα. Η απόδοση του QDSSC με φωτοάνοδο το φιλμ ZnO/5CdS/16CdSe NP ανέρχεται στο 4.46%, τιμή η οποία είναι κοντά στη μέγιστη απόδοση 4.92% των QDSSCs που παρασκευάζονται με TiO_2. Στο Σχήμα 25 (b) παρουσιάζεται το φάσμα IPCE του ηλιακού κελιού με φωτοάνοδο την ZnO/5CdS/16CdSe. Το φάσμα αυτό συνάδει με το φάσμα απορρόφησης στο φάσμα απόκρισης.

Η τιμή της Jsc υπολογίζεται από το φάσμα IPCE περίπου 8.97 mA/cm^2. Η φωτοβολταϊκή απόδοση του QDSSC με φωτοάνοδο την ZnO/16CdSe είναι πολύ χαμηλή (ένθετο στο Σχήμα 25 (a)) σε σύγκριση με εκείνη του ZnO/5CdS/16CdSe, γεγονός το οποίο αναδεικνύει τον ουσιαστικό ρόλο της ενδιάμεσης στοιβάδας κβαντικών τελειών CdS. Εκτός του ότι μπορεί να εναποτεθεί μεγαλύτερο ποσό κβαντικών τελειών CdSe μετά την ευαισθητοποίηση με CdS, είναι επίσης προφανές ότι η ενδιάμεση στοιβάδα CdS προστατεύει από την καταστροφή το χημικά δραστικό ZnO κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εναπόθεσης CdSe. Ένα κύριο συστατικό του υδατικού διαλύματος κατά την εναπόθεση κβαντικών τελειών CdSe είναι το MPA το οποίο χρησιμοποιείται συχνά ως παράγοντας χηλικοποίησης μεταλλικών ιόντων. Το διάλυμα που περιέχει MPA αποτελεί διαβρωτικό περιβάλλον για το ZnO. Αντίθετα, το χημικό περιβάλλον της διαδικασίας SILAR στο διάλυμα αλκοόλης είναι σχετικά ήπιο για το ZnO. Στη συνέχεια έγιναν μετρήσεις EIS για να τη διερεύνηση των διαδικασιών μεταφοράς φορτίου στα φιλμ QDSSCs ZnO/5CdS/16CdSe. Για να γίνει σύγκριση, παρασκευάστηκαν QDSSCs με φωτοανόδους φιλμ TiO_2 NP με το ίδιο πάχος, όπου οι κβαντικές τελείες CdS και CdSe αποτέθηκαν υπό τις βέλτιστες συνθήκες CBD. Τα πειραματικά δεδομένα (Σχήμα 26) μπορούν να ερμηνευτούν καλά από το μοντέλο του Bisquert. Ενώ οι συνολικές αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου (R_T) τόσο στα φιλμ του ZnO όσο και σ αυτά του TiO_2 είναι μικρότερες από 10 Ω, η ολική αντίσταση ανασυνδυασμού φορτίου (R_{REC}) στη διεπιφάνεια ZnO/ηλεκτρολύτη είναι προφανώς μεγαλύτερη από ότι στη διεπιφάνεια TiO_2/ηλεκτρολύτη. Τόσο η Voc όσο και ο FF ενός QDSSC επηρεάζονται έντονα από την απώλεια ανασυνδυασμού των ηλεκτρονίων στη διεπαφή φωτοανόδου/ηλεκτρολύτη. Το σχετικά μεγάλο R_{REC} του ZnO, που δείχνει την πολύ μειωμένη απώλεια ενέργειας, είναι σημαντικό για τις άριστες τιμές των Voc και FF. Στον περιορισμένο ανασυνδυασμό συμβάλλει τόσο η μικρότερη ειδική επιφάνεια της μεμβράνης ZnO όσο και η βελτιωμένη δομή διεπαφής ZnO /ηλεκτρολύτη που σχηματίζεται στο QDSSCs CdS / CdSe. [17]



Σχ.26 Καμπύλες Nyquist οικόπεδα υπό φωτισμό AM 1.5, 100 mW/cm^2 με το εφαρμοζόμενο δυναμικό *Voc*.

Παρά το γεγονός ότι υπάρχει ένα σημαντικό ποσοστό της βιβλιογραφίας που ασχολείται με τη χρήση των ημιαγωγών ZnO για εφαρμογές σε ηλιακά κελιά, η απόδοση είναι 0.4–5.8% σε σύγκριση με το 11% για το TiO_2 σε DSSCs. Αναφέρθηκε επίσης ότι οι χαμηλές αποδόσεις μπορεί να σχετίζονται με το γεγονός ότι το ZnO είναι ασταθές σε όξινο περιβάλλον. Ακόμη, η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων καθιστά πολύ δύσκολη την επίτευξη μιας ομοιόμορφης επιφάνειας κάλυψης. Σε QDSSCs, αν και οι φωτοάνοδοι με ZnO και TiO_2 έχουν παρόμοιες αποδόσεις, το ZnO παρουσιάζει μειονεκτήματα όσον αφορά τη χρήση μέσων σύζευξης (MPA). Η τρέχουσα βιβλιογραφία δείχνει σαφώς ότι οι κβαντικές τελείες απαιτούν υδρόφιλες επικαλύψεις της επιφάνειάς ώστε να προσροφηθούν στην επιφάνεια του οξειδίου του μετάλλου. Ωστόσο, η οξύτητα και η αντιδραστικότητα των κοινών μέσων σύζευξης είναι σημαντικό πρόβλημα για τους φωτοκαταλύτες ZnO. Αυτό το μειονέκτημα μπορεί να επιλυθεί με τη διερεύνηση νέων υδρόφιλων μέσων σύζευξης που δεν επηρεάζουν το ZnO.

2.3 Συμπέρασματα

Τα δύο σημαντικότερα οξείδια μετάλλων είναι η τιτανία και το οξείδιο του ψευδαργύρου. Ακόμη και αν οι φυσικές τους ιδιότητες είναι πολύ παρόμοιες, έχει παρατηρηθεί ότι προσρόφηση των κβαντικών τελειών παρουσιάζει διακριτές διαφορές. Ειδικά στο οξείδιο του ψευδαργύρου, τυπικά μέσα σύζευξης όπως MPA αντιδρούν με την επιφάνεια του οξειδίου, επηρεάζουν την προσρόφηση των κβαντικών τελειών και μπορεί να διαταράξουν την ετεροσύνδεση μεταξύ κβαντικών τελειών και οξειδίου του ψευδαργύρου. Ωστόσο, τα φαινόμενα αυτά δεν έχουν μελετηθεί ακόμη διεξοδικά. Μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι κβαντικές τελείες είναι ελπιδοφόροι ευαισθητοποιητές για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Ωστόσο, οι τρέχουσες μέθοδοι ευαισθητοποίησης δεν οδηγούν σε ικανοποιητική ετεροσύνδεση μεταξύ κβαντικών τελειών και οξειδίων των μετάλλων. Αυτό είναι πιο πιθανό ότι οφείλεται στα μέσα σύζευξης των κβαντικών τελειών με τα οξείδια των μετάλλων και είναι απαραίτητο να ερευνηθεί μελλοντικά. Συνοψίζοντας, για να επιτευχθεί μεγαλύτερη απόδοση θα μπορούσε να ερευνηθεί η δομή των οξειδίων των μετάλλων ή ακόμα και η χρήση εναλλακτικών υλικών με μεγάλο ενεργειακό χάσμα (με βάση άνθρακα), για τη βελτίωση της απορρόφησης κβαντικών τελειών, ως εκ τούτου, την απόδοση και τη διάρκεια ζωής των φωτοανόδων. [2]

3. Οι ηλεκτρολύτες και τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη.

Ηλεκτρολύτης ονομάζεται η ουσία της οποίας το υδατικό διάλυμα επιτρέπει τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος και εμφανίζει ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία οφείλεται στα ιόντα που περιέχει. Όταν τα ιόντα ανταλλάσσουν φορτία συμμετέχοντας σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις οι ηλεκτρολύτες λέγονται οξειδοαναγωγικοί.[5] Οι υγροί ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται στα ηλιακά κελιά αποτελούνται συνήθως από ένα διάλυμα στο οποίο είναι διαλυμένα ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος και πρόσθετα [1]. Ο ρόλος του οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη σε μια φωτοευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα είναι θεμελιώδους σημασίας για την σταθερή και αποδοτική λειτουργία της καθώς παγιδεύει τις φωτοεπαγόμενες οπές. [2]. Ο ηλεκτρολύτης θα γεμίσει τους πόρους του υμενίου και θα έρθει σε επαφή με τα νανοσωματίδια της τιτανίας με σκοπό την αναγέννηση της κυψελίδας.[5]

3.1 Πρόσθετα

Εκτός από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος, εισάγονται στους υγρούς ηλεκτρολύτες διάφορα πρόσθετα συνήθως ειδικά κατιόντα ή ενώσεις. Τα πρόσθετα παίζουν σημαντικό ρόλο στην ενίσχυση των φωτοβολταϊκών παραμέτρων των ηλιακών κελιών που είναι βασισμένα σε υγρό ηλεκτρολύτη. Η θέση της άκρης της ζώνης αγωγιμότητας (CB) του TiO_2 εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φόρτιση της επιφάνειας και τα διπολικά μόρια που έχουν προσροφηθεί. Τα πρόσθετα αυτά προσροφώνται στην επιφάνεια του TiO_2, επηρεάζοντας έτσι τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2, η οποία συνδέεται στενά με το φωτορεύμα και την φωτοτάση. Ως εκ τούτου, ενισχύονται οι επιδόσεις των φωτοβολταϊκών κελιών. [1]

3.2 Υγρός διαλύτης

Ο βασικός ρόλος του υγρού διαλύτη, στον οποίο διαλύονται το πρόσθετα και το οξειδοαναγωγικό ζεύγος, είναι να μεταφέρει τα παραπάνω συστατικά στη μεσοπορόδη μήτρα του φιλμ TiO_2. Ένας υδατικός ηλεκτρολύτης έχει μεγάλη επιφανειακή τάση γεγονός που καθιστά δύσκολη την εισαγωγή του στη μεσοπορώδη μήτρα ενός φιλμ TiO_2. Χωρίς να υπάρχει στενή επαφή μεταξύ του φωτοηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη, η απόδοση της κυψελίδας είναι χαμηλή. Για να λυθεί το πρόβλημα αυτό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας πολικός διαλύτης, όπως αλκοόλη, για να αντικαταστήσει το νερό. Ωστόσο, η διαλυτότητα του ηλεκτρολύτη στην αλκοόλη είναι μικρότερη από ότι στο νερό. Για να λυθούν τα παραπάνω προβλήματα, χρησιμοποιείται ως συν-διαλύτης ένα διάλυμα αλκοόλης/νερού.

Η βέλτιστη αναλογία της αλκοόλης προς το νερό, καθώς και οι συγκεντρώσεις των συστατικών που περιέχονται στον ηλεκτρολύτη, καθορίζονται σύμφωνα με την απόδοση του ηλιακού κελιού. [4]

3.3 Οξειδοαναγωγικό ζεύγος

Ένα «ιδανικό» οξειδοαναγωγικό ζεύγος θα πρέπει να πληροί τις παρακάτω προδιαγραφές:

i. το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους οξειδοαναγωγής θα πρέπει να είναι λιγότερο αρνητικό από το οξειδωμένο επίπεδο ενός μορίου ευαισθητοποιητών (ή με άλλα λόγια, θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν θετικότερο έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί η φωτοτάση), διατηρώντας συγχρόνως επαρκή κινητήριο δύναμη για να αναγεννάται ο ευαισθητοποιητής,
ii. ο ανασυνδυασμός ηλεκτρονίων στη διεπαφή να γίνεται με μικρή ταχύτητα,
iii. αμελητέα απορρόφηση στο ορατό φως,
iv. γρήγορη κινητική μεταφοράς ηλεκτρονίων στα αντίθετα ηλεκτρόδια,
v. καλές ιδιότητες διάχυσης, για την αποφυγή των περιορισμών μεταφοράς μάζας, ιδιαίτερα κάτω από υψηλότερα επίπεδα ακτινοβολίας,
vi. να μην προκαλεί διάβρωση στα μέταλλα, και
vii. να έχει καλή φωτοχημική σταθερότητα.

3.3.1 Ηλεκτρολύτες για DSSCs

Το ιώδιο/τριϊώδιο (I^-/I_3^-) χρησιμοποιείται ως ζεύγος οξειδοαναγωγής από την αρχή της έρευνας των DSSCs, και έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα από τα πιο ευπροσάρμοστα οξειδοαναγωγικά ζεύγη μέχρι στιγμής, συνδυάζοντας υψηλή απόδοση μετατροπής έως 11-12 % και, ταυτόχρονα, μεγάλη σταθερότητα. Όμως, λόγω της διαβρωτικής φύσης και της πολύπλοκης χημείας του ζεύγους οξειδοαναγωγής I^-/I_3^-, έχει αφιερωθεί μεγάλη προσπάθεια στην εύρεση εναλλακτικών ζευγών οξειδοαναγωγής. Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες εναλλακτικών οξειδοαναγωγικών ζευγών: μοριακά είδη και τα σύμπλοκα με βάση τα μέταλλα μεταπτώσεως. Μεγάλη ποικιλία μοριακών ειδών έχουν δοκιμαστεί ως εναλλακτικά μη ιωδιούχα ζεύγη σε ηλεκτρολύτες για DSSCs, π.χ. Br^-/Br_3^-, $SCN^-/(SCN)_3^-$, $SeCN^-/(SeCN)_3^-$,τετραφαινυλοδυαμίνη, υδροκυνονίνη, και η οργανική ρίζα TEMPO κλπ. Οργανικά, μεσολαβητές οξειδοαναγωγής δύο-ηλεκτρονίων θειολης/δισουλφιδίου έχουν επίσης διερευνηθεί ως εναλλακτικά μη ιωδιούχα ζεύγη οξειδοαναγωγής σε DSSCs. [1]

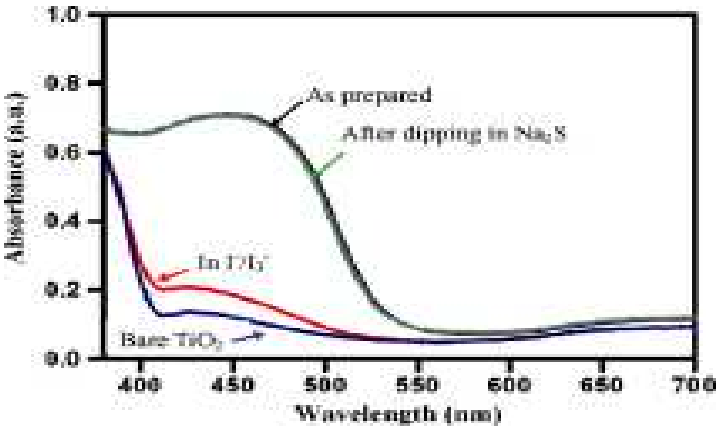
Διάφορα σύμπλοκα με βάση τα μέταλλα μεταπτώσεως έχουν επίσης μελετηθεί ως εναλλακτικοί μεσολαβητές οξειδαναγωγής, συμπεριλαμβανομένων των φερροκένιο/φερρικένιο/ (Fc/Fc^+), χαλκού και σειρών συμπλόκων κοβαλτίου και νικελίου. Μέχρι πρόσφατα, οι συνολικές αποδόσεις για όλα αυτά τα εναλλακτικά ζεύγη οξειδοαναγωγής δεν μπόρεσαν να ξεπεράσουν αυτές που βασίζονται σε συστήματα I^-/I_3^-, ιδιαίτερα σε φως ενός ήλιου. Η περιορισμένη απόδοση των ζευγών αυτών αποδίδεται στον ταχύτερο ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων, στην πιο αργή αναγέννηση της χρωστικής, στον περιορισμό μεταφοράς μάζας ή και στην πιο αργή μείωση των οξειδωμένων συστατικών στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. [1]

