

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**



**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ  
ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ**

**ΜΑΡΙΑ ΜΠΙΔΙΚΟΥΔΗ**

**ΦΥΣΙΚΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ**

**Χ-Σ. ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ**

**Καθηγήτρια Ε.Μ.Π**

**Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή**

**Καραγιάννη Χάιδω-Στεφάνια, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π, μέλος Τριμελούς**

**Συμβουλευτικής Επιτροπής**

**Φαλάρας Πολύκαρπος, Ερευνητής Α' Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος, μέλος Τριμελούς**

**Συμβουλευτικής Επιτροπής**

**Κορδάτος Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π., μέλος Τριμελούς**

**Συμβουλευτικής Επιτροπής**

**Κόντος Αθανάσιος, Ερευνητής Β' Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος**

**Καρατώνης Αντώνιος, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

**Βλάσσης Λυκοδήμος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ**

**Μιρτάτ Μπουρουσιάν, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

**ΑΘΗΝΑ 2016**

Το πειραματικό μέρος της διατριβής εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Διεργασιών νανοτεχνολογίας για μετατροπή ηλιακής ενέργειας και προστασία του περιβάλλοντος», του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» υπό την επίβλεψη του Δρ. Π. Φαλάρα

.....

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»

Στον πατέρα μου, που έγινε ήρωας,  
στην αδερφή μου, το σταθερό μου στήριγμα  
και στην αγαπημένη μου μητέρα, που με έκανε τον άνθρωπο που είμαι

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο «Διεργασιών νανοτεχνολογίας για μετατροπή ηλιακής ενέργειας και προστασία του περιβάλλοντος», του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση της και συγκεκριμένα:

- Πρωτίστως ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Πολύκαρπο Φαλάρα, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, κάνοντάς με μέλος της εξαιρετικής ομάδας επιστημόνων του εργαστηρίου «Διεργασιών νανοτεχνολογίας για μετατροπή ηλιακής ενέργειας και προστασία του περιβάλλοντος» του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος», και για την υποστήριξη και βοήθεια που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια, σε επιστημονικό, πρακτικό και ανθρώπινο επίπεδο. Έχοντας πάντα την πόρτα του ανοιχτή για εμένα, με την παρότρυνση και τις συμβουλές του με βοήθησε να ωριμάσω και να εξελιχθώ ως επιστήμονας και ως επαγγελματία εν γένει, καθώς και να διαχειρίζομαι τις δυσκολίες που προκύπτουν.
- Ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον Δρ.Θωμά Στεργιόπουλο, ο οποίος υπήρξε ένας εξαιρετικός καθηγητής και συνεργάτης. Η πολύτιμη καθοδήγησή του, κατά τα πρώτα χρόνια της διδακτορικής μου διατριβής, είναι που οδήγησε σε αυτή την διατριβή, ενώ ο ίδιος αποτέλεσε πρότυπο δασκάλου. Τον ευχαριστώ για την μετάδοση των γνώσεών του, σε θεωρητικό και πειραματικό επίπεδο, την παρακίνησή του να βελτιώνομαι συνεχώς, την διάθεσή του να με συμπεριλαμβάνει σε οτιδήποτε μπορούσε να μου προσφέρει επιπλέον γνώσεις, την υπομονή του στις συνεχείς απορίες μου, τις συζητήσεις μέσα από τις οποίες έμαθα να βλέπω τα πράγματα πιο καθαρά και την πολύ ευχάριστη συνεργασία μας.
- Την Δρ. Χάιδω Καραγιάννη, που δέχτηκε να γίνει μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής μου και η οποία από την πρώτη στιγμή με «αγκάλιασε» και με βοήθησε με τις συμβουλές της και την ισχυρή παρουσία της σε δύσκολες στιγμές, ενώ η υποστήριξή της ήταν μια σταθερά που χρειαζόμουν.

- Τον Δρ. Κωνσταντίνο Κορδάτο για την συμμετοχή του στην Τριμελή Συμβουλευτική Επιτροπή και την συνεισφορά του στην ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.
- Τους Δρ. Βλάσση Λυκοδήμο, Δρ. Αθανάσιο Κόντο, Δρ. Γεώργιο Ρωμανό, Δρ. Νικόλαο Κατσαρό, για την βοήθειά τους σε μετρήσεις Raman, IR και BET και την μετάδοση των επιστημονικών τους γνώσεων πάνω σε αυτές.
- Τον Δρ.Γεώργιο Βουγιουκαλάκη για την βοήθειά του σε θέματα οργανικής Χημείας και την προθυμία του να με διδάξει μέσω της συνεργασίας μας.
- Τον Δρ.Αθανάσιο Αργυρίου, Καθηγητή Πανεπιστημίου Πατρών, για την εμπιστοσύνη που έδειξε και συνεχίζει να δείχνει μέχρι σήμερα στις ικανότητές μου και την συνεχή του υποστήριξη και καθοδήγηση από την αρχή της ακαδημαϊκής μου πορείας.
- Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω τις Δρ. Ειρήνη Σιρανίδη, για την καθοριστική της βοήθεια κατά την συγγραφή της παρούσας διατριβής, και Δρ. Μαρία Αντωνιάδου για την συναδελφικότητά της, τις πολύτιμες συμβουλές της, την ενθάρρυνση και την στήριξη της καθημερινά, σε όλα τα επίπεδα, που οδήγησε σε μια σημαντική φιλία.
- Την Δρ. Μαρία Γιαννούρη για την πολύ καλή μας συνεργασία, αλλά και τις συμβουλές της τόσο κατά την διάρκεια αυτής όσο και μετά.
- Θέλω να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου (Δωροθέα Περγαντή, Λήδα Γκίβαλου, Νίκο Μουστάκα, Μιχάλη Αρφάνη, Αντώνη Καμπανάκη, Harry Georgiou, Natalie Frangie, Δρ. Ναούμ Βαενά, Κωνσταντίνα Γκίνη) για την βοήθεια που μου προσέφεραν, αλλά κυρίως για το φιλικό κλίμα συνεργασίας που υπήρχε στο εργαστήριο, το οποίο έκανε τις ώρες μας να περνάνε ευχάριστα τόσο εντός όσο και εκτός αυτού.
- Ιδιαίτερα και πολλά ευχαριστώ οφείλω στην δική μου «ομάδα» - Άννα Μιχαήλ, Εριφύλη Βαρβαρέλη, Γιώργο Παντελάκη, Βαγγέλη Τσαβδάρη, Γιώργο Μουρτά, Γιώργο Καπερώνη, Θοδωρή Χελιώτη, Βούλη Μάνου, Αναστασία Πακλατσίδου, Χριστίνα Ντούσια, Λίνα Μουστάκα, Ελένη Πολατίδου- οι οποίοι με στήριξαν απεριόριστα ψυχολογικά και ηθικά, δεν σταμάτησαν στιγμή να πιστεύουν σε εμένα και να με ενθαρρύνουν στα δύσκολα, και είναι πάντα στο

πλευρό μου με χαμόγελο και ανοιχτή αγκαλιά, βοηθώντας με να συνεχίσω τον δύσκολο δρόμο που διάλεξα.

- Τέλος, οφείλω απόλυτη ευγνωμοσύνη στην οικογένειά μου, που σε όλες τις αποφάσεις μου με στήριξε ηθικά και πρακτικά και ήταν πάντοτε δίπλα μου με υπομονή, κατανόηση και αγάπη. Χωρίς αυτούς τίποτα δεν θα ήταν δυνατό.

Επίσης, να αναφέρω πως η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο-ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ)-Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο:

- i. ΘΑΛΗΣ - "AOP-Nanomat - Development of Advanced Oxidation Processes Using Nanomaterials and Solar Light for the Removal of Organics, Endocrine Disruptors and Cyanotoxins from Water"
- ii. ΘΑΛΗΣ - "Development of new material from waste biomass for hydrocarbons adsorption in aquatic environments"
- iii. ΑΡΙΣΤΕΙΑ - " ADMatDSC - Advanced Materials for Highly Efficient Dye Sensitized Solar Cells"

και το Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα FP7 – Sensitizer Activated Nanostructured Solar cells (SANS)

# Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη.....	1
Abstract .....	5
Εισαγωγή.....	8
E1. Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (Α.Π.Ε) .....	8
E2. Αιολική Ενέργεια .....	11
E3. Γεωθερμική Ενέργεια .....	12
E4. Βιομάζα .....	13
E5. Υδατοπτώσεις .....	15
E6. Ενέργεια από την θάλασσα – Blue Energy .....	16
E7. Υδρογόνο.....	18
E8. Ηλιακή Ενέργεια.....	19
E9. Αντικείμενο και δομή της διατριβής.....	21
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> Θεωρητικό υπόβαθρο – Φωτοβολταϊκά συστήματα .....</b>	<b>25</b>
1.1 Ημιαγωγοί.....	25
1.1.1 Θεωρία ενεργειακών Ζωνών .....	25
1.2 Ηλεκτρολύτες και ηλεκτρολυτικά διαλύματα .....	29
1.2.1 Γενικά .....	29
1.2.2 Διφασική περιοχή-Ηλεκτρική διπλοστιβάδα.....	30
1.2.3 Ηλεκτροχημικά στοιχεία και ηλεκτρολυτικά κελιά.....	31
1.3 Φωτοβολταϊκά Συστήματα .....	32
Βιβλιογραφία .....	35
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup> Ευαισθητοποιημένες φωτοηλεκτροχημικές ηλιακές κυψελίδες.....</b>	<b>37</b>
2.1 Μηχανισμός λειτουργίας μιας φωτοευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας.....	37
2.2 Το ημιαγώγιμο υπόστρωμα .....	40

2.3 Ο ηλεκτρολύτης .....	42
2.3.1 Ηλεκτρολύτες οργανικών διαλυτών .....	43
2.3.2 Ιοντικά υγρά (Ionic Liquids-ILs).....	45
2.3.2.1 Ιδιότητες.....	45
2.3.2.2 Τα ιοντικά υγρά ως ηλεκτρολύτες σε DSSCs.....	49
2.3.3 Στερεοποιημένοι ηλεκτρολύτες (Quasi-solid state) .....	51
2.3.4 Μεταφορείς οπών (Hole Transport Materials-HTMs) .....	51
2.4 Ευαισθητοποιητής .....	52
2.4.1 Κατηγορίες ευαισθητοποιητών .....	53
2.4.1.1 Μεταλλο-οργανικές χρωστικές / σύμπλοκα μετάλλων .....	54
α. Χρωστική N3 ή cis-[Ru(H2-dcbpy)2(NCS)2] .....	54
β. Χρωστική N719 ή (Bu4N)2[Ru(dcbpyH)2-(NCS)2] .....	55
γ. Χρωστική N749 ή Black Dye ή [Ru(tcterpy)(NCS)3] .....	55
δ. Χρωστική Z907 .....	56
ε. Σύμπλοκα μετάλλων .....	57
2.4.1.2 Οργανικές χρωστικές .....	57
2.4.1.3 Κβαντικές τελείες - Περοβσκίτες .....	59
2.5 Αντίθετο ηλεκτρόδιο.....	61
2.6 Τεχνικές χαρακτηρισμού .....	62
2.6.1 Ηλεκτρικές μετρήσεις – χαρακτηριστικά διαγράμματα J - V.....	62
2.6.2 Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης .....	65
2.6.3 Φασματοσκοπία Raman .....	70
2.7 Πειραματικό Μέρος .....	71
2.7.1 Ημιαγώγιμο υπόστρωμα.....	71
2.7.2 Ευαισθητοποίηση .....	73
2.7.3 Ηλεκτρολύτης .....	73



2.7.4 Αντίθετο ηλεκτρόδιο .....	74
2.7.5 Όργανα μετρήσεων .....	74
Βιβλιογραφία.....	77

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup> Διερεύνηση μιγμάτων δυαδικών ιοντικών υγρών για βελτιστοποίηση του ηλεκτρολύτη .....**

<b>3.1 Παρασκευή ηλεκτρολυτών και κατασκευή ηλιακών κυψελίδων .....</b>	<b>84</b>
3.1.1 Υλικά.....	84
3.1.2 Οξειδοαναγωγικοί ηλεκτρολύτες και ηλιακές κυψελίδες.....	85
3.2 Φωτοχημικές, ηλεκτροχημικές και ιδιότητες μεταφοράς των οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών .....	86
3.3 Απόδοση των ηλιακών κυψελίδων .....	92
3.4 Συμπεράσματα Κεφαλαίου .....	96
Βιβλιογραφία.....	97

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup> Επίδραση της ανθρακικής αλυσίδας του δευτερεύοντος ιοντικού υγρού στις ιδιότητες του ηλεκτρολύτη .....**

<b>4.1 Παρασκευή ηλεκτρολυτών και κατασκευή ηλιακών κυψελίδων .....</b>	<b>101</b>
4.1.1 Υλικά.....	101
4.1.2 Σύνθεση των ιοντικών υγρών .....	102
4.1.3 Προετοιμασία των ηλεκτρολυτών με βάση ιοντικά υγρά .....	102
4.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες μεταφοράς των ηλεκτρολυτών .....	103
4.3 Φασματοσκοπικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών .....	105
4.4 Ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών .....	109
4.5 Απόδοση των ηλιακών κυψελίδων .....	112
4.6 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των ηλιακών κυψελίδων .....	115
4.7 Στερεοποίηση με νανοσωματίδια πυριτίας /Απόδοση των ημι-στερεών DSCs .....	117
4.8 Συμπεράσματα Κεφαλαίου .....	121

Βιβλιογραφία.....	122
-------------------	-----

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup> Επίδραση της ανθρακικής αλυσίδας του πρωτεύοντος ιοντικού υγρού στις ιδιότητες του ηλεκτρολύτη.....126**

5.1 Παρασκευή ηλεκτρολυτών και κατασκευή ηλιακών κυψελίδων .....	127
5.1.1 Υλικά .....	127
5.1.2 Οξειδοαναγωγικοί ηλεκτρολύτες .....	128
5.2 Φωτοχημικές, ηλεκτροχημικές και ιδιότητες μεταφοράς των οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών .....	129
5.3 Απόδοση των ηλιακών κυψελίδων .....	135
5.4 Χαρακτηρισμός των ηλιακών κυψελίδων με μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης .....	138
5.5 Συμπεράσματα .....	140
Βιβλιογραφία.....	142

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup> Στερεοποίηση με πολυμερή -σύγκριση ηλεκτρολυτών και μέσων στερεοποίησης .....**

6.1 Παρασκευή ηλεκτρολυτών και κατασκευή ηλιακών κυψελίδων .....	147
6.1.1 Υλικά .....	147
6.1.2 Προετοιμασία ηλεκτρολυτών .....	147
6.2 Ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών και συμβατότητα με την κάθοδο .....	148
6.3 Απόδοση των ηλιακών κυψελίδων .....	151
6.4 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των ηλιακών κυψελίδων .....	154
6.5 Σταθερότητα των ηλιακών κυψελίδων .....	156
6.5.1 Ηλεκτρικές παράμετροι.....	156
6.5.2 Απόδοση των ηλιακών κυψελίδων .....	158
6.6 Συμπεράσματα Κεφαλαίου .....	160
Βιβλιογραφία.....	161