Τα τελευταία χρόνια, τα ιοντικά υγρά (ILs) έχουν αναγνωριστεί ως πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση για ηλεκτρολύτες των DSSCs. Τα ιοντικά υγρά είναι οργανικά άλατα με σημεία τήξης κοντά στη θερμοκρασία δωματίου (ή κατά συνθήκη κάτω από 100°C), που αποτελούνται από οργανικά κατιόντα με διάφορα ανιόντα. Διαθέτουν κάποιες μοναδικές ιδιότητες, όπως υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα, δεν είναι εύφλεκτα, έχουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και έχουν σχεδόν αμελητέα τάση ατμών. Οι αποδόσεις των DSSCs που βασίζονται σε ηλεκτρολύτες με ιοντικά υγρά, ωστόσο, είναι χαμηλότερες από εκείνες των κελιών που χρησιμοποιούν οργανικούς ηλεκτρολύτες. Η συγκέντρωση ιωδίου διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στον καθορισμό της απόδοσης και τη βελτιστοποίηση των DSSCs με βάση ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών. Αυτό συμβαίνει γιατί συνδέεται άμεσα με τα σχετικά υψηλά ιξώδη των ιοντικών υγρών, που έχουν ως αποτέλεσμα τη χαμηλή κινητικότητα των ιόντων, ιδιαίτερα για το ιόν τριϊωδίου (I_3^-) σε υψηλότερα επίπεδα ακτινοβόλησης. Επομένως, η ποσότητα του ιωδίου θα πρέπει να είναι σημαντικά υψηλότερη σε ηλεκτρολύτες με βάση τα ιοντικά υγρά για να αντισταθμίσει τον περιορισμό της μεταφοράς μάζας του I_3^-. Η υψηλότερη συγκέντρωση ιωδίου, όμως, οδηγεί σε πρόσθετες απώλειες ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων μεταξύ του φωτοηλεκτρονίου και των I_3^- , καθώς επίσης και σε πρόσθετες απώλειες που προκύπτουν από την απορρόφηση ορατού φωτός από το I_3^-. Αυτές οι ανεπιθύμητες απώλειες που προκαλούν τα ιοντικά υγρά, μειώνουν σημαντικά την απόδοση των φωτοβολταϊκών DSSCs και ιδιαίτερα την πυκνότητα φωτορεύματος βραχυκυκλώματος (J_{sc}). [1]

3.3.2. Ηλεκτρολύτες για QDSSCs

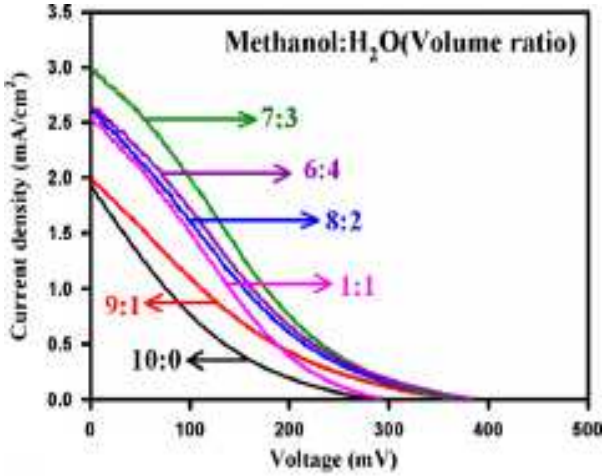
Τα τελευταία χρόνια, μεγάλη πρόκληση για τους ερευνητές αποτελούν τα ηλιακά κελιά που χρησιμοποιούν ευαισθητοποιητές με οξείδια μετάλλων. Ωστόσο, οι ηλεκτρολύτες I^-/I_3^- δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα ηλιακά κελιά που είναι ευαισθητοποιημένα με ανόργανους ημιαγωγούς, όπως οι κβαντικές τελείες χαλκογενιδίων, λόγω της ιδιαίτερα διαβρωτικής τους φύσης, εκτός εάν προστατεύονται με επικάλυψη TiO_2. Έτσι, έχουν προταθεί ως εναλλακτικοί ηλεκτρολύτες οξειδοαναγωγικά ζεύγη όπως $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ και S^2/S_n^{2-} σε υδατικά μέσα και $[Co(ophen)_3]^{2+/3+}$ σε οργανικά μέσα. Αν και ο υδατικός ηλεκτρολύτης S^{2-}/S_n^{2-} είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος στα QDSSCs, το οξειδοαναγωγικό ζεύγος αυτό δεν είναι πλήρως καθορισμένο λόγω της σύνθετης χημείας των θειούχων ενώσεων στο νερό, που οδηγεί σε εξουδετέρωση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους λόγω σταδιακής και δυσανάλογης παραγωγής υδροθείου και οξειδίων του σουλφιδίου (SO_3^{2-}, SO_4^{2-}). Επιπλέον, η ενδεχόμενη διάβρωση των χαλκογενιδίων σε υδατικούς ηλεκτρολύτες αποτελεί μείζον πρόβλημα των κελιών που αποτελούνται από μονοκρυσταλλικά ή πολυκρυσταλλικά στρώματα CdSe. [3] Επιπροσθέτως, ένας υδατικός ηλεκτρολύτης έχει υψηλή επιφανειακή τάση και είναι δύσκολο να εισχωρήσει στη μεσοπορώδη μήτρα ενός φιλμ TiO_2. Χωρίς στενή επαφή μεταξύ του φωτοηλεκτροδίου και ηλεκτρολυτών, η απόδοση του κελιού είναι μικρή. Ωστόσο, η διάσπαση του ηλεκτρολύτη σε αλκοολικά διαλύματα είναι μικρότερη από ό,τι στο νερό. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ως συν-διαλύτης του ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίου διάλυμα αλκοόλης/νερού. Η βέλτιστη αναλογία της αλκοόλης /νερού, καθώς και οι συνθέσεις των συστατικών που περιέχονται στον ηλεκτρολύτη, καθορίζονται σύμφωνα με την απόδοση του QD-DSSCs.[4]. Προκειμένου να βρουν τον πιο αποτελεσματικό ηλεκτρολύτη για CdS QDSSCs, η ομάδα των Yuh-Lang Lee και Chi-Hsiu Chang, πραγματοποίησε το παρακάτω πείραμα:

Δημιούργησαν ηλιακά κελιά τύπου «σάντουιτς» χρησιμοποιώντας ως φωτοηλεκτρόδιο γυαλί FTO ή ITO με πάστα TiO_2 ευαισθητοποιημένη με κβαντικές τελείες CdS (με CBD) και ως αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνα. Η σταθερότητα του CdS σε διαλύματα ηλεκτρολυτών ερευνήθηκε αρχικά με τη βύθιση του τροποποιημένου φωτοηλεκτροδίου CdS-TiO_2 σε διαλύματα ηλεκτρολυτών για 5 λεπτά. Τα φωτοηλεκτρόδια αναλύθηκαν με φασματοσκοπία UV-vis πριν και μετά την εμβάπτιση, και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 1. Το τροποποιημένο φωτοηλεκτρόδιο είναι σταθερό στον ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίου όπως προκύπτει από τα φάσματα UV-Vis πριν και μετά την εμβάπτιση σε ένα υδατικό διάλυμα Na_2S 0.1 M. Για τον ηλεκτρολύτη με οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^-, η απορρόφηση μειώνεται σημαντικά μετά την εμβάπτιση σε διάλυμα 3-μεθοξυπροπιονιτριλίου που αποτελείται από ιωδιούχο λίθιο 0.1 M και ιώδιο 0.05 M, υποδηλώνοντας την αρνητική επίδραση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους I^-/I_3^- στο CdS.



Σχ.1. Το φάσμα UV-vis του φωτοηλεκτροδίου TiO_2/CdS-3 και των ηλεκτροδίων μετά την εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα 0.1 M Na_2S ή στον ηλεκτρολύτη I^-/I_3^- για 5 λεπτά

Η βέλτιστη σύνθεση του διαλύματος επιτυγχάνεται με τη χρήση διαλύτη μίγματος μεθανόλης - νερού λόγω των τιμών της επιφανειακής τάσης και της σταθεράς διάστασης του Na_2S. Διαλύτες με διάφορες αναλογίες όγκου της μεθανόλης προς νερό χρησιμοποιούνται για την παρασκευή διαλυμάτων Na_2S 0.1M. Αυτά τα διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρολύτες των CdS-DSSCs με ITO/TiO2/CdS-3 ως φωτοηλεκτρόδιο. Οι καμπύλες φωτορεύματος- τάσης (I-V) για τα κελιά αυτά μετρήθηκαν σε έναν ήλιο (AM 1.5,100mW cm^{-2}), και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2. Η τάση ανοιχτού κυκλώματος (Voc), το ρεύμα βραχυκύκλωσης (Isc), ο παράγοντας πλήρωσης (FF) και η απόδοση (η) που αντιστοιχούν στις καμπύλες του Σχήματος 2 παρατίθενται στον Πίνακα 1. Η απόδοση είναι 0.08%, όταν χρησιμοποιείται καθαρή μεθανόλη. Με την αύξηση της αναλογίας σε νερό, η απόδοση αυξάνεται και έχει μέγιστη τιμή (0.21%) για σχέση όγκων μεθανόλης/νερού 7/3. Παρατηρήθηκε μείωση της απόδοσης με περαιτέρω αύξηση της αναλογίας σε νερό. Βρέθηκε λοιπόν, ότι ο βέλτιστος διαλύτης είναι αυτός, με αναλογία μεθανόλης/νερού 7/3, και συνεπώς χρησιμοποιείται για περαιτέρω μελέτες καθώς και για την προσαρμογή των συγκεντρώσεων των άλλων συστατικών του ηλεκτρολύτη.

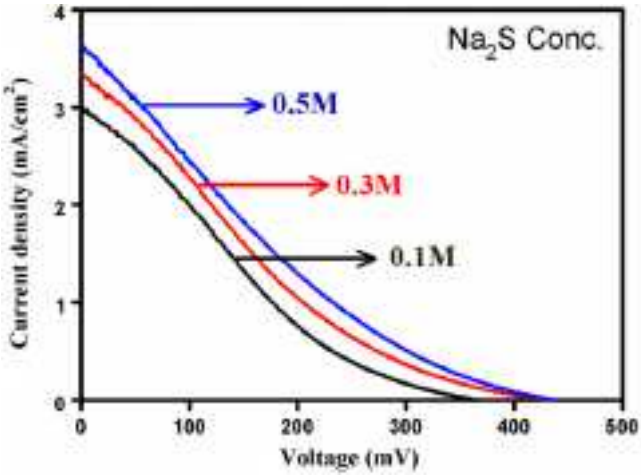


Σχ.2. Καμπύλες I-V των QDSSCs με CdS χρησιμοποιώντας Na_2S 0.1M ως ηλεκτρολύτη διαλυμένο σε μεθανόλη/νερό σε διάφορες αναλογίες όγκου.

Πίνακας 1. Παράμετροι των I-V καμπυλών των ευαισθητοποιημένων με CdS QDSSCs χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη Na_2S 0.1M διαλυμένο σε μεθανόλη/νερό σε διάφορες αναλογίες όγκου

$MeOH:H_2O$	I_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
10:0	1.94	282.4	0.14	0.08
9:1	2.00	370.0	0.15	0.11
8:2	2.63	375.4	0.17	0.17
7:3	2.97	366.8	0.19	0.21
6:4	2.65	389.3	0.18	0.18
1:1	2.55	300.6	0.20	0.15

Η ενίσχυση της απόδοσης του ηλεκτρολύτη μπορεί να γίνει με ρύθμιση της συγκέντρωσης του «δότη» ή με εισαγωγή άλλων συστατικών. Η διαφοροποίηση ξεκινά με την αύξηση της συγκέντρωσης του Na_2S. Αναμένεται ότι μια υψηλότερη συγκέντρωση S_2^- μπορεί να δώσει μια ταχύτερη ανάκτηση οπών, που οδηγεί σε υψηλότερα V_{OC} και I_{SC}. Αυτό εξετάζεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του Na_2S έως το όριο διαλυτότητάς του στο συν-διαλύτη (περίπου 0.5M). Οι καμπύλες I-V για τα κελιά αυτά παρουσιάζονται στο Σχήμα 3 και οι χαρακτηριστικές παράμετροι στον Πίνακα 2. Η αύξηση τόσο της V_{OC} όσο και του I_{SC} οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης του Na_2S. Ο παράγοντας πλήρωσης δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή. Η καλύτερη απόδοση φθάνει στο 0.28% για συγκέντρωση Na_2S 0.5 M. Με τη χρήση ηλεκτρολύτη που περιέχει μόνο Na_2S, ο παράγοντας πλήρωσης είναι μικρότερος από 0.2. Μικρή τιμή του παράγοντα πλήρωσης συνεπάγεται σημαντικό ανασυνδυασμό φορτίου στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτροδίου /ηλεκτρολύτη, που αποδίδεται στον αργό ρυθμό ανάκτησης οπής του ηλεκτρολύτη στις οξειδωμένες κβαντικές τελείες CdS.



Σχ.3.Καμπύλες I–V των ευαισθητοποιημένων με CdS QDSSCs κατασκευασμένων με χρήση ηλεκτρολύτη Na_2S διαφόρων συγκεντρώσεων που έχει διαλυθει σε μεθανόλη/νερό (7:3 κατ 'όγκο). Το φωτοηλεκτρόδιο είναι ITO/TiO_2/CBD3 και η μέτρηση διενεργείται υπό φωτισμό 100% ήλιου (AM1.5, 100 mW cm^{-2}).