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup> Ηλεκτρολύτες με βάση το Co(II/III) που έχουν στερεοποιηθεί με νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>166</b>
7.1 Παρασκευή ηλεκτρολυτών και κατασκευή ηλιακών κυψελίδων .....	167
7.1.1 Υλικά.....	167
7.1.2 Παρασκευή του στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη .....	167
7.2 Φασματοσκοπικές και οπτο-ηλεκτρικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών ...	168
7.3 Ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών και συμβατότητα με την κάθοδο .....	170
7.4 Απόδοση των ηλιακών κυψελίδων .....	172
7.5 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των ηλιακών κυψελίδων .....	176
7.6 Συμπεράσματα Κεφαλαίου .....	180
Βιβλιογραφία.....	181
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup> Αντίθετα ηλεκτρόδια οξειδίου του γραφενίου ανηγμένου με βιταμίνη C για κυψελίδες με ηλεκτρολύτη κοβαλτίου .....</b>	<b>184</b>
8.1 Πειραματικό μέρος.....	185
8.1.1 Υλικά .....	185
8.1.2 Σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου και του ανηγμένου με βιταμίνη C οξειδίου του γραφενίου .....	186
8.1.3 Ηλεκτρόδιο και παρασκευή ηλιακών κυψελίδων .....	186
8.2 Δομικές ιδιότητες .....	187
8.3 Ηλεκτροχημικές ιδιότητες του ηλεκτρολύτη και συμβατότητα της καθόδου .....	190
8.4 Φωτοβολταϊκή απόδοση των ηλιακών κυψελίδων .....	196
8.5 Συμπεράσματα Κεφαλαίου.....	199
Βιβλιογραφία.....	200
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9<sup>ο</sup> Συμπεράσματα – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....</b>	<b>203</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>	<b>210</b>

Π.1 Ηλεκτρολύτες με οργανικούς διαλύτες .....	210
Π.2 Επίδραση συγκέντρωσης ιωδίου .....	212
Π.3 Στερεοποίηση ηλεκτρολυτών με ιοντικά υγρά ως διαλύτη.....	214
Π.4 Στερεοποίηση ηλεκτρολυτών με νανοσωματίδια SiO <sub>2</sub> .....	216

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή διερευνάται η εισαγωγή ιοντικών υγρών σε ηλεκτρολύτες για χρήση σε ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών.

Οι κυψελίδες ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών είναι ένας νέος τύπος φωτοβολταϊκού στοιχείου, 3<sup>ης</sup> γενιάς, που περιλαμβάνει: έναν ευαισθητοποιητή (συνήθως σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης ή οργανική χρωστική) που απορροφά το φως, έναν ημιαγωγό σε μορφή λεπτού υμενίου που διαχωρίζει τα φορτία και έναν οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη που επαναφέρει τον ευαισθητοποιητή στη βασική κατάσταση. Το κύκλωμα κλείνει με ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο όπου αναγεννιέται ο οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης. Ο ηλεκτρολύτης σε μία ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα περιέχει το οξειδοαναγωγικό ζεύγος που ανάγει την χρωστική, σε ένα κατάλληλο μέσο, υγρό (πχ διαλύτης) ή στερεό (πχ πολυμερές) και κάποια πρόσθετα. Το πιο σύνηθες οξειδοαναγωγικό ζεύγος είναι το ιώδιο/τριιώδιο ( $I^-/I_3^-$ ). Ο ηλεκτρολύτης ανάγει την χρωστική μετά την έγχυση ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό, επαναφέροντάς την στην βασική κατάσταση ενώ το ΟΑ ζεύγος ανάγεται στο αντίθετο ηλεκτρόδιο.

Παρόλο που οι υψηλότερες αποδόσεις (~13 %) έχουν σημειωθεί με ηλεκτρολύτες που περιέχουν οργανικό διαλύτη, τα πολλαπλά προβλήματα που αυτοί παρουσιάζουν μακροπρόθεσμα στην λειτουργία της κυψελίδας (διαρροή, εξάτμιση κτλ) επιβάλλουν την στρόφη σε νέα συστήματα, το πιο πολλά υποσχόμενο εκ των οποίων είναι τα ιοντικά υγρά (ILs) ως μοναδικός διαλύτης. Τα ιοντικά υγρά που είναι ρευστά σε θερμοκρασία δωματίου (γνωστά ως Room Temperature Ionic Liquids-RTILs) τα οποία περιέχουν κατιόντα του 1,3-διαλκυλο ιμιδαζολίου (1,3-dialkylimidazolium) παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω της ικανότητάς τους να επιδιαλυτώνουν ιοντικά και μοριακά είδη, καθώς και επειδή είναι αναμίξιμα τόσο με οργανικούς διαλύτες, όσο και με τα περισσότερα από τα υπόλοιπα ιοντικά υγρά. Παρ'όλαυτά, οι αποδόσεις μετατροπής ισχύος των διατάξεων που χρησιμοποιούν αυτούς τους ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών παραμένουν μη ικανοποιητικές, συγκριτικά με τις αντίστοιχες των διατάξεων με ηλεκτρολύτες οργανικών διαλυτών. Το αυξημένο ιξώδες των RTILs είναι ένα καίριο πρόβλημα για την ανάπτυξη φωτοβολταϊκών διατάξεων που θα χρησιμοποιούν αυτούς τους πολλά υποσχόμενους διαλύτες.

Προκειμένου να προσπελαστούν τα προβλήματα και οι περιορισμοί στην διάχυση των ιόντων, που προκύπτουν από το μεγάλο ιξώδες, μια πολλά υποσχόμενη λύση στο πρόβλημα του ιξώδους και της αγωγιμότητας αποτελούν οι ηλεκτρολύτες με βάση

δυναμικά μίγματα ιοντικών υγρών RTILs, τα οποία προκύπτουν μετά από ανάμιξη του 1-methyl-3-propylimidazoliumiodide (PMII), το οποίο είναι το ιοντικό υγρό της οικογένειας των ιωδιούχων αλκυλο-μεθυλο ιμιδαζολίων με το χαμηλότερο ιξώδες, με ένα ιοντικό υγρό χαμηλού ιξώδους και μεγάλης αγωγιμότητας όπως είναι το θειοκυάνιο (NCS), το δικυανοαμίδιο (DCA), τρικυανομεθανίδιο(TCM) και τετρακυανοβορίδιο (TCB). Χρησιμοποιώντας τα δυναμικά αυτά συστήματα ιοντικών υγρών, προκύπτουν ηλεκτρολύτες οι οποίοι χαρακτηρίζονται από μεγάλη αγωγιμότητα και ευνοϊκές ιδιότητες μεταφοράς φορτίων, οι οποίοι καταφέρνουν ηλιακές κυψελίδες αυξημένης απόδοσης.

Η λεπτομερής μελέτη της επίδρασης των ανιόντων και κατιόντων στις φυσικοχημικές ιδιότητες των αντίστοιχων ηλεκτρολυτών, αλλά και στις ηλεκτρικές ιδιότητες των κυψελίδων που προκύπτουν, ανέδειξε την σπουδαιότητα του κατάλληλου συνδυασμού ιοντικών υγρών στους ηλεκτρολύτες. Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας τόσο του ιωδιούχου, όσο και του μη-ιωδιούχου ιοντικού υγρού που χρησιμοποιούνται στους ηλεκτρολύτες, παίζει μεγάλο ρόλο καθώς καθορίζει το ιξώδες αλλά και την πυκνότητά τους. Τα δύο αυτά χαρακτηριστικά παίζουν καίριο ρόλο στις ιδιότητες μεταφοράς φορτίων διαμέσου του ηλεκτρολύτη, καθώς και στην συμβατότητα αυτού με το αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας συνεπάγεται αύξηση του ιξώδους και μείωση του συντελεστή διάχυσης, οδηγώντας σε κυψελίδες μειωμένης απόδοσης. Μέσω του κατάλληλου συνδυασμού ιοντικών υγρών μπορούν να προκύψουν ηλιακές κυψελίδες υψηλής απόδοσης.

Μεγάλη προσπάθεια έχει αφιερωθεί, προκειμένου να ξεπεραστούν τα πολλαπλά μειονεκτήματα τα οποία αντιμετωπίζουν οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται στους υγρούς οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες, με την πτητικότητα, τη διαρροή και την τοξικότητα να είναι το πιο προεξέχοντα, εφόσον εξαλείφουν την αξιοπιστία της σταθερότητας των κυψελίδων και αμφισβητούν τη δυνατότητα εφαρμογής τους σε μεγάλη κλίμακα. Η στερεοποίηση των ηλεκτρολυτών, ωστόσο, δεν αποτελεί μία ολοκληρωμένη λύση για τα προβλήματα που προκαλούνται από τους οργανικούς διαλύτες. Η εξάτμιση, καθώς και ζητήματα τοξικότητας εξακολουθούν να παραμένουν και περιορίζουν τη μακροπρόθεσμη λειτουργία των DSCs. Τα ιοντικά υγρά χαμηλού ιξώδους (ILs) έχουν αναδειχθεί ως ιδανική εναλλακτική λύση για να ξεπεραστούν τα κύρια μειονεκτήματα των ηλεκτρολυτών με βάση οργανικούς διαλύτες. Για να ξεπεραστεί η υγρή φύση τους, το οποίο είναι το μόνο θέμα που εξακολουθεί να βρίσκεται υπό διερεύνηση, αυτό που θα αποτελούσε την ιδανική λύση είναι η στερεοποίηση των ηλεκτρολυτών με βάση ιοντικά υγρά. Στερεοποιώντας τους νέους

ηλεκτρολύτες με βάση τα IIs διπλού άλατος και αξιοποιώντας τις μοναδικές του ιδιότητες όπως το χαμηλό ιξώδες, τις σημαντικά υψηλές τιμές για το συντελεστή διάχυσης του τριωδίου, την υψηλή αγωγιμότητα, τις χαμηλές εν σειρά αντιστάσεις και αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου, σε συνδυασμό με τις ευεργετικές ιδιότητες του εκάστοτε μέσου στερεοποίησης, με κυρίαρχα τα βιοπολυμερή, όπως η αγαρόζη, λαμβάνονται από την αντίστοιχη συσκευή DSC αυξημένη απόδοση και επιπλέον αξιοσημείωτη σταθερότητα.

Η μεγάλη ώθηση στις αποδόσεις των DSCs ήρθε με τη χρήση του  $\text{Co}^{2+/3+}$  ως οξειδοαναγωγικό ζεύγος το 2010, οπότε επετεύχθησαν πολύ υψηλές τιμές φωτοτάσης της τάξης των 0.9V. Λίγο αργότερα, το 2012, επιτεύχθηκε απόδοση μετατροπής ισχύος της τάξης του 11.9%, η οποία αυξήθηκε έως 12.3% όταν χρησιμοποιήθηκε μία δεύτερη καθαρή οργανική χρωστική (Y123) για την συν-ευαισθητοποίηση του ηλεκτροδίου  $\text{TiO}_2$ . Αυτές οι αναφορές άνοιξαν νέους ορίζοντες προς περαιτέρω βελτιστοποίηση της απόδοσης των ηλιακών κυψελίδων, ιδίως τροποποιώντας τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των οργανικών χρωστικών, για να μειωθεί το αποτελεσματικό οπτικό χάσμα, συντονίζοντας την δομή των συμπλόκων κοβαλτίου για τον έλεγχο του οξειδοαναγωγικού δυναμικού, χρησιμοποιώντας εναλλακτικούς διαλύτες για την καλύτερη διάλυση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους και ελέγχοντας την διάχυση, παρασκευάζοντας ημι-στερεά συστήματα για τη βελτίωση της σταθερότητας και του χρόνου ζωής της κυψελίδας, κτλ. Σε αυτή την κατεύθυνση για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία παρασκευάστηκαν νέοι (χωρίς ιώδιο) ηλεκτρολύτες, χρησιμοποιώντας άμορφα νανοσωματίδια πυριτίας για να σταθεροποιηθεί το πρότυπο ζεύγος  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ , μία προσέγγιση που αποδείχθηκε πολύ αποδοτική στην στερεοποίηση των ηλεκτρολυτών που περιέχουν το οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ . Αυτός ο νέος ηλεκτρολύτης χαρακτηρίστηκε λεπτομερώς και ενσωματώθηκε σε μία ηλιακή κυψελίδα τύπου sandwich, η οποία επέδειξε ικανοποιητικές αποδόσεις.

Τα υλικά που προέρχονται από το γραφένιο, έχουν καλές οπτικές, ηλεκτρικές και ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες, οι οποίες τα καθιστούν κατάλληλα για εφαρμογές στην ηλεκτρονική (υπερπυκνωτές, βιοϊατρικούς αισθητήρες), την οπτική, (field emitters, φωτοηλεκτροχημικές συσκευές) και σε συσκευές συλλογής ενέργειας, συμπεριλαμβανομένης της ενσωμάτωσής τους με μεγάλη επιτυχία σε ηλιακές κυψελίδες. Υπάρχουν βασικές παράμετροι που σχετίζονται με την απόδοση μιας ηλιακής κυψελίδας ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών DSSC και οι οποίες συσχετίζονται άμεσα με την σωστή λειτουργία του αντίθετου ηλεκτροδίου (CE). Μεταξύ αυτών, η κατάλληλη επιλογή του ηλεκτρολύτη και συνεπώς του ευαισθητοποιητή είναι μείζονος