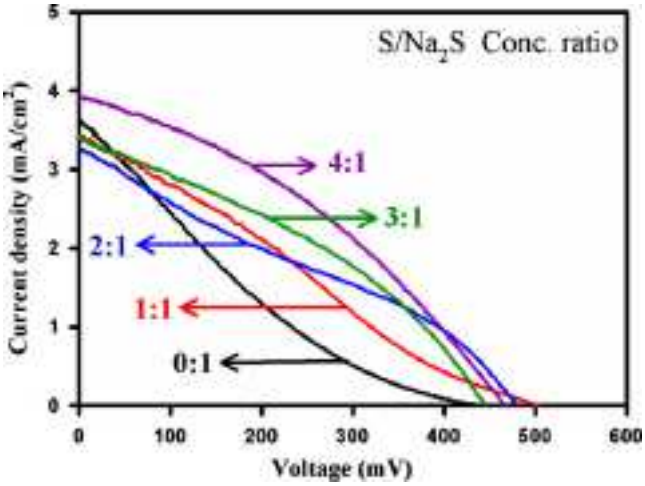
Πίνακας 2 Επίδραση της συγκέντρωσης του Na_2S στην απόδοση των ευαισθητοποιημένων QDSSCs με CdS

Na_2S conc.(M)	I_{sc}(mAcm^{-2})	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
0.1	2.97	366.8	0.19	0.21
0.3	3.33	435.2	0.17	0.24
0.5	3.63	438.4	0.17	0.28

Στη βιβλιογραφία αναφέρεταιοτι οι ηλεκτρολύτες πολυσουλφιδίων, που σχηματίζονται με τη διάλυση θειούχου άλατος και θείου σε ένα διάλυμα, ανέκαθεν χρησιμοποιούνταν αντί αυτών που περιέχουν αποκλειστικά άλας σουλφιδίου σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά. Αν και τα ακριβή χημικά είδη και οι χημικοί μηχανισμοί που εμπλέκονται σε ένα ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίου είναι πολύ περίπλοκα και προς το παρόν δεν είναι πλήρως κατανοητά, έχει αναφερθεί ότι το υπερσουλφίδιο (S_2^-) έχει μια στενή σχέση με την ανάκτηση οπών σε ένα φωτοηλεκτροχημικό σύστημα. Η παρουσία θείου και S_2^- ταυτόχρονα οδηγούν στο σχηματισμό του πολυσουλφιδίου (S_x^{2-}, x=2–5), το δε υπερσουλφίδιο (S_2^-) σχηματίζεται μέσω μιας αντίδρασης του τετρασουλφίδιου ($S_4^- \rightarrow 2S_2^-$). Η προσρόφηση του υπερσουλφίδιου σε μια επιφάνεια κβαντικών τελειών CdS συμβάλλει σημαντικά στην ανάκτηση των οπών και στο διαχωρισμό ηλεκτρονίων-οπών. Επιπλέον, το πολυσουλφιδίο (S_x^{2-}) είναι δέκτης ηλεκτρονίων λαμβάνοντας ηλεκτρόνια από το αντίθετο ηλεκτρόδιο Pt μέσω της ακόλουθης αντίδρασης:

$S_x^{2-}+2e \rightarrow S_{x-1}^{2-}+S^{2-}$ (1)

Και τα δύο αυτά φαινόμενα αναμένεται να δώσουν μια καλύτερη τιμή ανάκτησης οπής και, συνεπώς, υψηλότερη απόδοση του κελιού. Διάφορες ποσότητες θείου προστίθενται στο ηλεκτρολύτη που περιέχει 0.5 M Na_2S. Η μέγιστη συγκέντρωση του θείου που προστίθεται στον ηλεκτρολύτη είναι 2M, καθώς αυτή είναι η μέγιστη διαλυτότητα του θείου στον ηλεκτρολύτη. Οι καμπύλες I-V και οι παράμετροι των ευαισθητοποιημένων ηλεκτροδίων με κβαντικές τελείες CdS που χρησιμοποιούν τους παραπάνω ηλεκτρολύτες φαίνονται στο Σχήμα 4 και στον Πίνακα 3, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο παράγοντας πλήρωσης και η απόδοση αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του θείου, πράγμα που συνεπάγεται, ότι το πολυσουλφίδιο υπερτερεί, ως ζεύγος οξειδοαναγωγής, του S^{-2} στην ενίσχυση της απόδοσης των ευαισθητοποιημένων DSSCs με CdS. Με την προσθήκη θείου 2M, η απόδοση αυξάνεται από 0.28 (χωρίς προσθήκη θείου) σε 0.65, που αποδίδεται κυρίως στην αύξηση του παράγοντα πληρώσεως.



Σχ.4. Επίδραση της αναλογίας συγκέντρωσης του θείου/σουλφιδίου για τις χαρακτηριστικές I-V κελιών QDSSC ευαισθητοποιημένων με CdS. Οι διάφορες συγκεντρώσεις του θείου προστίθεται σε ένα διάλυμα μεθανόλης/νερού (7:3 κατ 'όγκο) που περιέχει 0.5M Na_2S. Το φωτοηλεκτρόδιο είναι ITO/TiO_2/CBD3 και η μέτρηση πραγματοποιείται υπό φωτισμό 100% ήλιου (AM1.5,100mW cm^{-2}).

Πίνακας 3. Επίδραση της αναλογίας συγκέντρωσης του θείου/σουλφιδίου στη χαρακτηριστική I-V ευαισθητοποιημένων με CdS QDSSC

$S:S^{2-}$	I_{sc}(mAcm^{-2})	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
0:1	3.63	438.4	0.17	0.28
1:1	3.38	503.5	0.25	0.43
2:1	3.27	480.0	0.30	0.46
3:1	3.39	445.9	0.35	0.54
4:1	3.94	465.1	0.36	0.65

Στο σύστημα ηλεκτρολύτη I^-/I_3^- με το σύμπλοκο ρουθηνίου, η παρουσία των άλλων συστατικών, όπως 1-προπυλο-2,3-διμεθυλιμιδαζολίο ιωδίδιο (DMPII) και 4-τριτο βουτυλοπυριδίνη (TBP) ενισχύει την απόδοση του ηλεκτρολύτη. Δυστυχώς, αυτά τα συστατικά δεν είναι κατάλληλα γιατί σε διάλυμα μεθανόλης/νερού η TBP δεν μπορεί να διαλυθεί ικανοποιητικά και το DMPII είναι ασταθές. Η χρήση του KCl ως προσθέτου αποβλέπει στην ενίσχυση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη. Έτσι, παρασκευάζονται ηλεκτρολύτες διαφόρων συγκεντρώσεων με προσθήκη KCl σε διάλυμα με διαλύτη μεθανόλη/νερό (7/3 κατ 'όγκο) που περιέχει 0.5 M Na_2S και 2M S. Η επίδραση της συγκέντρωσης του KCl στην απόδοση των ευαισθητοποιημένων με CdS ηλιακών κελιών συνοψίζεται στον Πίνακα 4. Το αποτέλεσμα δείχνει ότι η εισαγωγή του KCl αυξάνει το ρεύμα βραχυκύκλωσης και τον παράγοντα πλήρωσης, αλλά μειώνει τη Voc. Η απόδοση αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του KCl και προσεγγίζει μια μέγιστη τιμή (0.77) για συγκέντρωση 0.2M KCl. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης KCl έχει μικρή επίδραση στην απόδοση, επειδή η διαλυτότητα του KCl στο διάλυμα είναι περίπου 0.2 M. Προφανώς, η εισαγωγή του KCl αυξάνει την αγωγιμότητα του διαλύματος και ως εκ τούτου, την απόδοση του κελιού.

Πίνακας 4. Παράμετροι των καμπυλών I-V του κελιού ITO/TiO_2/CBD3 το οποίο κατασκευάστηκε με την προσθήκη KCl διαφόρων συγκεντρώσεων

KCl conc. (M)	I_{sc}(mAcm^{-2})	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
0	3.94	465.1	0.36	0.65
0.1	3.90	425.6	0.40	0.68
0.2	4.14	437.0	0.43	0.77
0.3	4.36	418.1	0.42	0.76
0.4	4.47	420.2	0.41	0.77

<u>Σύγκριση μεταξύ των ηλεκτρολυτών πολυσουλφιδίου και I^-/I_3^- στην απόδοδη των Cds-DSSCs.</u>

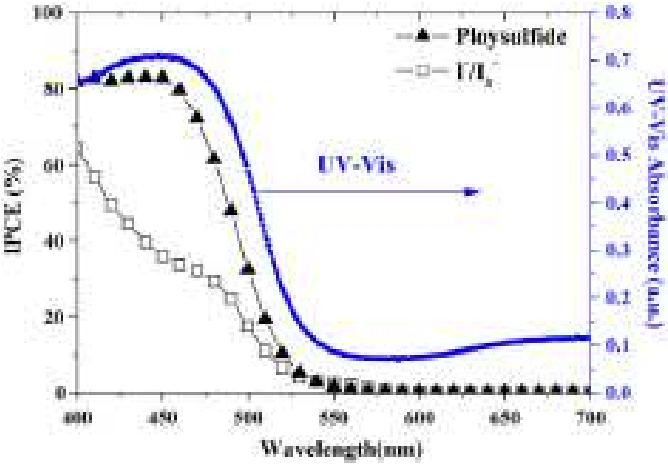
Ο βέλτιστος ηλεκτρολύτης πολυσουλφιδίου για ένα CdS-DSSC παρασκευάζεται με διαλύτη μεθανόλης/νερού (7/3 κατ 'όγκο) και περιέχει 0.5M Na_2S, 2M S και 0.2M KCl. Σε προηγούμενή τους εργασία, παρασκευάστηκαν Cds–QDSSCs με τη μέθοδο CBD χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη το ζεύγος οξειδοαναγωγής I^-/I_3^-. Το καλύτερο φωτοηλεκτρόδιο ήταν αυτό που παρασκευάστηκε με 4 κύκλους CBD και η απόδοσή του ήταν 1.84%. Το ίδιο φωτοηλεκτρόδιο (FTO/TiO_2/CdS-4) χρησιμοποιείται με ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίου. Οι καμπύλες I-V των κελιών που χρησιμοποιούν τους δύο ηλεκτρολύτες και οι σχετικές παράμετροι παρουσιάζονται στον Πίνακα 5. Σε σύγκριση με το κελί στο οποίο χρησιμοποιήθηκε το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^-, το κελί με το πολυσουλφίδιο έχει πολύ υψηλότερη Isc, αλλά χαμηλότερες τιμές των FF και Voc. Έτσι, η απόδοση που λαμβάνεται για τον ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίου (1.15%) είναι μικρότερη από ότι για ένα σύστημα I^-/I_3^- (1.84%). Χαμηλός FF ή Voc σημαίνει σημαντικό ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων των οξειδωμένων ειδών στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη.

Για τον ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίου, οι χαμηλότεροι FF και Voc μπορούν να αποδοθούν στο χαμηλότερο ποσοστό ανάκτησης οπής του πολυσουλφιδίου που οδηγεί σε μεγαλύτερη πιθανότητα για ανασυνδυασμό φορτίου.

Πίνακας 5. Παράμετροι που έχουν ληφθεί από τη μέτρηση καμπυλών I-V του κελιού FTO/TiO2/CBD4
με ηλεκτρολύτες ιωδίου/ τριϊωδιδίου και πολυσουλφιδίου.

Redox Couple	I_{sc}(mAcm^{-2})	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
S^{2-}/S_x^{2-}	6.16	466.2	0.40	1.15
I^-/I_3^-	4.30	680.8	0.63	1.84

Αντιθέτως, η υψηλότερη Isc για τον ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίου αποδίδεται στην υψηλότερη σταθερότητα των CdS, γεγονός από το οποίο συνεπάγεται επίσης ότι στο σύστημα I^-/I_3^-, ορισμένες από τις κβαντικές τελείες CdS έχουν υποβαθμιστεί από τον ηλεκτρολύτη πριν τη μέτρηση της I-V. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται, από τη διακύμανση των τιμών της I_{SC} με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις. Για τον ηλεκτρολύτη I/I_3^-, η απόδοση του κελιού μειώνεται σταθερά με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις, ενώ καμία εμφανής μεταβολή δεν παρατηρήθηκε για το σύστημα πολυσουλφιδίου. Για τα δύο κελιά που χρησιμοποιούν διαφορετικούς ηλεκτρολύτες μετρήθηκαν τα IPCE από το I_{SC} σε διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης και παρουσιάζονται στο Σχήμα 5. Οι τιμές IPCE είναι υψηλότερες για τον ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίου, από εκείνες του ζεύγους οξειδοαναγωγής I^-/I_3^-, σύμφωνα με την υψηλότερη I_{SC} που φαίνεται στον Πίνακα 5. Χρησιμοποιώντας το πολυσουλφίδιο, μπορεί να ληφθούν τιμές IPCE 80%, για μήκη κύματος μικρότερα από 450 nm επιπλέον δε, το φάσμα του IPCE μοιάζει με εκείνο του φάσματος απορρόφησης UV-vis (φαίνεται επίσης στο σχήμα 5).



Σχ.5 Σύγκριση μεταξύ φασμάτων IPCE CdS-QDSSCs χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτες το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I/I_3^- ή πολυσουλφίδιο. Το φωτοηλεκτρόδιο είναι FTO/TiO_2/CBD-4 και το φάσμα απορρόφησης UV-vis φαίνεται επίσης στην εικόνα αυτή.

Αντιθέτως, το φάσμα IPCE για το κελί με I^-/I_3^- αποκλίνει από το φάσμα UV-vis. Αυτό οφείλεται στην υποβάθμιση των κβαντικών τελειών CdS από τον ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια της μέτρησης IPCE. Επειδή το μήκος κύματος σαρώθηκε πολύ απότομα, η υποβάθμιση του CdS στην προηγούμενη μέτρηση (μικρού μήκους κύματος) οδηγεί σε μια χαμηλότερη τιμή φωτορεύματος στο τελευταίο στάδιο και επομένως σε μικρότερο IPCE. Η απόδοση που έχει ληφθεί για το CdS εξακολουθεί να είναι χαμηλή σε σύγκριση με εκείνη των QDSSCs που χρησιμοποιούν ως ευαισθητοποιητές σύμπλοκα ρουθηνίου. Η χαμηλή απόδοση του CdS-QDSSC οφείλεται στο χαμηλότερο συντελεστή πλήρωσης του ηλεκτρολύτη, καθώς και την απορρόφηση σε στενό φάσμα του CdS στο φως του ήλιου. Η χρήση άλλου προσθέτου για την αναστολή του ανασυνδυασμού φορτίου στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη στο TiO_2 είναι μια πιθανή μέθοδος για την αύξηση του παράγοντα πλήρωσης. [4]

Συνοψίζοντας, το πείραμα των Yuh-Lee Lang και Chi-Hsiu Chang δείχνει ότι:

- ένας συν-διαλύτης αλκοόλης (μεθανόλης) / νερού με βέλτιστη αναλογία όγκων 7:3 είναι καλός διαλύτης για ηλεκτρολύτη, λόγω της ικανότητας διείσδυσης του ηλεκτρολύτη σε ένα μεσοπορώδες φωτοηλεκτρόδιο TiO_2 και του βαθμού διαστάσεως του ιόντος στον ηλεκτρολύτη.
- Η απόδοση του κελιού ενισχύεται από την παρουσία αλάτων (KCl 0.2M), όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα στον Πίνακα 4.
- Όσον αφορά στην επιλογή οξειδοαναγωγικού ζεύγους, αν και το I^-/I_3^- έχει υψηλότερη απόδοση από πολυσουλφίδιο, το τελευταίο έχει σημαντικά καλύτερη τιμή IPCE γεγονός που το καθιστά καταλληλότερο για ηλεκτρολύτες. Το ζεύγος πολυσουλφιδίου είναι επίσης πιο σταθερό δίνοντας στο κελί μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.

4. Ο ρόλος του αντίθετου ηλεκτροδίου

Το αντίθετο ηλεκτρόδιο (CE) αποτελεί ένα από τα τρία βασικά μέρη ενός ηλιακού κελιού γι' αυτό και ο ρόλος τους είναι σημαντικός. Αρχικά συλλέγει τα ηλεκτρόνια από ένα εξωτερικό κύκλωμα και στη συνέχεια μειώνει το οξειδοαναγωγικό ζεύγος έτσι ώστε να αναγεννηθεί ο ευαισθητοποιητής μετά την έγχυση των ηλεκτρονίων.[2]

Το «ιδανικό» αντίθετο ηλεκτρόδιο πληροί τις παρακάτω προδιαγραφές:

1. Χημική σταθερότητα στον ηλεκτρολύτη, το οποίο σημαίνει καμία αξιόλογη αλλοίωση του υλικού του CE.
2. Καλή διασύνδεση μεταξύ του αγώγιμου διαφανούς οξειδίου (CTO) και του μετάλλου ή οργανικών καταλυτών.
3. Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία επιτυγχάνεται μέσω μικρής αντίστασης στη μεταφορά ηλεκτρονίων.
4. Χαμηλό κόστος, καθώς τα περισσότερα CEs που χρησιμοποιούνται είναι ευγενή μέταλλα (Pt Au).

4.1. Τα πιο διαδεδομένα CEs.