σημασίας. Αν και οι ηλεκτρολύτες που περιέχουν το ιώδιο/τριώδιο ( $I^-/I_3^-$ ) είναι οι πιο διαδεδομένοι, το συγκεκριμένο οξειδοαναγωγικό ζεύγος έχει χαμηλό οξειδοαναγωγικό δυναμικό (περίπου 0.35 V vs SHE), το οποίο περιορίζει την τάση ανοικτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) που μπορεί να επιτευχθεί από τις αντίστοιχες κυψελίδες DSSC. Επιπλέον, το ίδιο το τριώδιο απορροφά φως, το οποίο εμποδίζει τη βέλτιστη απορρόφηση και, επηρεάζει έτσι την ικανότητα ευαισθητοποίησης της χρωστικής. Η ιδανική εναλλακτική επιλογή προκειμένου να ξεπεραστούν τα ανωτέρω μειονεκτήματα των οξειδοαναγωγικών ζευγών  $I^- / I_3^-$ , είναι το οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $Co(bpy)_3^{3+}/Co(bpy)_3^{2+}$  (bpy είναι 2,2' - bipyridine) (0.56 V vs SHE), το οποίο έχει ήδη αποδειχθεί πολύ αποτελεσματικό, οδηγώντας σε ηλιακές κυψελίδες DSSCs με τάση ανοικτού κυκλώματος  $V_{oc}$  υψηλότερη από 0.9 V. Παρασκευάζοντας rGO από GO χρησιμοποιώντας το φιλικό προς το περιβάλλον αναγωγικό μέσο, τη βιταμίνη C και εναποθέτοντας τα υλικά που προκύπτουν σε διαφανή αγωγίμα υποστρώματα γυαλιού FTO προκύπτουν καινοτόμα ηλεκτρόδια, κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν ως κάθοδοι σε κυψελίδες ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών. Τα νέα ηλεκτρόδια αναδεικνύονται ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση της πλατίνας (Pt), δεδομένου ότι οι κυψελίδες στις οποίες ενσωματώνονται παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές τόσο τάσης ανοικτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) όσο και ρεύματος βραχυκύκλωσης ( $J_{sc}$ ), τα οποία είναι τα καίρια χαρακτηριστικά που οδηγούν σε υψηλότερες τιμές απόδοσης μετατροπής ενέργειας. Επιπλέον, ο συνδυασμός των παρασκευασμένων, φιλικών προς το περιβάλλον, ανθρακούχων υλικών με τους πολλά υποσχόμενους ηλεκτρολύτες με βάση συμπλέγματα κοβαλτίου και η χρήση τους σε DSSCs, έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη απόδοση μετατροπής ισχύος ξεπερνώντας τις αντίστοιχες DSSCs που χρησιμοποιούν τα αντίθετα ηλεκτρόδια αναφοράς από πλατίνα.



# ABSTRACT

---

In the present study the introduction of ionic liquids in electrolytes for dye sensitized solar cells is investigated thoroughly.

Dye Sensitized Solar Cells (DSCs) are a new type of 3<sup>rd</sup> generation solar cells, consisting of : a sensitizer (usually a metal complex or an organic dye) which absorbs light, a semiconductor in the form of thin film which has the role of charge separation, and a redox electrolyte which brings the sensitizer back to its ground state. The circuit closes with a counter electrode (CE), where the redox electrolyte regenerated. The electrolyte component of a DSC contains the redox couple that reduces the oxidized form of the dye, dissolved in an appropriate media, liquid or solid, and additives to improve its performance. The most common redox couple is iodide/triiodide ( $I^-/I_3^-$ ). The electrolyte reduces the oxidized dye and is, in turn reduced at the counter electrode.

Even though the highest efficiencies obtained so far (~13 %) have been reported for electrolytes that contain organic solvents, the multiple problems that they cause in the operation of the cell in the long term (leakage, evaporation, corrosion etc.) impose the turn towards new systems, the most promising of which are ionic liquids (ILs) as solvents. The ionic liquids which are fluid at room temperature (known as Room Temperature Ionic Liquids –RTILs) and comprise of 1,3-dialkylimidazolium cations are of great interest, owing to their capability of ionic and molecular species solvation and their miscibility with organic solvents and most of other ionic liquids. The conversion efficiency of DSCs that incorporate such electrolytes, however, still remains very low compared to the corresponding organic solvent based ones. The increased viscosity of RTILs is a major problem for the development of photovoltaic devices that will employ these highly promising, green solvents.

In order to overcome the problems and restrictions of the ion diffusion, caused by the viscous nature of ILs, an interesting approach towards the solution of high viscosity and low conductivity are binary ionic liquid electrolytes, which are a result of mixing 1-methyl-3-propylimidazoliumiodide (PMII), the IL from the group of alkyl-methyl imidazolium iodides with the lowest viscosity and highest conductivity, with a low viscosity and high conductivity IL from another, non-iodide containing group, such as thiocyanate (SCN), dicyanamide (DCA), tricyanomethanide (TCM) and tetracyanoborate (TCM). Using these binary IL systems, the resulting electrolytes are characterized by

high conductivity and favorable charge transfer properties, leading to DSCs with high efficiency.

The detailed study of the effect of anions and cations of ILs on the physicochemical properties of the resulting electrolytes, and the electrical parameters of the corresponding solar cells, has brought forth the importance of the appropriate combination of ILs in binary ionic liquid electrolytes. The carbon chain length of both the iodide and non-iodide ILs that are used in the electrolytes plays an important role in the properties of the corresponding electrolytes, as it determines the viscosity and density, the two features that greatly affect the charge transfer properties and the compatibility with the cathode. Increasing the carbon chain length entails an increase of the viscosity and decrease of the diffusion coefficient, resulting in DSCs with reduced power conversion efficiency. Through the fine tuning of IL combination DSCs with enhanced performance can be obtained.

A lot of effort has been invested in order to surpass the multiple drawbacks that the solvents used in the liquid redox electrolytes encounter, with volatility, leakage and toxicity being the most prominent, since they eliminate the reliability of cells' stability and question their potential large scale applicability. Solidification of electrolytes, however, does not render a complete solution to the problems caused by organic solvents. Evaporation, as well as toxicity issues still remain and limit DSCs long term operation. Low viscosity ionic liquids (ILs) were revealed as an ideal alternative to overcome the main drawbacks of organic solvent-based electrolytes. In order to surpass their liquid state, which is the main issue under investigation, what would constitute an ideal solution would be the solidification of IL-based electrolytes. By solidifying the novel double salt IL based electrolytes and utilizing their unique properties, such as low viscosity, high diffusion coefficient values, high conductivity and low series and charge transfer resistance values, combined with the beneficial properties of the solidification means, mainly biopolymers e.g. agarose, DSCs of high efficiency and notable stability can be obtained.

The real boost in DSC efficiency came up with the use of  $\text{Co}^{2+/3+}$  redox shuttles in 2010 when very large photopotentials of the order of 0.9 V were obtained. A while later, in 2012, a power conversion efficiency of 11.9 % was thereby attained, which increased up to 12.3 % when a second pure organic dye (Y123) was employed to co-sensitize the  $\text{TiO}_2$  photoelectrode. These reports open now novel horizons towards further optimization of the solar cell performance, especially by modifying the optoelectronic properties of the

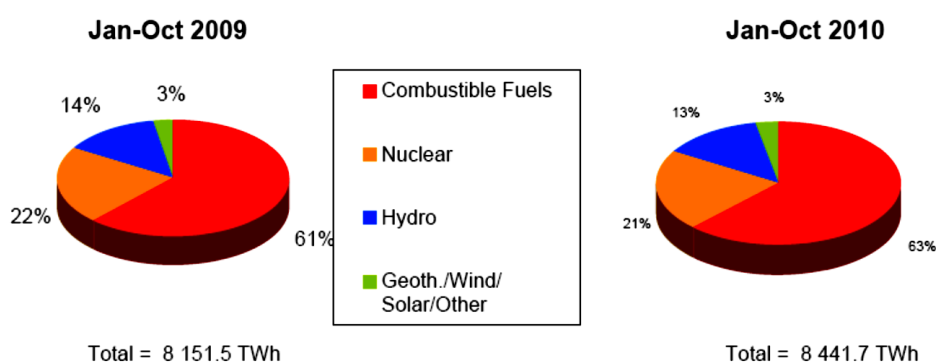
organic dyes to reduce the effective optical gap, fine tuning of the cobalt complexes structure to control their redox potential, using alternative solvents to better dissolve the redox couple and control diffusivity, and preparing quasi-solid systems to improve cell stability and lifetime etc. In this direction for the first time in literature, novel (iodine-free) electrolytes employing amorphous silica nanoparticles to solidify the standard  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$  couple have been fabricated, an approach that has been proven to be very effective in solidifying electrolytes containing the  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  redox shuttle. This new electrolyte was characterized in detail and then was incorporated in a sandwich-type solar cell configuration, which demonstrated satisfactory efficiency values.

Graphene-derived materials have good optical, electrical, and electrocatalytic properties, which make them suitable for applications in electronics (supercapacitors, biomedical sensors), optics, (field emitters, photoelectrochemical devices) and energy-harvesting devices, including their incorporation with great success in solar cells. There are essential parameters which are related to the performance of a DSC and which are directly correlated to the proper function of the CE. Among them, the appropriate selection of the electrolyte and consequently the sensitizer are some of major relevance. Although electrolytes containing iodide/triiodide ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) are the most widespread, this redox couple has low redox potential (ca. 0.35 V vs. SHE), which limits the accessible open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of the DSC. In addition, the triiodide itself absorbs light, which hinders the optimum absorbance and, thus affecting the sensitizing ability of the dye. In order to overcome the above disadvantages of  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  redox couple, various systems with more positive redox potentials were inquired, with most prominent the  $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}/\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$  (bpy is 2,2'-bipyridine) redox couple (0.56 V vs. SHE), which results in DSCs with favorable  $V_{oc}$  higher than 0.9 V. By preparing r-GO from GO using the environmental friendly reducing agent, vitamin C and by depositing the material via the spin-coating technique on transparent conducting FTO glass substrates novel electrodes can be prepared, suitable to be used as CE in liquid state DSCs. The novel electrodes have emerged as a very promising alternative to Pt, since the DSCs incorporating them present higher values of  $V_{oc}$  and  $J_{sc}$ , which lead to higher power conversion efficiency values. Moreover the combination of the prepared environmental carbonaceous materials with the very promising cobalt complexes based-electrolyte and their use in DSCs, results in increased power conversion efficiency outperforming the corresponding cells using the Pt reference counter electrodes.

# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## Ε1. Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (Α.Π.Ε)

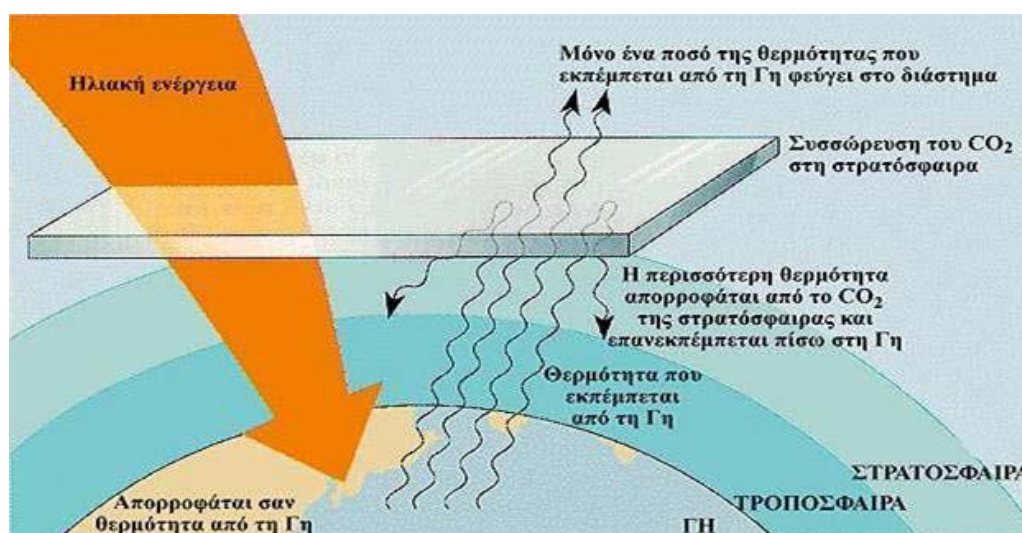
Η ανθρωπίνη δραστηριότητα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την χρήση ενέργειας. Η μεγάλη και συνεχώς αυξανόμενη κατά κεφαλή κατανάλωση ενέργειας, καθώς και η αύξηση του πληθυσμού, έχουν σαν αποτέλεσμα την επιβάρυνση του περιβάλλοντος με σημαντικά ποσοστά ρύπων που σε πολλές περιοχές του πλανήτη έχουν ξεπεράσει τα επιτρεπτά όρια. Μέχρι σήμερα το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που χρησιμοποιείται, προέρχεται από συμβατικές πηγές, όπως είναι το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και ο άνθρακας, οι οποίες όμως τείνουν να εξαντληθούν στις επόμενες δεκαετίες. Σύμφωνα με στατιστικές της Παγκόσμιας Εταιρείας Ενέργειας (International Energy Agency, IEA) μέσα σε διάστημα ενός έτους (2009-10) παρατηρήθηκε αύξηση στην παραγωγή ενέργειας της τάξης του 3.6% με κυρίαρχες πηγές τα ορυκτά καύσιμα. [1]



**Σχήμα 1:** Παγκόσμια παραγωγή ενέργειας ανά είδος καυσίμου σε διάστημα ενός έτους [1]

Οι σύγχρονες κοινωνίες καταναλώνουν τεράστιες ποσότητες ενέργειας για τη θέρμανση χώρων (κατοικιών και γραφείων), τα μέσα μεταφοράς, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και για τη λειτουργία των βιομηχανικών μονάδων. Με την πρόοδο της οικονομίας και την αύξηση του βιοτικού επιπέδου, η ενεργειακή ζήτηση αυξάνεται ολοένα. Στις μέρες μας, το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που χρησιμοποιούμε προέρχεται από τις συμβατικές πηγές ενέργειας που είναι το πετρέλαιο η βενζίνη και ο άνθρακας. Πρόκειται για μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που αργά η γρήγορα θα εξαντληθούν. Η παραγωγή και χρήση της ενέργειας που προέρχεται από αυτές τις πηγές δημιουργούν μια σειρά από περιβαλλοντικά προβλήματα με αιχμή τους, το γνωστό σε όλους μας, φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Αναλυτικότερα, «Φαινόμενο του θερμοκηπίου» ονομάζεται η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας που εκπέμπει ο ήλιος από την ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας να αυξάνεται. Ένα μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας περνά αναλλοίωτο στην ατμόσφαιρα, φτάνει στην επιφάνεια του εδάφους και ακτινοβολείται σαν μεγάλου μήκους υπέρυθρη ακτινοβολία. Ένα μέρος αυτής απορροφάται από την ατμόσφαιρα, τη θερμαίνει και επανεκπέμπεται στην επιφάνεια του εδάφους. Το φαινόμενο αυτό, που επιτρέπει τη διέλευση της ακτινοβολίας αλλά ταυτόχρονα την εγκλωβίζει, μοιάζει με τη λειτουργία ενός θερμοκηπίου και ο Γάλλος μαθηματικός Fourier το ονόμασε το 1822 «Φαινόμενο του θερμοκηπίου». Αποτελεί μια φυσική διεργασία που εξασφαλίζει στη Γη μια μέση θερμοκρασία γύρω στους 15° C ενώ η θερμοκρασία θα ήταν -18° C χωρίς αυτό. Όμως τα τελευταία χρόνια λέγοντας «Φαινόμενο θερμοκηπίου» δεν αναφερόμαστε στη φυσική διεργασία, αλλά στην έξαρση αυτής, λόγω της ρύπανσης της ατμόσφαιρας από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες.