Τα αντίθετα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται συνήθως στις ηλεκτροχημικές κυψελίδες είναι μεταλλικά υλικά όπως Pt και Au λόγω της ηλεκτροχημικής τους σταθερότητας και της μικρής αντίστασής τους στη μεταφορά ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα σε ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες για την επιλογή του αντίθετου ηλεκτροδίου πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τόσο η χημική συγγένεια με τον ηλεκτρολύτη όσο και το κόστος κατασκευής. Για αυτούς τους λόγους ερευνώνται εναλλακτικά CEs είτε αλλάζοντας τη δομή του CE είτε χρησιμοποιώντας διαφορετικά υλικά όπως Cu_2S, CoS ή υλικά με βάση τον άνθρακα.[3]

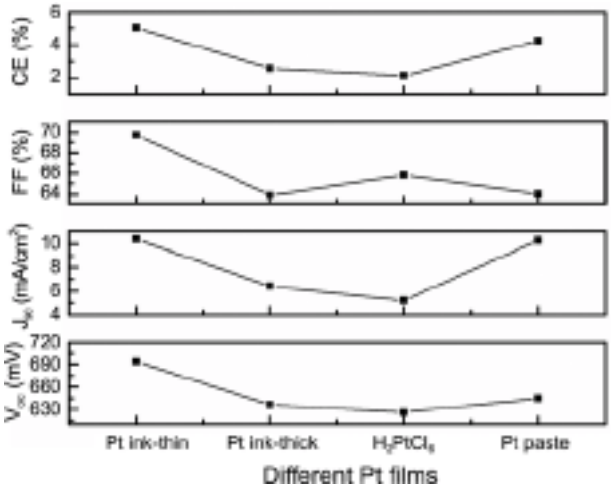
4.2. Τα CEs που χρησιμοποιούνται στα DSSCs.

Συνήθως, ως αντίθετα ηλεκτρόδια στα DSSCs χρησιμοποιούνται η πλατίνα (Pt) και οι μεταλλικές δομές με βάση το λευκόχρυσο λόγω της υψηλής καταλυτικής τους δραστηριότητα και της διαβρωτικής τους σταθερότητα ενάντια στο ιώδιο του ηλεκτρολύτη. Οι Sang Hern Kim και Chang Woo Park πειραματίστηκαν με διάφορες μεθόδους επικάλυψης πλατίνας σε γυαλί FTO και μέτρησαν την αντίσταση των CE. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1

Type of Pt Coating on FTO Glass	R_{sheet} (Ω/sq)
Pt ink-thick	6.15
Pt ink-thin	8.08
Pt paste	8.16
H2 PtCl6	8.44
No coating	10.05

Όμως, η αντίσταση είναι ένας μόνο από τους παράγοντες που καθιστούν ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο αποτελεσματικό. Το αντίθετο ηλεκτρόδιο που δημιουργήθηκε χρησιμοποιώντας παχύρευστη πάστα λευκόχρυσου έχει όλες τις άλλες καλές ιδιότητες εκτός από το πορώδες εξαιτίας του οποίου έχει πολύ ασθενή καταλυτική δραστηριότητα. Το αντίθετο ηλεκτρόδιο που είναι φτιαγμένο από αραιό μελάνι λευκόχρυσου διατηρεί τη σωστή ισορροπία σε όλες τις ιδιότητες. Είναι ανώτερο από τα άλλα δυο φιλμ στην ηλεκτρική αγωγιμότητα, στην ομοιομορφία επιφάνειας και το πορώδες, στη διασύνδεση των μορίων Pt, στην οπτική διαπερατότητα και στην ανταγωνιστικότητα κόστους. Από αυτή την οπτική, δοκιμάστηκαν και τις τέσσερεις δομές μετρώντας την τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}), το παράγοντα πλήρωσης (FF), τη πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}) και την απόδοση (CE) των DSSC. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 1.



Σχ.1. Σύγκριση των παραμέτρων απόδοσης των DSSCs κατασκευασμένων από διαφορετικά είδη Pt προκειμένου να λειτουργήσουν ως καταλυτικά στρώματα στα αντίθετα ηλεκτρόδια.

Μπορεί να εξαχθεί ως συμπέρασμα ότι το αντίθετο ηλεκτρόδιο που παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας αραιό μελάνι πλατίνας και περιέχει νανοσωματίδια είναι ένας πολλά υποσχόμενος υποψήφιος για την εφαρμογή του σε DSSC πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα FTO.[4] Ωστόσο, η Pt είναι ένα ευγενές μέταλλο και σχετικά ακριβό. Το κόστος του αντίθετου ηλεκτροδίου από Pt αντιπροσωπεύει πάνω από το 40% του συνολικού κόστους του DSSC, ανεξάρτητα από τη μέθοδο παρασκευής του.

Επιπλέον, η αργή διάλυση του αντίθετου ηλεκτροδίου Pt στο διαβρωτικό οξειδοαναγωγικό ζεύγος I_3^-/I^- του ηλεκτρολύτη επιδεινώνει τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα του DSSC. Επομένως, θα πρέπει να ερευνηθούν άλλα υλικά που να είναι άμεσα διαθέσιμα, αποδοτικά και να μπορούν να επιδείξουν συγκρίσιμα καταλυτικά αποτελέσματα στη μείωση τριϊωδιδίου σε DSSCs. Με αυτό το σκεπτικό, ο Qiquan Qiao πειραματίστηκε με σύνθετα άνθρακα/TiO_2 και νανοΐνες άνθρακα ως αντίθετο ηλεκτρόδιο το οποίο είχε συγκρίσιμη απόδοση με εκείνη της Pt όσον αφορά την πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}) και την τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}). Οι μετρήσεις της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS) έδειξαν ότι τα αντίθετα ηλεκτρόδια με νανοσωματίδια άνθρακα και νανοΐνες άνθρακα παρουσίασαν μικρότερη αντίσταση μεταφοράς φορτίου (R_{ct}), γεγονός που υποδηλώνει ότι τα αντίθετα αυτά ηλεκτρόδια είναι αποτελεσματικοί ηλεκτροκαταλύτες για τα DSSCs. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 και στον Πίνακα 3.

Πίνακας 2. Παράμετροι συσκευής DSSC από συνθετικό άνθρακα/TiO2 και αντιηλεκτρόδιο Pt

CE	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	R_s (Ωcm^2)
Carbon/TiO_2 composite	12.53	0.7	0.57	5.5	14.75
Platinum	12.48	0.73	0.65	6.4	11.37

Πίνακας 3. Σύγκριση των παραμέτρων του κελιού με αντίθετο ηλεκτρόδιο νανοΐνών άνθρακα και Pt. (R_{stot}: συνολική αντίσταση σειράς, και J_o:ανάστροφο ρεύμα κορεσμού).

CE	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	J_0 (mA/cm^2)	R_{stot} (Ωcm^2)
Carbon nanofiber	12.60	0.76	0.57	5.5	4.47×10^{-9}	15.5
Platinum	13.02	0.75	0.71	6.97	3.58×10^{-9}	4.8

Συμπερασματικά, το σύνθετο άνθρακα/TiO2 και οι νανοΐνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτική επιλογή αντί της Pt σε DSSCS χάρη στο χαμηλό τους κόστος και στην ανθεκτικότητά τους στη διάβρωση από το ιώδιο. Αν και η απόδοση των DSSC με τη χρήση των παραπάνω ηλεκτροδίων ήταν χαμηλότερες από εκείνες των κελιών με Pt, κάποιες από τις παραμέτρους συμπεριλαμβανομένων και των J_{sc}, V_{oc} ή FF είναι εφάμιλλες. Τα αντίθετα ηλεκτρόδια του σύνθετου άνθρακα /TiO_2 και νανοΐνών άνθρακα έχουν δείξει δυνατότητες ως αποτελεσματικοί ηλεκτροκαταλύτες με χαμηλή αντίσταση στη μεταφορά φορτίου (R_{ct}) και μεγάλη επιφάνεια για τη μείωση ιόντων I_3^-. Η χρήση νανοσωματιδίων άνθρακα και των νανοΐνών άνθρακα στα αντίθετα ηλεκτρόδια έχει μεγάλες πιθανότητες να φέρει τη χαμηλού κόστους τεχνολογία DSSC ένα βήμα πιο κοντά στην εμπορευματοποίηση. [5]

4.3. Τα CEs που χρησιμοποιούνται σε QDSSCs

Από τη στιγμή που το οξειδοαναγωγικό ζεύγος πολυσουλφιδίων (S^{2-}/S_x^{2-}) χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης σε QDSSCs, η αντικατάσταση της Pt με άλλα αντίθετα ηλεκτρόδια ήταν επιβεβλημένη. Με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος πολυσουλφιδίων συχνά συνδυάζονται ως αντίθετα η πλατίνα (Pt), ο χρυσός (Au), ο άνθρακας (C) και ο υποθειούχος χαλκός (Cu_2S). Μεταξύ αυτών των υλικών ο άνθρακας είναι ιδανική εναλλακτική επιλογή αντί των ηλεκτροδίων πλατίνας εξαιτίας της καταλυτικής δραστικότητας και της επαρκούς αγωγιμότητας που διαθέτει. Επιπλέον, τα ηλεκτρόδια άνθρακα μπορούν να παρασκευαστούν με τη μορφή μεσοπορώδους υλικού το οποίο μπορεί να αυξήσει το ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων για την αναγωγή ιόντων S_2^{2-}. Η μειωμένη αντίσταση μεταφοράς φορτίου καθιστά τον άνθρακα ιδανικό ηλεκτρόδιο για τα QDSSCs. Πρόσφατα, οι Mora-Sero et al. (2008) εκτίμησαν ότι το ηλεκτρόδιο πλατίνας αποτελούσε περιοριστικό παράγοντα για την απόδοση των κυψελίδων εξαιτίας της ισχυρής απορρόφησης ιόντων σουλφιδίου στην επιφάνεια της πλατίνας, τα οποία βλάπτουν την καταλυτική της δραστηριότητα. Ομοίως, οι Lee και Lo (2009) έδειξαν ότι το αντίθετο ηλεκτρόδιο Au σε CdS/CdSe QDSSCs είναι ανθεκτικότερο από την πλατίνα στα ιόντα του θείου δίνοντας υψηλότερες αποδόσεις της τάξης του 4.2% (100 mW/cm^2). Επιπλέον, οι Zang et al. (2010) έδειξαν ότι η απόδοση των φωτοβολταϊκών συσκευών με CdS μπορεί να αυξηθεί από 0.13% μέχρι 1.47% αντικαθιστώντας απλά τη πλατίνα με αντίθετο ηλεκτρόδιο άνθρακα. Σε μία πρόσφατη μελέτη το αντίθετο ηλεκτρόδιο Cu_2S βρέθηκε επίσης να δίνει υψηλή απόδοση. Οι Shen et al. (2010) χρησιμοποίησε αυτό το υλικό σε CdSe QDSSCs και πέτυχαν απόδοση της τάξης του 1.8% (100mW/cm^2). Επιπλέον, η ομάδα του Meng χρησιμοποίησε σε συνδυασμό Cu_2S/άνθρακα ως αντίθετο ηλεκτρόδιο σε QDSSCs CdS/CdSe και είχε απόδοση 3.1% (100 mW/cm^2) (Deng et al., 2010 Παράλληλα, αυτό το σύνθετο αντίθετο ηλεκτρόδιο υπερέχει προς τα συνήθως χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια Pt, Au και τα ηλεκτρόδια άνθρακα. Επιπλέον, τα ηλεκτρόδια με χαμηλή αντίσταση μεταφοράς φορτίου βελτιώνουν σημαντικά τις αποδόσεις [1] .

4.3.1. CEs με βάση τον άνθρακα

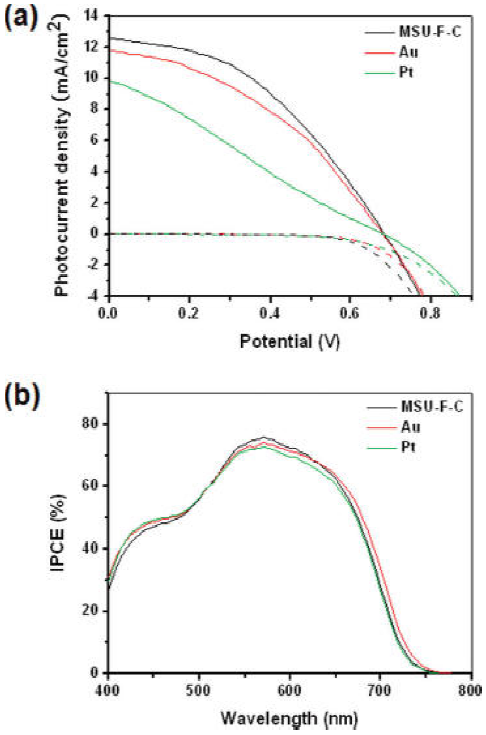
Σε QDSSCs, χρησιμοποιούνται συχνότερα ως ηλεκτρολύτης ζεύγος οξειδοαναγωγής πολυσουλφιδίων και ως αντίθετο ηλεκτρόδιο η πλατίνα. Όμως, το CE πλατίνας παρουσιάζει χαμηλή δραστηριότητα στον πολυσουλφιδικό ηλεκτρολύτη παρά την υψηλή του ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα για τη μείωση του τριϊωδίου στα DSSCs. Αυτό οφείλεται κυρίως στη χημική απορρόφηση των ενώσεων του θείου στην επιφάνεια της πλατίνας, η οποία μπορεί να εμποδίσει τη μεταφορά ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια CE/ηλεκτρολύτη. Έτσι, αρκετοί ερευνητές προτείνουν εναλλακτικά ευγενή αμέταλλα υλικά ικανά να αντικαταστήσουν το Au ή την Pt ως ηλεκτροκαταλύτες. Στα υλικά αυτά συμπεριλαμβάνονται τα CoS, Cu_2S και υλικά με βάση τον άνθρακα. Μεταξύ αυτών, ο άνθρακας είναι το πιο ευρέως ερευνημένο υλικό ως αντίθετο ηλεκτρόδιο που δεν περιέχει πλατίνα επειδή είναι χαμηλού κόστους, σε αφθονία στη φύση και με καλή αντίσταση στη διάβρωση.

Οι Minsu Seol, Easwaramoorthi Ramasamy, Jinwoo Lee και Kijung Yong, μελέτησαν ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο το οποίο δεν περιέχει ευγενές μέταλλο, αλλά αφρό μεσοδομημένων πόρων άνθρακα (MSU-F-C) έτσι ώστε να κατασκευάσουν QDSSC υψηλής απόδοσης τα οποία έχουν ως φωτοηλεκτρόδιο το CdSe/CdS /ZnO. Ο σκοπός της μελέτης τους ήταν να συγκρίνουν τα αντίθετα ηλεκτρόδια τα οποία περιέχουν ευγενές μέταλλο και αυτά που δεν περιέχουν ευγενές μέταλλο. Για το λόγο αυτό παρασκευάσθηκαν επίσης QDSSCs χρησιμοποιώντας Au και Pt. Οι χαρακτηριστικές J-V και το IPCE των κελιών μετρήθηκαν για να συγκρίνουν τις επιδόσεις τους με διαφορετικά αντίθετα ηλεκτρόδια. Ακόμη, χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS) για να εξεταστούν και να συγκριθούν τα χαρακτηριστικά κάθε αντίθετου ηλεκτροδίου. Τέλος, ελέγχθηκε η ανθεκτικότητα με τη γήρανση στο σκοτάδι σε θερμοκρασία δωματίου. Η εργασία αυτή δείχνει ότι το ηλεκτρόδιο MSU-F-C παρουσιάζει εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα στον ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίων και μπορεί να αντικαταστήσει με επιτυχία τα υπάρχοντα αντίθετα ηλεκτρόδια.

Το Σχήμα 2 εμφανίζει το διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) για το ηλιακό κελί το οποίο έχει ευαισθητοποιηθεί με κβαντικές τελείες CdSe/CdS-ZnO, χρησιμοποιώντας MSU-FC, Au και Pt ως CE στο σκοτάδι και σε προσομοίωση ενός ήλιου (AM 1.5G). Ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από 0,5M Na_2S, 2M S, και 0,2M KCl σε διαλύτη μεθανόλης: νερού (7:3 κατά όγκο αναλογία). Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται η τάση ανοικτού κυκλώματος (Voc), η πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης (Jsc), ο παράγοντας πλήρωσης (FF), και η απόδοση (η). Σε όλες τις περιπτώσεις η τιμή της Voc ήταν ~ 680 mV. Είναι γνωστό ότι η ελάχιστη ζώνη αγωγιμότητας του ZnO είναι υψηλότερη από εκείνη των SnO_2 και TiO_2 και ως εκ τούτου, με ένα σταθερό επίπεδο οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη, μπορεί να προκληθεί η υψηλή Voc.