**Εικόνα 1 :** Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου του θερμοκηπίου

Η κλιματική αλλαγή συνιστά καίρια απειλή για το φυσικό περιβάλλον με πολλαπλές επιπτώσεις, όπως η άνοδος της στάθμης της θάλασσας, οι υψηλότερες ακραίες θερμοκρασίες, οι ξηρασίες και οι ραγδαίες και συχνές καταιγίδες. Η αλλαγή του κλίματος ενδέχεται επίσης να οδηγήσει στην εξαφάνιση του 15-37% των ειδών που ζουν πάνω στον πλανήτη μέχρι το 2050. Η αλόγιστη χρήση μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αναγνωρίζεται ως ο κυριότερος παράγοντας δημιουργίας σωρείας προβλημάτων, που οδήγησαν σε οικολογική κρίση τον πλανήτη. Η αλλαγή στάσεων και συμπεριφορών σε σχέση με την αειφορική χρήση της ενέργειας, πρέπει να απασχολήσει τον άνθρωπο. Κατά προσέγγιση, το 88% της παγκόσμιας ζήτησης σε ενέργεια

καλύπτεται με τη χρήση ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο: 44%, γαιάνθρακες: 24%, φυσικό αέριο: 23%).

Οι ανανεώσιμες ή ήπιες μορφές ενέργειας (ΑΠΕ) είναι μορφές εκμεταλλεύσιμης ενέργειας που προέρχεται από διάφορες φυσικές διαδικασίες, όπως ο άνεμος, η γεωθερμία, η κυκλοφορία του νερού και άλλες. Ως ανανεώσιμες πηγές θεωρούνται γενικά οι εναλλακτικές των παραδοσιακών πηγών ενέργειας (π.χ. του πετρελαίου ή του άνθρακα) που από τη φύση τους ανανεώνονται και είναι διαρκώς διαθέσιμες. Οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) ανανεώνονται μέσω του κύκλου της φύσης και θεωρούνται πρακτικά ανεξάντλητες. Ο ήλιος, ο άνεμος, τα ποτάμια, οι οργανικές ύλες όπως το ξύλο και ακόμη τα απορρίμματα οικιακής και γεωργικής προέλευσης, είναι πηγές ενέργειας που προσφορά τους δεν εξαντλείται ποτέ. Υπάρχουν σε αφθονία στο φυσικό μας περιβάλλον και είναι οι πρώτες μορφές ενέργειας που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος, σχεδόν αποκλειστικά, μέχρι τις αρχές του 20ου αιώνα, οπότε και στράφηκε στην εντατική χρήση του άνθρακα και των υδρογονανθράκων. Ο όρος "ήπιες" αναφέρεται σε δυο βασικά χαρακτηριστικά τους. Κατ' αρχήν, για την εκμετάλλευσή τους δεν απαιτείται κάποια ενεργητική παρέμβαση, (εξόρυξη, άντληση, καύση) όπως συμβαίνει με τις μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας, αλλά απλώς η εκμετάλλευση της ήδη υπάρχουσας ροής ενέργειας στη φύση. Δεύτερον, πρόκειται για "καθαρές" μορφές ενέργειας, πολύ φιλικές στο περιβάλλον, που δεν αποδεσμεύουν υδρογονάνθρακες, διοξείδιο του άνθρακα ή τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα όπως οι υπόλοιπες πηγές που χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα. Το ενδιαφέρον για την ευρύτερη αξιοποίηση των ΑΠΕ, καθώς και για την ανάπτυξη αξιόπιστων και οικονομικά αποδοτικών τεχνολογιών που δεσμεύουν το δυναμικό τους παρουσιάστηκε αρχικά μετά την πρώτη πετρελαϊκή χρήση του 1979 και παγιώθηκε την επόμενη δεκαετία, μετά τη συνειδητοποίηση των παγκόσμιων περιβαλλοντικών προβλημάτων. Για πολλές χώρες, οι ΑΠΕ αποτελούν μία σημαντική εγχώρια πηγή ενέργειας, με μεγάλες δυνατότητες ανάπτυξης σε τοπικό και εθνικό επίπεδο. Συνεισφέρουν σημαντικά στο ενεργειακό τους ισοζύγιο, συμβάλλοντας στη μείωση της εξάρτησης από το ακριβό και εισαγόμενο πετρέλαιο και στην ενίσχυση της ασφάλειας του ενεργειακού τους εφοδιασμού. Παράλληλα, συντελούν και στην προστασία του περιβάλλοντος, καθώς η αξιοποίησή τους δεν το επιβαρύνει, αφού δεν συνοδεύεται από παραγωγή ρύπων ή αερίων που ενισχύουν τον κίνδυνο για κλιματικές αλλαγές. Έχει πλέον διαπιστωθεί ότι ο ενεργειακός τομέας είναι ο πρωταρχικός υπεύθυνος για τη ρύπανση του περιβάλλοντος, καθώς σχεδόν το 95% της ατμοσφαιρικής ρύπανσης οφείλεται στην παραγωγή, το μετασχηματισμό και τη χρήση των συμβατικών καυσίμων. Το κόστος των εφαρμογών ήπιων μορφών ενέργειας πέφτει συνέχεια τα τελευταία είκοσι χρόνια



και ειδικά η αιολική και υδροηλεκτρική ενέργεια, αλλά και η βιομάζα, μπορούν πλέον να ανταγωνίζονται παραδοσιακές πηγές ενέργειας.

## **E2. ΑΙΟΛΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ**

Οι άνεμοι, δηλαδή οι μεγάλες μάζες αέρα που μετακινούνται με ταχύτητα από μία περιοχή σε κάποια άλλη, οφείλονται στην ανομοιόμορφη θέρμανση της επιφάνειας της Γης από την ηλιακή ακτινοβολία. Η κινητική ενέργεια των ανέμων είναι τόση που, με βάση τη σημερινή τεχνολογία εκμετάλλευσής της, θα μπορούσε να καλύψει πάνω από δύο φορές τις ανάγκες της ανθρωπότητας σε ηλεκτρική ενέργεια. Στο διάστημα μέχρι σήμερα, σημειώνεται μια αλματώδης ανάπτυξη, κάτι που ενισχύεται και από την επιτακτική ανάγκη για την προστασία του περιβάλλοντος. Γίνεται πλέον συνείδηση σε όλο και περισσότερο κόσμο, πως ο άνεμος είναι μια καθαρή ανεξάντλητη πηγή ενέργειας. Τα σύγχρονα συστήματα εκμετάλλευσής της αιολικής ενέργειας αφορούν κυρίως μηχανές που μετατρέπουν την ενέργεια του ανέμου σε ηλεκτρική ενέργεια (ανεμογεννήτριες). Η σημαντικότερη οικονομικά εφαρμογή των ανεμογεννητριών είναι η σύνδεσή τους στο ηλεκτρικό δίκτυο μιας χώρας. Στην περίπτωση αυτή, ένα αιολικό πάρκο, δηλαδή μία συστοιχία πολλών ανεμογεννητριών, εγκαθίσταται και λειτουργεί σε μία περιοχή με υψηλό αιολικό δυναμικό και διοχετεύει το σύνολο της παραγωγής του στο ηλεκτρικό σύστημα. Υπάρχει βέβαια και η δυνατότητα οι ανεμογεννήτριες να λειτουργούν αυτόνομα, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε περιοχές που δεν ηλεκτροδοτούνται, μηχανικής ενέργειας για χρήση σε αντλιοστάσια, καθώς και θερμότητας. Όμως, η ισχύς που παράγεται σε εφαρμογές αυτού του είδους είναι περιορισμένη, το ίδιο και η οικονομική τους σημασία. Η αιολική ενέργεια δημιουργείται έμμεσα από την ηλιακή ακτινοβολία, γιατί η ανομοιόμορφη θέρμανση της επιφάνειας της γης προκαλεί τη μετακίνηση μεγάλων μαζών αέρα από τη μια περιοχή στην άλλη, δημιουργώντας έτσι τους ανέμους. Είναι μια ήπια μορφή ενέργειας, φιλική προς το περιβάλλον, πρακτικά ανεξάντλητη, γι' αυτό και ανανεώσιμη.