Πίνακας 4.Φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά των QDSSCs με διαφορετικά αντίθετα ηλεκτρόδια σε φωτισμό 100mW/cm^2, AM 1.5G.

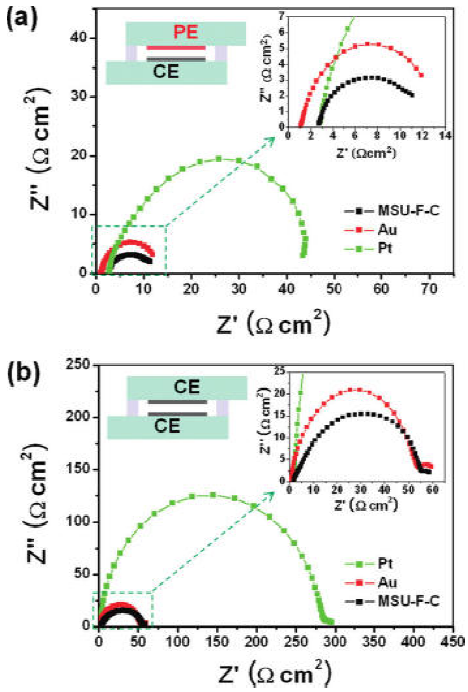
	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)
MS U-F-C	685	12.6	0.42	3.60
Au	681	11.8	0.39	3.16
Pt	682	9.9	0.25	1.71



Σχ2. (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης και (b) φάσματα IPCE των QDSSCs που βασίζονται στα MSU-F-C, Au και Pt CE. (a) Οι διακεκομμένες γραμμές μετρώνται στο σκοτάδι και οι συνεχείς σε φωτισμό ενός ηλίου (100 mW/cm^2, AM 1.5 G).

Η κυψελίδα με MSU-F-C CE είχε την υψηλότερη απόδοση της τάξης του 3.60%, με Voc, Jsc, και FF της τάξης του 685mV, 12.6 mA/cm^2 και 0.42 αντίστοιχα. Η αύξηση της απόδοσης οφείλεται στην αύξηση των J_{sc} και FF. Τα φάσματα IPCE για τις αντίστοιχες κυψελίδες φαίνονται στο σχήμα 2b. Προφανώς, η χρήση του "συνευαισθητοποιητή" καθιστά δυνατή τη χρήση ολόκληρης της περιοχής του ορατού φάσματος μέχρι τα 750nm. Το μέγιστο IPCE (77% στα 570nm) παρατηρήθηκε στην κυψελίδα με MSU-F-C CE. Η υψηλές τιμές των Jsc, FF, και ρεύμα του κελιού στο σκοτάδι με MSU-FC CE αποκαλύπτουν ότι η μείωση του ζεύγους πολυσουλφιδίων γίνεται γρήγορα στο CE, σε σύγκριση με τα CE των Au και Pt.

Από την άλλη πλευρά, είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι το κελί με CE Pt έδειξε IPCE συγκρίσιμη με άλλα CEs σε όλη την περιοχή του φάσματος, παρόλο που εμφάνισε πολύ χαμηλότερη Jsc από αυτα στα αποτελέσματα J-V. Πιθανότατα αυτό οφείλεται στη διαφορά της ισχύος της έντασης του φωτός που χρησιμοποιείται στο σύστημα μέτρησης IPCE και στη μέτρηση J-V. Άρα με τα ίδια φωτοηλεκτρόδια και ηλεκτρολύτη όλα τα κελιά των διαφορετικών CEs παρουσιάζουν όμοια φάσματα IPCE. Όμως, σε φωτεινότητα υψηλής έντασης όπως το φως ενός ήλιου ο ρυθμός ανασυνσυασμού ηλεκτρονίων – οπών αυξάνεται σημαντικά και ο ρόλος του CE γίνεται σημαντικός. Η χαμηλή τιμή της J_{sc} της κυψελίδας με CE Pt δείχνει ότι ο ανασυδνυασμός των οπών δεν είναι επαρκής γεγονός το οποίο μπορεί να οφείλεται στη μικρή ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα της Pt εξαιτίας της μείωσης του οξειδωμένου είδους του οξειδοαναγωγικού ζεύγους. Οι χαμηλές τιμές των FF και της πυκνότητας ρεύματος στο σκοτάδι επίσης δηλώνουν την ασθενή ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα του αντίθετου ηλεκτροδίου. Για την αποκάλυψη των ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών των ηλεκτροδίων MSU-F-U, Au και Pt, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις EIS σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Το σχήμα 3a απεικονίζει τα διαγράμματα Nyquist των αντίστοιχων κυψελίδων. Η ύπαρξη ενός μόνο τόξου δείχνει ότι το τόξο υψηλής συχνότητας που σχετίζεται με τη διαδικασία μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια CE/ηλεκτολύτη συγχωνεύεται με το τόξο χαμηλής συχνότητας που σχετίζεται με τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο φωτοηλεκτρόδιο ZnO NW. Ενώ είναι δύσκολο να διακρίνουμε τη συνεισφορά του κάθε μέρους στη διαδικασία μεταφοράς φορτίου, μπορεί να γίνει η σύγκριση μεταξύ της καταλυτικής δραστηριότητας των CEs με βάση το μέγεθος του τόξων των αντίστοιχων κυψελίδων επειδή όλες οι κυψελίδες χρησιμοποιούν ίδιο ηλεκτολύτη και φωτοηλεκτρόδιο. Η μεγεθυμένη εικόνα στο Σχήμα 3a δείχνει ότι η κυψελίδα με το αντίθετο ηλεκτρόδιο MSU-F-C έχει το μικρότερο τόξο, υποδηλώνοντας ότι έχει την καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα᾽ άρα παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές FF και η. Εξαιτίας της υψηλότερης αγωγιμότητας του Au, η κυψελίδα με αντίθετο ηλεκτρόδιο τον Au έδειξε χαμηλότερο σημείο αφετηρίας στη περιοχή υψηλής συχνότητας συγκριτικά με το MSU-F-C. Χρησιμοποιήθηκε θερμικά επιπλατινωμένο CE και έτσι έδειξε χαμηλότερη αγωγιμότητα συγκριτικά με το Au που έχει παρασκευαστεί μέσω εξάτμισης. Από την άλλη μεριά, η κυψελίδα με Pt CE είχε το μεγαλύτερο τόξο εξαιτίας της κακής καταλυτικής δραστηριότητας στον πολυσουλφιδικό ηλεκτρολύτη.



Σχ.3 Διαγράμματα Nyquist των (a)QDSSCs και (b)λεπτή στρώση συμμετρικών κυψελίδων με διάφορα CEs. (Ένθετο) Μεγεθυμένη κλίμακα της περιοχής χαμηλών τιμών.

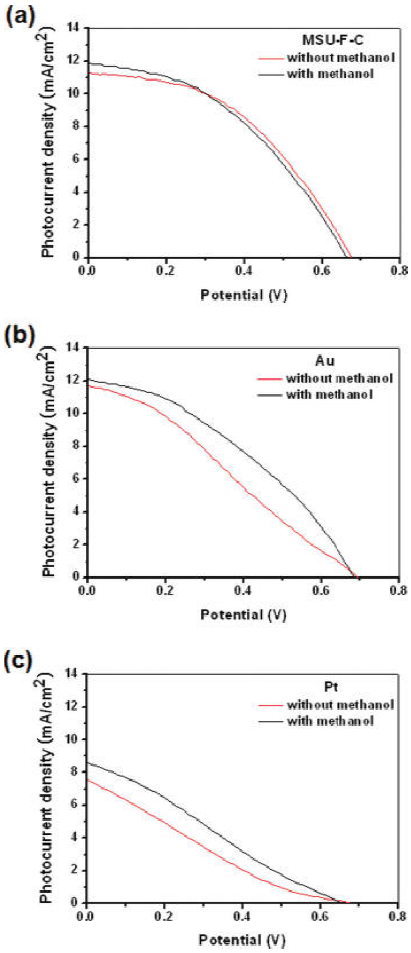
Για την ανάλυση της υπάρχουσας αντίστασης στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/CE, έγινε λήψη φασμάτων EIS από λεπτή στρώση συμμετρικών κυψελίδων κατασκευασμένων από δύο πανομοιότυπα ηλεκτρόδια τα οποία περιέχουν τον πολυσουλφιδικό ηλεκτρολύτη όπως φαίνεται στο σχήμα 3b. Η αντίσταση μεταφοράς φορτίου (R_{ct}), η οποία αποτελεί ένδειξη της αντίστασης μεταφοράς ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και έτσι μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα για την μείωση των $S_x^{2-,}$ θα μπορούσε να ληφθεί τοποθετώντας το τόξο που παρατηρείται σε υψηλότερες συχνότητες σε διαγράμματα Nyquist (Σχήμα 3b) στο κύκλωμα Randles. Η πλατίνα παρουσίασε την υψηλότερη $R_{ct,}$ όπως είναι αναμενόμενο από τη χαμηλή φωτοβολταϊκή απόδοση που έδωσε όταν χρησιμοποιήθηκε σε κελί. Ο λόγος για την υψηλή τιμή R_{ct} της Pt είναι γνωστός. Ο πολυσουλφιδικός ηλεκτρολύτης περιέχει ενώσεις όπως S^{2-} ή θειόλη που δημιουργούν χημικές προσροφήσεις στην επιφάνεια της Pt, μειώνοντας έτσι την επιφανειακή δραστικότητα και την αγωγιμότητα της. Το μεγεθυμένο σχήμα (ένθετο στο Σχήμα 3b) έδειξε ότι το MSU-F-C και ο Au είχαν παρόμοια R_{ct} η οποία είναι μικρότερη από εκείνη της Pt, δείχνοντας σαφέστατα ότι είχαν καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα στον πολυσουλφιδικό ηλεκτρολύτη. Η R_{ct} έχει σχέση με την αντίσταση (R_s) σύμφωνα με την εξίσωση

$$R_s = R_{FTO} + R_{ct} + R_{diff}$$

όπου R_{fto} και R_{di} είναι η αντίσταση του υποστρώματος FTO και η αντίσταση της διάχυσης του ηλεκτρολύτη αντίστοιχα. Επιπλέον, η R_s έχει σχέση με το σχήμα της καμπύλης J-V σύμφωνα με την εξίσωση

$$J = J_{ph} - J_0 \exp\left(\frac{q(V + JR_s)}{mk_BT} - 1\right) - \frac{V + JR_s}{R_{sh}}$$

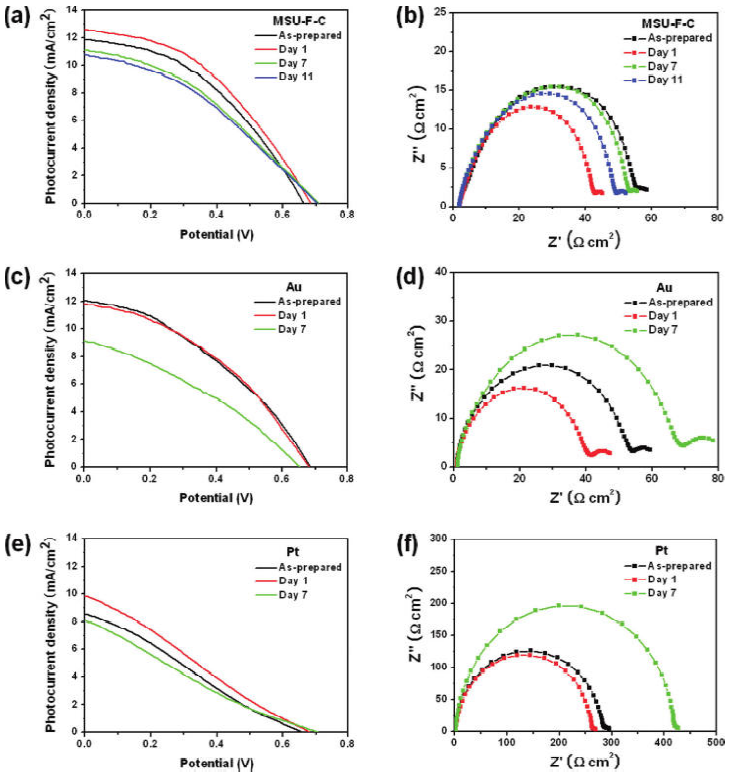
όπου J_{ph}, J_o, m και R_{sh} είναι η πυκνότητα φωτορεύματος που έχει μοντελοποιηθεί ως μία πηγή ρεύματος, η αντίστροφη πυκνότητα κορεσμού ρεύματος, ο παράγοντας ιδανικότητας, και η αντίσταση διακλάδωσης αντίστοιχα. Η εξομοίωση των καμπυλών J-V σύμφωνα με την εξίσωση της διόδου δείχνει ότι όσο αυξάνεται η R_s μειώνεται ο FF. Σε κατάσταση βραχυκυκλώματος (V=0), η R_s επίσης επηρεάζει την απόκλιση του J_{sc}.. Έτσι, οι δύο εξισώσεις υποδηλώνουν ότι η χαμηλή R_{ct} μειώνει την R_s και επομένως αυξάνει τις τιμές των FF και J_{sc}. Μ αυτόν τον τρόπο μπορούν να εξηγηθούν τα αποτελέσματα των υψηλών τιμών FF και J_{sc} που λαμβάνονται από τις κυψελίδες με MSU-F-C και Au όπως φαίνονται στο Σχήμα 2 και στον Πίνακα 4. Ενώ ο άνθρακας έχει χαμηλότερη καταλυτική δραστηριότητα απ' ότι ο Au εξαιτίας της αργής εγγενούς κινητικής, η υπερβολικά μεγάλη επιφάνεια με τα τεράστιου μεγέθους μεσοπορώδη υλικά ου ηλεκτροδίου MSU-F-C οδηγεί σε ένα αυξημένο ρυθμό μείωσης S_x^{2-} καθώς επίσης και σε εύκολη διείσδυση του ηλεκτρολύτη. Οι Mora Sero et al. τόνισαν ότι η χρήση της μεθανόλης στον ηλεκτρολύτη ενδέχεται να δώσει μια λανθασμένα υψηλή απόδοση επειδή ακριβώς η οξείδωση της μεθανόλης στο φωτοηλεκτρόδιο είναι μη αναγεννητική και ενεργεί για να θυσιάσει δότη. Για να δοκιμαστούν πρακτικά οι ιδέες αυτές, οι κυψελίδες κατασκευάστηκαν με ηλεκτρολύτη χωρίς μεθανόλη (0.5M Na_2S, 2M S, 0.2M KCl σε νερό) και τα χαρακτηριστικά J-V υπολογίζονται σε σκοτάδι και σε εξομοιωτή ενός ήλιου AM 1.5G όπως φαίνεται στο σχήμα 4.



Σχ.4. Τα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος–τάσης των QDSSCs με ηλεκτρολύτη χωρίς μεθανόλη και ηλεκτρολύτη που περιέχει μεθανόλη μετρημένα σε συνθήκες φωτεινότητας ενός ηλίου (100mW/cm^2). Κυψελίδες με (a) MSU-F-C (b) Au και (c) Pt CE s.

Σε όλες τις περιπτώσεις, η τιμή της V_{oc} αυξήθηκε ελαφρά όταν χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολύτης χωρίς μεθανόλη, δείχνοντας ότι έχει πιο θετικό δυναμικό οξειδοαναγωγής σε σχέση με εκείνον της μεθανόλης. Όμως, οι κυψελίδες με Au και Pt CE παρουσίασαν μειωμένη απόδοση κατά 30-40%, εξαιτίας της μείωσης των τιμών των FF και J_{sc}.. Οι Lee et al. ανέφεραν ότι η μεθανόλη που χρησιμοποιείται ως συνδιαλύτης με νερό βελτιώνει τη διείσδυση και την ύγρανση του ηλεκτρολύτη στο πλέγμα του TiO_2 μειώνοντας την επιφανειακή τάση. Στα παραπάνω πειράματα παρατηρήθηκε ότι η χρήση της μεθανόλης αύξησε τη διαλυτότητα του θείου που διαλύεται δύσκολα στο νερό. Επομένως, στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη χωρίς μεθανόλη η χαμηλή διαλυτότητα προκαλεί χαμηλή ποσότητα διαλυμένου πολυσουλφιδικού οξειδοαναγωγικού ζεύγους και με αντίθετο ηλεκτρόδιο βασισμένο σε ευγενή μέταλλα, όπως Pt και Au η μείωση αυτή συμβαίνει εξαιτίας της απορρόφησης των ενώσεων του θείου στην επιφάνεια του CE.

Ως αποτέλεσμα, για την περίπτωση των CEs που βασίζονται στα ευγενή μέταλλα, η χρήση του ηλεκτρολύτη χωρίς μεθανόλη μειώνει τις τιμές των FF και J_{sc} και συνεπώς την απόδοση. Από την άλλη μεριά, στην περίπτωση του MSU-F-C CE, αν και η χρήση του ηλεκτρολύτη χωρίς μεθανόλη μειώνει ελαφρώς το J_{sc} εξαιτίας της χαμηλότερης ποσότητας διαλυμένου πολυσουλφιδικού ζεύγους και της υψηλής επιφανειακής τάσης του ηλεκτρολύτη, η τάση ανοιχτού κυκλώματος αυξάνει ελαφρά και ο FF παραμένει ίδιος επειδή ακριβώς η μείωση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους δεν είναι μεγάλη στο MSU-F-C CE εξαιτίας της σχετικά αδύναμης απορρόφησης στην επιφάνεια. Έτσι, η απόδοση της κυψελίδας με MSU-F-C CE έχει ίδια τιμή ανεξάρτητα από τη χρήση της μεθανόλης στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη, η οποία ξεκάθαρα δείχνει ότι δεν τίθεται ζήτημα υπερεκτίμησης στον υπολογισμό της απόδοσης. Η σταθερότητα στα τεστ γήρανσης είναι ένα σημαντικό ζήτημα για τις ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες που χρησιμοποιούν υγρό διαλύτη συμπεριλαμβανομένων των QDSSCs και των DSSCs. Η ανθεκτικότητά των κυψελίδων ελέγθηκε με διάφορα CEs. Το Σχήμα 5 δείχνει τα χαρακτηριστικά J-V των QDSSCs και των γραφικών διαγραμμάτων Niquist των συμμετρικών κελιών για γήρανση στο σκοτάδι και σε θερμοκρασία δωματίου. Ο ηλεκτρολύτης με μεθανόλη χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις κυψελίδες. Σε όλες τις περιπτώσεις, η R_{ct} μειώθηκε ελαφρά μετά από μία μέρα (Σχήμα 5b, 5d και 5f) εξαιτίας της σταθεροποίησης της διεπιφάνειας CE/ηλεκτρολύτη. Ως αποτέλεσμα, οι τιμές των FF και J_{sc} αυξάνουν ελαφρά για τα MSU-F-C και Pt και παραμένουν σταθερές για το Au.



Σχ. 5. (a, c, e) χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης των QDSSCs και (b,d,f) διαγράμματα Niquist συμμετρικών κυψελίδων με τη χρήση ποικίλων ηλεκτροδίων σε θερμοκρασία δωματίου σε γήρανση στο σκοτάδι.

Ωστόσο, μετά από 7 ημέρες γήρανσης στο σκοτάδι τα ηλεκτρόδια Pt και Au έδειξαν μεγαλύτερη της R_{ct} και έτσι παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές J_{sc} και FF απ' ότι οι μη-γηρασμένες κυψελίδες

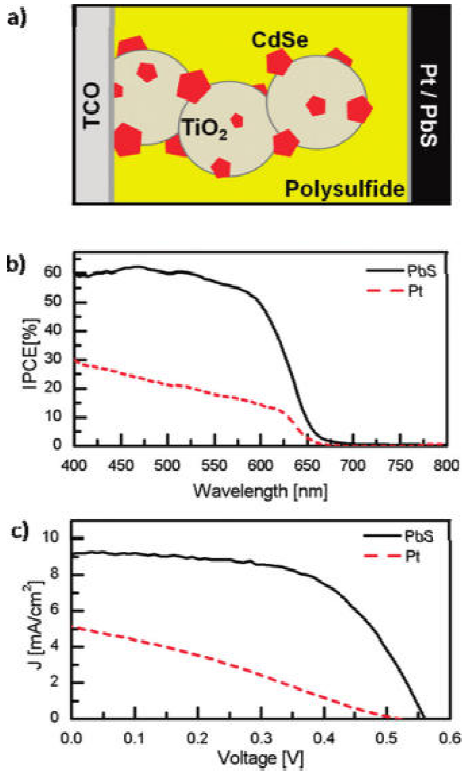
Η απορρόφηση των χημικών ενώσεων του θείου στην επιφάνεια των ευγενών μετάλλων συνεχίζει κατά τη διάρκεια της γήρανσης στο σκοτάδι γεγονός το οποίο διαρκώς αυξάνει την R_{ct}. Επιπρόσθετα, χάρη στη πιο αργή απορρόφηση των ενώσεων του θείου από τον Au σε σχέση με τον Pt, η φωτοβολταϊκή απόδοση της μη-γηρασμένης κυψελίδας ήταν καλύτερη αλλά η υποβάθμιση της απόδοσης μετά από 7 μέρες γήρανσης στο σκοτάδι ήταν μεγαλύτερη για το Au απ' ότι για την Pt. Από την άλλη μεριά, στην περίπτωση του ηλεκτροδίου MSU-F-C, οι τιμές της R_{ct} μετά από 7 ημέρες και ακόμη και 11 ημέρες γήρανσης στο σκοτάδι ήταν ακόμη μικρότερες από εκείνες του μη-γηρασμένουυ, το οποίο σαφέστατα δείχνει ότι το MSU-F-C είναι πιο ανθεκτικό στον πολυσουλφιδικό ηλεκτρολύτη από τα άλλα αντίθετα ηλεκτρόδια. Παρόλα αυτά, τα χαρακτηριστικά J-V (Σχήμα 5a) μετά από 7 και 11 ημέρες έδειξαν χαμηλότερη απόδοση από εκείνη του μη-γηρασμένου γεγονός το οποίο μπορεί να οφείλεται στη πιθανή υποβάθμιση των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας PE/ηλεκτρολύτη. Το πρόβλημα αυτό θα μπορούσε να βελτιωθεί τροποποιώντας την επιφάνεια του φωτοηλεκτροδίου με TiO_2 ή ZnS, τα οποία είναι αδρανή στον πολυσουλφιδικό ηλεκτρολύτη προκειμένου να αποφευχθεί η άμεση επαφή ανάμεσα στις QDs και τον ηλεκτρολύτη και επίσης να απωθηθεί η μεταφορά των ηλεκτρονίων.[6]

<u>Συμπέρασματα</u>

Το MSU-F-C ενδέχεται να είναι καλός υποψήφιος για να αντικαταστήσει τα συμβατικά CE που βασίζονται στα ευγενή μέταλλα στις QDSSCs. Το ηλεκτρόδιο MSU-F-C παρουσιάζει μια πολλά υποσχόμενη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα στο πολυσουλφιδικό ζεύγος οξειδοαναγωγής η οποία είναι ανώτερη εκείνης των Pt και Au. Έτσι, με ένα φωτοηλεκτρόδιο ZnO NW που έχει συν ευαισθητοποιηθεί με κβαντικές τελείες CdSe/CdS, το οποίο έχει πλεονεκτήματα αναφορικά με τη συγκομιδή φωτός και τη μεταφορά φορτίου, το αντίθετο ηλεκτρόδιο MSU-F-C παρουσιάζει την υψηλότερη φωτοβολταϊκή απόδοση με μέγιστες τιμές για τα η, Voc, Jsc και FF της τάξης του 3.60%, 685mV, 12.6mA/cm^2 και 0.42 αντίστοιχα. Επίσης επιβεβαιώνεται ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στη χρήση του ηλεκτρολύτη με και χωρίς μεθανόλη όταν χρησιμοποιείται το MSU-F-C CE. Επιπλέον, το ηλεκτρόδιο MSU-F-C είναι εξαιρετικά ανθεκτικό στον πολυσουλφιδικό ηλεκτρολύτη συγκριτικά με τα ηλεκτρόδια του Au και Pt. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το CE που έχει ως βάση τον αφρό μεσοδομημένων πόρων άνθρακα είναι μια πιθανή εναλλακτική των CEs που βασίζονται στα ευγενή μέταλλα, εξαιτίας του χαμηλού κόστους και των εξαιρετικά ανθεκτικών QDSSCs που παράγει.

4.3.2. Το αντίθετο ηλεκτρόδιο PbS

Εξαιτίας των προβλημάτων που παρουσιάζουν οι Pt και ο Au στη χρήση τους ως αντίθετα ηλεκτρόδια, ερευνώνται εναλλακτικά υλικά όπως τα CoS, Cu_2S, NiS και υλικά με βάση τον άνθρακα για να χρησιμοποιηθούν σε ηλιακά κελιά. Χαμηλές καταλυτικές δραστηριότητες παρατηρήθηκαν για τον άνθρακα, το Au και την Pt ακολουθούμενες από το NiS, ενώ τα καλύτερα αποτελέσματα έδωσαν το CoS και το Cu_2S. Μετρήσεις βραχυπρόθεσμης και μακροπρόθεσμης σταθερότητας παρουσία μιας φωτοανόδου έδειξαν ότι τα ηλεκτρόδια CoS και Cu_2S ενδέχεται να μολύνουν τον ηλεκτρολύτη και επομένως τη φωτοάνοδο. Το ηλεκτρόδιο PbS έδειξε καταλυτική δραστηριότητα όμοια με εκείνη των CoS και Cu_2S αλλά μικρότερη μακροπρόθεσμη σταθερότητα. Εξαιτίας εκείνης της συγκεκριμένης ιδιότητας οι Zion Tachan, Menny Shalom, Idan Hod, Sven Rhule, Shay Tirosh και Arie Zaban ερεύνησαν το PbS ως αντίθετο ηλεκτρόδιο και σύγκριναν τα αποτελέσματα με το Pt CE. Πιο συγκεκριμένα, έχουν αναπτύξει μία νέα και απλή παρασκευαστική μέθοδο που περιλαμβάνει το σχηματισμό του $PbSO_4$ ως μια ενδιάμεση κατάσταση. Η φασματοσκοπία εμπέδησης εφαρμόστηκε για την εξαγωγή των τιμών της R_{ct} για τα συστήματα PbS/πολυσουλφίδιο και Pt/πολυσουλφίδιο. Η φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης υψηλής ευκρίνειας χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό της μορφολογίας του ηλεκτροδίου PbS. Ένα φωτοηλεκτρόδιο ευαισθητοποιημένο με CdSe QDs και ένας υδατικός πολυσουλφιδικός ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκαν στο ηλιακό κελί. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των J-V και σύγκριση της απόδοσης της ηλιακής κυψελίδας σε μία κυψελίδα που χρησιμοποιεί την Pt ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Τα QDSSCs χαρακτηρίστηκαν με μετρήσεις των IPCE και J-V με σκοπό να μελετήσουν την απόδοση του PbS ως ένα CE για πολυσουλφιδικό ηλεκτρολύτη. Μια σχηματική δομή του QDSSC απεικονίζεται στο Σχήμα 6a.



Σχ. 6. Χαρακτηρισμοί του CdSe QDSSC με βάση τα PbS και Pt (η ενεργή περιοχή της ηλιακής κυψελίδας είναι 0.64 cm^2): (a) σχηματική δομή του CdSe QDSSC: (b) μέτρηση IPCE: (c) χαρακτηριστικά καμπυλών J-V σε φως ενός ηλίου.

Οι μετρήσεις IPCE που παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 6b δείχνουν μια βελτίωση στη συλλογή φορτίου που έχει σχέση με την αλλαγή του CE από Pt σε PbS. Η αποτελεσματικότητα συλλογής φορτίων στη κυψελίδα με το PbS είναι γύρω στο 55% σε σύγκριση με το 20% του Pt CE. Οι μετρήσεις J-V του CdSe QDSSC φαίνονται στο Σχήμα 6c. Και τα δύο CEs παρουσιάζουν την ίδια τάση. Η χρήση του PbS ως CE φαίνεται ότι βελτιώνει τη πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}) και τη τάση του ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}) και αυξάνει τον παράγοντα πλήρωσης σε τέτοιο βαθμό ώστε να επιτυγχάνεται μια τετραπλάσια αύξηση στην απόδοση στην τιμή του 3.0% (βλέπε επίσης τον Πίνακα 5).[7]

Πίνακας 5. Οι φωτοβολταϊκές ιδιότητες των CdSe QDSSC που δείχνουν τη σημαντική βελτίωση που επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας το PbS CE σε αυτό το είδος της κυψελίδας.

CE	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)
Pbs	554	9.28	58.8	3.01
Pt	514	5.2	28.2	0.75

Συμπέρασμα

Το PbS CE έρχεται ως μία πιθανά καλή και φθηνή εναλλακτική για τα CEs με ευγενή μέταλλα στις QDSSCs που χρησιμοποιούν πολυσουλφιδικό οξειδοαναγωγικό. Δυστυχώς, ο Pb είναι εξαιρετικά επικίνδυνος για το περιβάλλον όταν βρίσκεται εκτεθειμένος καθιστώντας την κυψελίδας πολύ ακριβή μετά το τέλος της ενεργής ζωής της.

4.3.3. CEs από πλέγματα νανοσυρμάτων Cu_2S

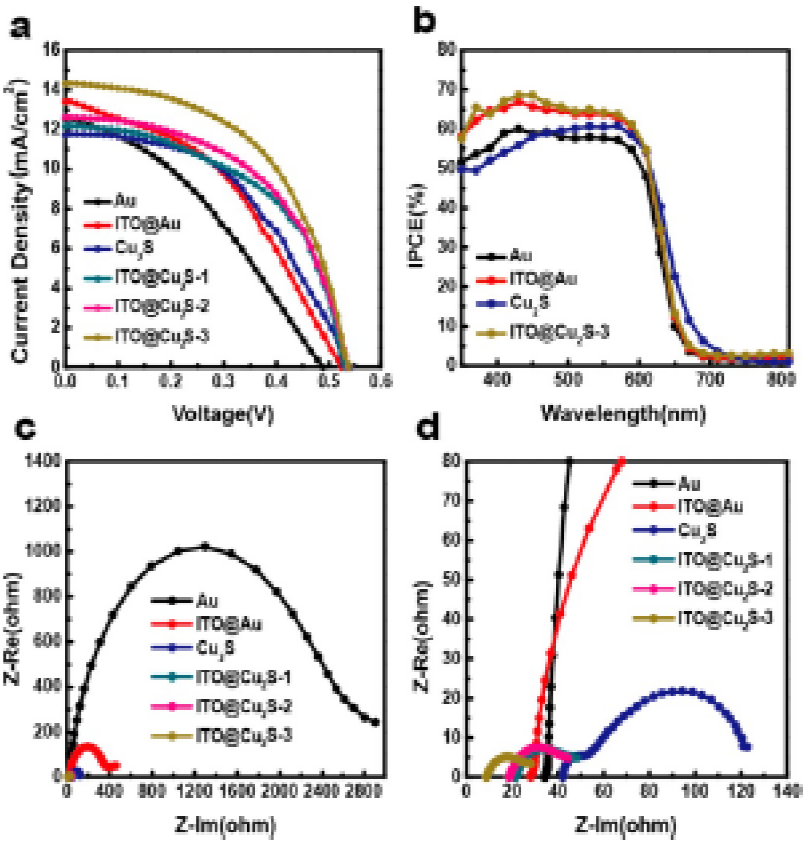
Όλες οι μελέτες μέχρι το 2013 έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι τα χαλκογενίδια μετάλλων όπως Cu_2S, PbS, CoS και CZTS (copper zinc tin sulfide) έχουν αναφερθεί ως αποτελεσματικά υλικά για χρήση ως αντίθετα ηλεκτρόδια εξαιτίας της υψηλής ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας τους στη μείωση του S_n^{2-} σε nS^{2-}. Αυτά τα υλικά συνήθως δίνουν στα CEs χαμηλή αντίσταση μεταφοράς φορτίου (R_{ct}) αλλά κατά κάποιο τρόπο τεράστια αντίσταση φύλλου (R_h). Η περεταίρω μείωση της R_h επιφέρει μείωση της απόδοσης του κελιού. Σχεδιάστηκαν και κατασκευάστηκαν ως καινούρια CEs για QDSSCs συστοιχίες σύνδεσης «τούνελ» διαμορφωμένα με πυρήνα νανοσυρμάτων (ITO) τύπου n και νανοκρυσταλικό κέλυφος Cu_2S τύπου p (που ορίζεται ωςITO/ Cu_2S). Ο πυρήνας ITO έδωσε ένα τρισδιάστατο δίκτυο αγωγιμότητας. Ο πυρήνας ITO και το νανοκρυσταλικό κέλυφος Cu_2S σχημάτισαν αποδοτικές συνδέσεις «τούνελ» με διαδρομή μεταφορέα μικρότερη από 100 nm. Ανακαλύφθηκε ότι η R_h δεν εξαρτώνταν μόνο από την αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων του υποστρώματος αλλά είχε σχέση με τη διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτροδίου μεταξύ των CTO και των καταλυτών. Οι υψηλής ποιότητας συνδέσεις «τούνελ» οδήγησαν σε σημαντική μείωση της R_h και διευκόλυναν τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το CTO στο Cu_2S. Επιπλέον, η χημικά αδρανής φύση του ITO έκανε το CE σταθερό στον υγρό ηλεκτρολύτη με κανένα ουσιαστικό ζήτημα όπως διάλυση του χαλκού στο Cu/Cu_2S CE. Συγκριτικά με τις επίπεδες δομές, η τρισδιάστατη δομή των νανοσυρματικών πλεγμάτων παρουσίαζε υψηλότερη περιοχή επιφάνειας για την φόρτωση περισσότερων καταλυτών και εύκολη προσβασιμότητα του ηλεκτρολύτη, οδηγώντας στην αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας των CEs όπως παρατηρήθηκε από τη μειωμένη τιμή της R_{ct}. Ως αποτέλεσμα, η απόδοση των QDSSCs με τα ITO/Cu_2S νανοσυρματικά CEs αυξήθηκε κατά 84.5 και 33.5% συγκριτικά με εκείνη των CEs με Au και Cu_2S αντίστοιχα. Για το σκοπό αυτό, οι Yan Jiang, Xing Zhang, Qian-Qing Ge, Bin-Bin Yu, Yu-Gang Zou, Wen-Jie Jiang, Wei-Guo Song, Li-Jun Wan, και Jin-Song έκαναν ένα συγκριτικό πείραμα για να προσδιορίσουν εάν τα CE s με νανοσυρματικά πλέγματα Cu_2S είναι στη πραγματικότητα μια βιώσιμη εναλλακτική επιλογή. [8]

Πίνακας 6 Οι φωτοβολταϊκές παράμετροι των QDSSCs με διαφορετικά CEs

CEs	V_{oc}(V)	J_{SC}(mA cm^{-2})	FF(%)	η(%)	R_h(Ω)	R_{ct1}(Ω cm^2)	R_{ct2}(Ω cm^2)
Au	0.488	12.54	35.92	2.20	17.94	-	437.58
ITO/Au	0.525	13.39	41.74	2.94	15.97	-	58.63
Cu_2S	0.543	11.70	47.76	3.04	21.71	2.77	8.48
ITO/Cu_2S-1	0.533	12.16	51.93	3.37	11.08	-	3.73
ITO/Cu_2S-2	0.538	12.61	52.12	3.54	9.34	-	3.68
ITO/Cu_2S-3	0.540	14.31	52.48	4.06	4.66	-	2.64

Αντίθετα ηλεκτρόδια ITO/Cu_2S με τρία διαφορετικά μήκη χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των QDSSCs για την αξιολόγηση της απόδοσής τους. Για σύγκριση, Au σε γυαλί FTO, νανοσύρματα Au σε γυαλί ITO και Cu_2S σε γυαλί FTO χρησιμοποιήθηκαν επίσης ως CEs για να κατασκευάσουν QDSSCs αναφοράς. Το Σχήμα 7a δείχνει τις καμπύλες J-V των QDSSCs με διαφορετικά CEs. Οι παράμετροι των συσκευών συνοψίζονται στον Πίνακα 6. Συγκριτικά με το κελί με το παραδοσιακό Au CE, το κελί με το ITO/Au νανόσυρμα CE παρουσίασε υψηλότερη V_{oc} (0.525V vs 0.488V) και υψηλότερο παράγοντα πλήρωσης (FF) (41,74% vs 35,92%) επειδή η τρισδιάστατη δομή των νανοσυρματικών πλεγμάτων ITO ήταν περισσότερο καταλυτική. Οι τιμές των V_{oc} και FF του κελιού με Cu_2S CE ήταν υψηλότερες από εκείνες των κελιών με Au ή ITO/Au εξαιτίας της υψηλότερης καταλυτικής δραστηριότητας των νανοκρυστάλλων Cu_2S. Είναι επίσης ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι η πυκνότητα φωτορεύματος (J_{sc}) και ο FF των κελιών παρουσίασαν αυξημένες τιμές μετά την ενσωμάτωση των νανοκρυστάλλων Cu_2 S στα νανοσύρματα του ITO. Συγκεκριμένα, οι J_{sc} και FF του κελιού με 8-10 μm μήκος ITO/Cu_2S με νανόσυρμα CE αυξήθηκαν κατά 14.1 και 46.1 % αντίστοιχα συγκριτικά με το κελί με Au CE και 22.3 και 9.9% σε σύγκριση με το κελί με Cu_2S CE αντίστοιχα . Η απόδοση του κελιού είχε σχέση με το μήκος του νανοσύρματος ITO και αυξανόταν με την αύξηση του μήκους του νανοσύρματος ITO, γεγονός το οποίο επίσης δείχνει ότι αυτή η βελτίωση οφείλεται στη μορφή του ITO/Cu_2S νανοσύρματος. Το Σχήμα 7b δείχνει τα φάσματα IPCE των QDSSCs με βάση τέσσερα διαφορετικά CE s, συμπεριλαμβανομένων των Au, ITO/Au, Cu_2S και ITO/Cu_2S-3. Η προφανής πτώση του IPCE στα περίπου 630nm αντιστοιχεί στην ακμή απορρόφησης των κβαντικών τελειών CdSe. Μια σύγκριση των φασμάτων IPCE αποκαλύπτει ότι πραγματοποιήθηκε 8% αύξηση μετά την εισαγωγή των νανοσυρματικών πλεγμάτων ITO που έχουν ως βάση το Au και και για τα CEs με το Cu_2S, το οποίο συμφωνεί απόλυτα με την αύξηση στην J_{sc}. Με στόχο να κατανοηθεί πλήρως ο λόγος για τη βελτίωση της απόδοσης του κελιού, τα πειράματα φασματοσκοπίκής ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) πραγματοποιήθηκαν σε κάθε CE χρησιμοποιώντας συμμετρικές κυψελίδες με δύο CEs να βρίσκονται εκατέρωθεν του ηλεκτρολύτη.

Το Σχήμα 7c δείχνει τα φάσματα EIS και το Σχήμα 7d είναι μεγεθυμένη εικόνα του Σχήματος 7c στη περιοχή υψηλής συχνότητας. Τα κατάλληλα ισοδύναμα κυκλώματα μοντελοποιήθηκαν και οι παράμετροι που προέκυψαν συνοψίστηκαν στον Πίνακα 6. Στην περίπτωση των CEs με βάση το Au, επειδή ακριβώς τα πλέγματα νανοσυρμάτων παρουσίασαν μια πολύ υψηλότερη περιοχή επιφάνειας για τη φόρτωση περισσότερων καταλυτών σε σχέση με την επίπεδη δομή, η αντίσταση μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια CE/ηλεκτρολύτη (R_{ct2}) μειώθηκε εντυπωσιακά μετά την εισαγωγή των νανοσυρματικών πλεγμάτων ITO (58.63 Ωcm^2 αντί για 437.58Ωcm^2) δείχνοντας την επαυξημένη καταλυτική δραστηριότητα. Ως αποτέλεσμα, ο FF των κελιών αυξήθηκε από 35.92 σε 41.74% και η V_{oc} αυξήθηκε από 0.488 σε 0.525 V με την εισαγωγή του νανοσυρματικού πλέγματος ITO. Καμία προφανής R_{ct1} δεν βρέθηκε στις μετρήσεις EIS. Επιπλέον, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6 μια πολύ μικρότερη R_{ct2} παρατηρήθηκε (8.48 Ωcm^2 αντί για 437.58Ωcm^2) στο Cu_2S CE συγκριτικά με εκείνο του Au. Η R_{ct2} μειώθηκε περεταίρω με την ενσωμάτωση του Cu_2S στα νανοσυρματικά πλέγματα του ITO. Η μικρότερη R_{ct2} των 2.64 Ωcm^2 λήφθηκε από το μήκους 10 μm ITO /Cu_2 S νανόσυρμα. Σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση, η μικρή τιμή της R_{ct2} δείχνει ότι η κυψελίδα με βάση το CE Cu_2S θα έχει υψηλότερες FF και V_{oc} από εκείνη με CE το Au το οποίο συμφωνεί με τα στοιχεία που φαίνονται στον Πίνακα 6. Από την άλλη μεριά, είναι φανερό ότι η R_h του ITO/Cu_2S-1 CE ήταν περίπου δύο φορές μικρότερη εκείνης με Cu_2S CE (11.08 Ω αντί για 21.71 Ω) και μειώθηκε περεταίρω με την η αύξηση του μήκους των νανοσυρμάτων του ITO (4.66 Ω για ITO/Cu_2 S–3 CE). Οι τιμές των $J_{sc,}$ FF και η αυξήθηκαν με τη μείωση της R_h .



Σχ.7. (a) Καμπύλες φωτορεύματος-τάσης και (b) φάσματα IPCE των QDSSCs με διαφορετικά CEs. Τα ITO/Cu_2S-1, -2, -3 αντιπροσωπεύουν τα μήκη 2-3μm, 5-6μm και 8-10μm αντίστοιχα. (c) Διαγράμματα Nyquist από τις μετρήσεις εμπέδησης διαφορετικών CEs. (d) Μεγενθυμένη εικόνα του c στη περιοχή μεγάλης συχνότητας.

<u>Συμπέρασμα:</u>

Η τρισδιάστατη δομή του νανοσυρματικού πλέγματος παρείχε πιο ενεργές καταλυτικές δομές και εύκολη προσβασιμότητα στον ηλεκτρολύτη, η οποία οδήγησε σε αξιόλογη μείωση της αντίστασης μεταφοράς φορτίου και στην αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας του CE. Ως αποτέλεσμα, το QDSSC με το ITO/Cu_2S νανοσυρματικό CE έδειξε μια αύξηση της τάξης του 84.5 και 33.5% στην απόδοση σε σύγκριση με εκείνη των επίπεδων CEs Au και Cu_2S αντίστοιχα. [8]

4.4. Συμπεράσματα

Σε αναζήτηση ενός CE χαμηλού κόστους και υψηλής αποδοτικότητας οι ερευνητές εξέτασαν τις εναλλακτικές επιλογές στα υλικά ευγενών μετάλλων τα οποία χρησιμοποιούνται στις φωτοβολταϊκές ηλιακές κυψελίδες. Από θεωρητικής πλευράς τα CEs με βάση τον άνθρακα, το PbS και το Cu_2S όχι μόνο είναι φθηνότερα αλλά επίσης έχουν συγκρίσιμη ή ακόμα καλύτερη απόδοση από ότι τα CEs της Pt και του Au. Αυτό είναι αποτέλεσμα χαμηλότερης αντίστασης στη μεταφορά φορτίου, υψηλότερης αγωγιμότητας ηλεκτρονίων και αυξημένης καταλυτικής δραστηριότητας.

Επιπλέον, στα QDSSCs τα εναλλακτικά CEs έχουν μεγαλύτερη χημική σταθερότητα από τα ευγενή μέταλλα λόγω της αυξημένης αντίστασης στη διάβρωση από το πολυσουλφιδικό οξειδοαναγωγικό ζεύγος(S^{2-}/S_x^{2-}), που σημαίνει χαμηλότερο ποσοστό διάλυσης του υλικού του CE, και άρα μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.

Η πιο υποσχόμενη τεχνολογία για τα CEs, φαίνεται να είναι η ITO/ Cu_2S από πλέγματα νανοσυρμάτων εξαιτίας των καλών μηχανικών τους ιδιοτήτων, όπως καλή κρυσταλικότητα και χαμηλή διαπερατότητα φωτός εξαιτίας του μήκους του νανοσύρματος. Τα υλικά ITO και Cu_2S είναι χαμηλού κόστους αλλά το κόστος παρασκευής σε βιομηχανική κλίμακα πρέπει να εξεταστεί. Συμπερασματικά, τα πλέγματα νανοσυρμάτων θα μπορούσαν να προσαρμοστούν για το σχεδιασμό άλλων αποτελεσματικών CEs για QDSSCs.

5. Επίλογος

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα σε ευρεία παραγωγή, χρησιμοποιούν μέχρι και σήμερα πυρίτιο για την πρόσληψη και μετατροπή του φωτός από σε ηλεκτρικό ρεύμα, αν και θεωρητικές μελέτες έχουν αποδείξει πως η χρήση ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες ημιαγωγών μπορεί να πολλαπλασιάσει την απόδοση της μετατροπής, αλλά ακόμα και στην ίδια απόδοση με της πρώτης γενιάς πυριτίου, είναι οικονομικότερα στην κατασκευή τους. Από το 2002 που μετρήθηκαν οι πρώτες αποδόσεις που πλησίασαν το 1% μέχρι το 2014 που μετρήθηκε για πρώτη φορά πειραματική απόδοση πάνω από το 8.5% οι επιστημονικές ομάδες διεθνώς, με στόχο την βελτιστοποίηση της απόδοσης του QDSSC μελέτησαν τις ιδιότητες των κρυσταλλικών και νανοκρυσταλλικών ημιαγωγών, αλλά και τους μηχανισμούς ελέγχου αυτών των ιδιοτήτων. Ωστόσο, και η ταυτοποίηση, αλλά και ο έλεγχος των ιδιοτήτων των QDs ημιαγωγών, απαιτούν πολύ χρόνο και έχουν μεγάλο κόστος, αφού η κβαντική μηχανική, ως εφαρμοσμένη επιστήμη, βρίσκεται στα πρώτα της στάδια, με αποτέλεσμα η παρατήρηση των πειραματικών αποτελεσμάτων να είναι ως επί των πλείστων έμμεση και να οδηγεί αρκετές φορές σε υποθετικά συμπεράσματα. Παρόλα αυτά, ο ρυθμός αύξησης της πειραματικής απόδοσης προμηνύει την επίτευξη απόδοσης πάνω από το 10% στα επόμενα χρόνια και με την συνεχή βελτίωση της χημικής σταθερότητας και του χρόνου ζωής των QDSSCs καθιστούν την χρήση των φωτοβολταϊκών τρίτης γενιάς για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας υλοποιήσιμη στο άμεσο μέλλον. Η εξέλιξη των QDSSCs εξαρτάται από την βελτίωση των τριών παρακάτω μεταβλητών:

i. Απόδοση μετατροπής φωτός σε φορτίο

Η μέθοδος εναπόθεσης, η φύση και δομή των QDs και η μορφολογία του ημιαγωγού ευρέως χάσματος καθορίζουν το ποσοστό εναπόθεσης των ευαισθητοποιητών, την απορρόφηση και το ποσοστό εκμετάλλευσης των φωτονίων. Ο στόχος είναι να καλυφθεί μεγαλύτερο ποσοστό του ημιαγωγού με ευαισθητοποιητές, ώστε να απορροφάται περισσότερο φώς, το οποίο να διοχετεύεται από τις QDs ως φορτίο προς τον ημιαγωγό. Η μέθοδος SILAR έχει χρησιμοποιηθεί στις περισσότερες έρευνες υψηλών αποδόσεων, κυρίως με την εναπόθεση σε TiO_2 δύο ευαισθητοποιητών CdS και CdSe είτε σε αλλεπάλληλες στρώσεις, είτε σε διάταξη πυρήνα/κελύφους. Πολλές έρευνες όμως έχουν δείξει πως οι κολλοειδείς QDs όταν εναποτίθενται μέσω συνδετών, μπορούν να δώσουν εξαιρετικά αποτελέσματα, με αποκορύφωμα το πειραματικό κελί των Chia-Hao M. Chuang et al. που είχε απόδοση 8.55%.

ii. Ρυθμός μεταφοράς φορτίου.

Ο ανασυνδιασμός διεγερμένων ηλεκτρονίων από τους ημιαγωγούς με τις οπές στον ηλεκτρολύτη είναι ένας παράγοντας που οι ερευνητές προσπάθησαν να περιορίσουν,

ώστε να ευνοείται η αποδοτική μεταφορά φορτίου. Μέχρι στιγμής ο πιο αποδοτικός τρόπος αντιμετώπισης του ανασυνδιασμού αυτού, είναι η επικάλυψη του φωτοηλεκτροδίου με ένα φιλμ ZnS. Επίσης την μεταφορά του φορτίου επηρεάζουν και οι κρυσταλλικές δομές των ημιαγωγών. Με την μέθοδο της ανόπτησης αυξάνεται η αγωγιμότητα των ημιαγωγών λόγω μεταβολής της κρυσταλλικής τους δομής που προκαλείται από την αύξηση της θερμοκρασίας.

Σε αυτά τα δύο σημεία-κλειδιά εστίασαν οι Chia-Hao M. Chuang et al., το 2014, όταν κατασκεύασαν μια διάταξη QDSSC ως εξής: συνέθεσαν νανοσωματιδιακό ZnO με το οποίο επικάλυψαν σε στρώσεις των 120nm γυαλί ITO και στη συνέχεια συνέδεσαν κολλοειδείς QDs PbS, μέσω συνδετών TBAI (Tetrabutylammonium iodide) και EDT (1,2-ethanedithiol) ώστε το PbS να απορροφά διαφορετικό φάσμα φωτός ανά συνδέτη, λόγω μεγαλύτερης ζώνης αγωγιμότητας του TBAI, μια διαδικασία συνευαισθητοποίησης που έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν επιτυχώς και με CdSeS. Επομένως σε συμφωνία με το (i) Χρησιμοποίησαν μέθοδο εναπόθεσης με συνδέτες και μάλιστα χρησιμοποίησαν τους συνδέτες αυτούς για να δημιουργήσουν μια κατάσταση συνευαισθητοποίησης, αποφεύγοντας έτσι να φορτώσουν το φωτοηλεκτρόδιο με επιπλέον ενώσεις και ως εκ τούτου να πετύχουν ακόμα μεγαλύτερο ποσοστό κάλυψης του ZnO με QDs PbS. Στη συνέχεια επικάλυψαν το διεγερμένο φωτοηλεκτρόδιο με ZnS δημιουργώντας ένα στρώμα παρεμπόδισης ανασυνδιασμού, σε συμφωνία με το (ii). Οι τελικές μετρήσεις που έδωσαν V_{OC} = 0.5546 V, J_{SC} = 24.2 $mAcm^{-2}$, FF = 63.8% και η = 8.55%, καθιστούν την πειραματική αυτή διάταξη ως την πιο αποτελεσματική μέχρι και σήμερα.[1]

iii. Χημική σταθερότητα, χρόνος ζωής.

Ο ηλεκτρολύτης του κελιού παίζει τον μεγαλύτερο ρόλο στην χημική σταθερότητα των ηλεκτροδίων. Στα QDSSCs από νωρίς αποκλείστηκε το ιωδιούχο οξειδοαναγωγικό ζεύγος που χρησιμοποιούταν στα DSSCs με διάδοχό του το πολυσουλφιδικό, αλλά ακόμα και αυτό προκαλεί αποδόμηση τόσο στο φωτοηλεκτρόδιο, όσο και στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Όμως μέσω επικαλύψεων και χρήσης εναλλακτικών υλικών το πρόβλημα τείνει να επαλειφθεί. Συγκεκριμένα με επικάλυψη του φωτοηλεκτροδίου με ανόργανους ημιαγωγούς όπως το ZnS και χρησιμοποιώντας ως αντίθετο ηλεκτρόδιο θειούχου χαλκού ή γραφίτη το QDSSC σταθεροποιείται χημικά σε σχέση με τον ηλεκτρολύτη. Ένα ακόμα σημείο είναι ο φορέας του ηλεκτρολύτη. Το νερό είναι φιλικό χημικά προς τα ηλεκτρόδια αλλά λόγω υδροφοβικότητας δεν προσροφάται στο φωτοηλεκτρόδιο σε ικανοποιητικό σημείο με αποτέλεσμα την κακή αναγέννηση των QDs. Από την άλλη η ύπαρξη αλκοόλης βοηθά μεν την αναγέννηση αλλά προκαλεί οξείδωση σε ορισμένες QDs. Με αποτέλεσμα την μικρή διάρκεια ζωής. Έτσι, ακόμα και αν μειώνεται ελαφρά η απόδοση, η διάλυση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους σε νερό δείχνει να είναι πιο αποδοτική μέθοδος σε βάθος χρόνου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1.1].(Sven Ruhle, Menny Shalom, and Arie Zaban), Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells, ChemPhysChem, 2010

[1.2]. M.Delbrigde, J.R.L Bernard (Eds), “The Mecquarie Concise Dictionary”, 3rd edition, The Mecquarie Library, Sydney, 1998

[1.3]. Robert Castellano, “Solar Panel Processing”, Archives contemporains, 2010

[1.4]. Green, M.A., "Photovoltaics: Coming of Age", Conference Record, 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Orlando, May, 1990.

[1.5]. (H.K. Jun, M.A. Careem, A.K. Arof), Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers, Renewable and Sustainable Energy Reviews 22 (2013) 148–167

[1.6]. (Chia-Hao M. Chuang, Patrick R. Brown, Vladimir Bulovi and Moungi G. Bawendi), Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering, Nature materials, 2014.

[2.1] (Haining Chen, Weiping Li, Huicong Liu, Liqun Zhu), *A suitable deposition method of CdS for high performance CdS-sensitized ZnO electrodes: Sequential chemical bath deposition*, *Solar Energy*, **2010**, 84, 1201–1207.

[2.2] (Thomas J. Macdonald and Thomas Nann), *Quantum Dot Sensitized Photoelectrodes*, *Nanomaterials,* **2011**, 1(1), 79-88.

[2.3] (Haihua Hu, Honglei Shen, Can Cui, Dayu Liang, Peigang Li, Sheng Xu, Weihua Tang, Hangzhou), *Preparation and photoelectrochemical properties of TiO_2 hollow spheres embedded TiO_2/CdS photoanodes for quantum-dot-sensitized solar cells*, *Journal of Alloys and Compounds,* **2013**, 560, 1–5.

[2.4] (Qing Shen, Dai Arae, Taro Toyoda), *Photosensitization of nanostructured TiO_2 with CdSe quantum dots: effects of microstructure and electron transport in TiO_2 substrates*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* **2004***,* 164, 75–80.

[2.5] (Agatino Di Paola, Marianna Bellardita and Leonardo Palmisano), *Brookite, the Least Known TiO_2 Photocatalyst*, *Catalysts,* **2013**, *3*(1), 36-73.

[2.6] (A. Weibel, R. Bouchet and P. Knauth), *Electrical properties and defect chemistry of anatase TiO_2*, *Solid State Ionics*, **2006,** 177, 229 – 236.

[2.7] (Taro Toyoda, Ikumi Tsuboya, Qing Shen), *Effect of rutile-type content on nanostructured anatase-type TiO_2 electrode sensitized with CdSe quantum dots characterized with photoacoustic and photoelectrochemical current spectroscopies*, *Materials Science and Engineering C*, **2005**, 25, 853 – 857.

[2.8] (Tzarara Lopez-Luke, Abraham Wolcott, Li-ping Xu, Shaowei Chen, Zhenhai Wen, Jinghong Li, Elder De La Rosa and Jin Z. Zhang), *Nitrogen-Doped and CdSe Quantum-Dot-Sensitized Nanocrystalline TiO_2 Films for Solar Energy Conversion Applications*, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112,* (4), 1282–1292

[2.9] (Guang Zhu, Zujun Cheng, Tian Lv, Likun Pan, Qingfei Zhao and Zhuo Sun), *Zn-doped nanocrystalline TiO 2 films for CdS quantum dot sensitized solar cells, Nanoscale,* **2010**, 2, 1229–1232.

[2.10] (Guang Zhu, Tao Xu, Tian Lv, Likun Pan, Qingfei Zhao, Zhuo Sun), *Graphene-incorporated nanocrystalline TiO_2 films for CdS quantum dot-sensitized solar cells*, *Journal of Electroanalytical Chemistry,* **2011**, 650, 248–251.

[2.11] (Qing Shen, Tadakazu Sato, Mituru Hashimoto, Changchuan Chen, Taro Toyoda), *Photoacoustic and photoelectrochemical characterization of CdSe-sensitized TiO_2 electrodes composed of nanotubes and nanowires*, *Thin Solid Films,* **2006**, 499, 299 – 305.

[2.12] (Wen-Tao Sun, Yuan Yu, Hua-Yong Pan, Xian-Feng Gao, Qing Chen, and Lian-Mao Peng), *CdS Quantum Dots Sensitized TiO_2 Nanotube-Array Photoelectrodes*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130* (4), 1124–1125.

[2.13] (Sven Ruhle, Menny Shalom, and Arie Zaban), *Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells*, *Chem.Phys.Chem,* **2010**, 11, 2290 – 2304.

[2.14] (Shen V. Chong, Narayanaswamy Suresh, James Xia, Najeh Al-Salim and Hicham Idriss), *TiO_2 Nanobelts/CdSSe Quantum Dots Nanocomposite*, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111* (28), 10389–10393.

[2.15] (Hongqiang Wang, Masahiro Miyauchi, Yoshie Ishikawa, Alexander Pyatenko, Naoto Koshizaki, Yue Li, Liang Li, Xiangyou Li, Yoshio Bando and Dmitri Golberg), *Single-Crystalline Rutile TiO_2 Hollow Spheres: Room-Temperature Synthesis, Tailored Visible-Light-Extinction, and Effective Scattering Layer for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133* (47), 19102–19109.

[2.16] (Haihua Hu, Honglei Shen, Can Cui, Dayu Liang, Peigang Li, Sheng Xu, Weihua Tang), *Preparation and photoelectrochemical properties of TiO_2 hollow spheres embedded TiO_2/CdS photoanodes for quantum-dot-sensitized solar cells*, *Journal of Alloys and Compounds*, **2013**, 560, 1–5.

[2.17] (Chunhui Li, Lei Yang, Junyan Xiao, Yih-Chyng Wu, Martin, Søndergaard, Yanhong Luo, Dongmei Li, Qingbo Meng and Bo Brummerstedt Iversen), *ZnO nanoparticle based highly efficient CdS/CdSe quantum dot sensitized solar cells*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**,15, 8710-8715.

[3.1] (Ze Yu), *Liquid Redox Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells*, Doctoral Thesis, KTH Chemical Science and Engeneering, Stocholm 2012.

[3.2] (Vidhya Chakrapani, David Baker and Prashant V. Kamat), *Understanding the Role of the Sulfide Redox Couple (S^{2-}/Sn^{2-}) in Quantum Dot-Sensitized Solar Cells*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133 (24), 9607–9615.

[3.3] (Vasko Jovanovski, Victoria Gonzalez-Pedro, Sixto Gimenez, Eneko Azaceta, German Cabanero, Hans Grande, Ramon Tena-Zaera, Ivan Mora-Sero and Juan Bisquert), *A Sulfide/Polysulfide-Based Ionic Liquid Electrolyte for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133 (50), 20156–20159.

[3.4] (Yuh-Lang Lee, Chi-Hsiu Chang), *Highly efficient CdS quantum dot-sensitized solar cells based on a modified polysulfide electrolyte*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133 (22), 8458-60.

[3.5] (Δ. Περγαντή), *Μελέτη ηλεκτρολύτών για εφαρμογές σε Φωτοευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες*, Διπλωματική Εργασία, Σχολης Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π, Αθήνα 2009.

[4.1] (Saim Emin, Surya P. Singh, Liyuan Han, Norifusa Satoh, Ashraful Islam), *Colloidal quantum dot solar cells*, *Solar Energy,* (**2011**), 85,1264–1282.

[4.2] (B. Munkhbayar, Seunghwa Hwang, Junhyo Kim, Kangyoul Bae, Myoungkuk Ji, Hanshik Chung, Hyomin Jeong), *Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells with various MWCNT counter electrode structures produced by different coating methods*, *Electrochimica Acta,* (**2012**), 80,100–107.

[4.3] (H.K. Jun, M.A. Careem, A.K. Arof), *Quantum dot-sensitized solar cells-perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* (**2013**), 22,148–167.

[4.4] (Sang Hern Kim, Chang Woo Park), *Novel Application of Platinum Ink for Counter Electrode Preparation in Dye Sensitized Solar Cells*, *Bull. Korean Chem. Soc.*, (**2013**), 34, 3.

[4.5] (Qiquan Qiao), *Carbon Nanostructures as Low Cost Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells,* book "Solar Cells - Dye-Sensitized Devices", InTech, (**2011**)

[4.6] (Minsu Seol, Easwaramoorthi Ramasamy, Jinwoo Lee and Kijung Yong), *Highly Efficient and Durable Quantum Dot Sensitized ZnO Nanowire Solar Cell Using Noble-Metal-Free Counter Electrode*, *J. Phys. Chem. C*, (**2011)**, 115, (44), 22018–22024.

[4.7] (Zion Tachan, Menny Shalom, Idan Hod, Sven Ruhle, Shay Tirosh, and Arie Zaban), *PbS as a Highly Catalytic Counter Electrode for Polysulfide-Based Quantum Dot Solar Cells*, *J. Phys. Chem. C*, (**2011)**, *115,* (13), 6162–6166.

[4.8] (Yan Jiang, Xing Zhang, Qian-Qing Ge, Bin-Bin Yu, Yu-Gang Zou, Wen-Jie Jiang, Wei-Guo Song, Li-Jun Wan, and Jin-Song), *ITO@Cu_2S Tunnel Junction Nanowire Arrays as Efficient Counter Electrode for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells*, *Nano Lett.*, (**2014)**, *14,* (1), 365–372.

[5.1] (Chia-Hao M. Chuang, Patrick R. Brown, Vladimir Bulovi and Moungi G. Bawendi), Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering, Nature materials, 2014.