**Εικόνα 2:** Αιολικό πάρκο Σητείας [9]

### **Ε3. ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ**

Η γεωθερμική ενέργεια είναι η αποθηκευμένη ενέργεια, υπό μορφή θερμότητας, κάτω από τη σταθερή επιφάνεια της γης. Όπως αποκαλύπτει και η ετυμολογία της λέξης "γεω-θερμία" πρόκειται για θερμότητα από την γη. Όπως προκύπτει από τα ηφαίστεια, τις θερμές πηγές και από μετρήσεις σε γεωτρήσεις, το εσωτερικό της γης βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία, η οποία υπερβαίνει τους 5000 °C στον πυρήνα. Η θερμότητα αυτή που περιέχεται στο εσωτερικό της γης αποτελεί την γεωθερμική ενέργεια και είναι τόσο μεγάλη, ώστε μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά ανεξάντλητη μορφή ενέργειας για τα ανθρώπινα μέτρα. Η θερμοκρασία του υπεδάφους σε βάθη από 2 έως 100 m είναι περίπου σταθερή όλο τον χρόνο και κυμαίνεται περίπου από 14 έως 18 βαθμούς Κελσίου για τη χώρα μας.

Όσο προχωράμε βαθύτερα από την επιφάνεια της γης προς τον πυρήνα, παρατηρούμε αύξηση της θερμοκρασίας με το βάθος η οποία ονομάζεται γεωθερμική βαθμίδα. Κοντά στην επιφάνεια της γης η γεωθερμική βαθμίδα έχει μέση τιμή περίπου 30 °C/ k m. Σε μερικές περιοχές, είτε λόγω ηφαιστειότητας σε πρόσφατη γεωλογική περίοδο, είτε λόγω ανόδου ζεστού νερού από μεγάλα βάθη μέσω ρηγμάτων, η γεωθερμική βαθμίδα είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τη μέση γήινη, με αποτέλεσμα σε μικρό σχετικά βάθος να απαντώνται υδροφόροι ορίζοντες που περιέχουν νερό ή ατμό υψηλής θερμοκρασίας. Οι περιοχές αυτές ονομάζονται γεωθερμικά πεδία, και εκεί η εκμετάλλευση της γεωθερμικής ενέργειας είναι εξαιρετικά συμφέρουσα. Τέτοιες περιοχές στη χώρα μας είναι τα ηφαιστειακά νησιά του Αιγαίου (Μήλος, Νίσυρος, Σαντορίνη, Λέσβος, Σαμοθράκη, κ.ά.), πολλές περιοχές στη Μακεδονία και τη Θράκη (Νιγρίτα, Σιδηρόκαστρο, Νέο Εράσμιο, Νέα Κεσσάνη, Τυχερό Έβρου κ.α.), καθώς και στη γειτονιά κάθε μιας από τις 56 θερμές πηγές που υπάρχουν στη χώρα μας.

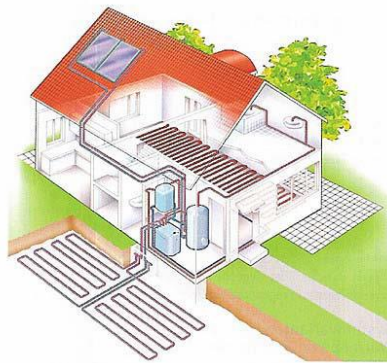
Η εκμετάλλευση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ υπεδάφους και επιφάνειας μπορεί να γίνει με την χρήση Γεωθερμικών Αντλιών Θερμότητας (ΓΑΘ) και δικτύου σωληνώσεων εντός του υπεδάφους έτσι ώστε να θερμάνουμε χώρους τον χειμώνα και να τους ψύξουμε το καλοκαίρι. Η αβαθής γεωθερμική ενέργεια είναι διαθέσιμη όλο τον χρόνο και δεν εξαρτάται από τις καιρικές συνθήκες της ατμόσφαιρας. Η γεωθερμική ενέργεια είναι ανεξάντλητη, φυσικά καθαρή και δωρεάν (παρέχεται από την φύση).

Οι εφαρμογές της γεωθερμικής ενέργειας ποικίλουν ανάλογα με τη θερμοκρασία και περιλαμβάνουν:

- ηλεκτροπαραγωγή ( $\theta > 90$  °C),



- θέρμανση χώρων (με καλοριφέρ για  $\theta > 60$  °C, με αερόθερμα για  $\theta > 40$  °C, με ενδοδαπέδιο σύστημα ( $\theta > 25$  °C),
- ψύξη και κλιματισμό (με αντλίες θερμότητας απορρόφησης για  $\theta > 60$  °C, ή με υδρόψυκτες αντλίες θερμότητας για  $\theta < 30$  °C)
- θέρμανση θερμοκηπίων και εδαφών επειδή τα φυτά αναπτύσσονται γρηγορότερα και γίνονται μεγαλύτερα με τη θερμότητα ( $\theta > 25$  °C), ή και για αντιπαγετική προστασία
- ιχθυοκαλλιέργειες ( $\theta > 15$  °C) επειδή τα ψάρια χρειάζονται ορισμένη θερμοκρασία για την ανάπτυξή τους
- βιομηχανικές εφαρμογές όπως αφαλάτωση θαλασσινού νερού ( $\theta > 60$  °C), ξήρανση αγροτικών προϊόντων, κλπ
- θερμά λουτρά για  $\theta = 25-40$  °C



**Εικόνα 3 :** Ενδεικτικό σύστημα γεωθερμίας σε σπίτι [Πηγή : Greenpeace]

## **E.4 ΒΙΟΜΑΖΑ**

Η βιομάζα με την ευρύτερη έννοια του όρου περιλαμβάνει οποιοδήποτε υλικό προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς. Ειδικότερα, η βιομάζα για ενεργειακούς σκοπούς, περιλαμβάνει κάθε τύπο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή στερεών, υγρών και/ ή αέριων καυσίμων. Στην πράξη υπάρχουν δύο τύποι βιομάζας. Πρώτον, οι υπολειμματικές μορφές (τα κάθε είδους φυτικά υπολείμματα και ζωικά απόβλητα και τα απορρίμματα) και δεύτερον η βιομάζα που παράγεται από ενεργειακές καλλιέργειες.

Οι κύριες εφαρμογές με καύσιμο βιομάζα είναι:

**Θέρμανση θερμοκηπίων :** Σε περιοχές της χώρας όπου υπάρχουν μεγάλες ποσότητες διαθέσιμης βιομάζας, χρησιμοποιείται η βιομάζα σαν καύσιμο σε κατάλληλους λέβητες για τη θέρμανση θερμοκηπίων.

**Θέρμανση κτιρίων με καύση βιομάζας σε ατομικούς/κεντρικούς λέβητες :** Σε ορισμένες περιοχές της Ελλάδας χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση κτιρίων ατομικοί/κεντρικοί λέβητες πυρηνόξυλου.

**Παραγωγή ενέργειας σε γεωργικές βιομηχανίες :** Βιομάζα για παραγωγή ενέργειας χρησιμοποιείται από γεωργικές βιομηχανίες στις οποίες η βιομάζα προκύπτει σε σημαντικές ποσότητες σαν υπόλειμμα ή υποπροϊόν της παραγωγικής διαδικασίας και έχουν αυξημένες απαιτήσεις σε θερμότητα. Εκκοκκιστήρια, πυρηνελαιουργεία, βιομηχανίες ρυζιού καθώς και βιοτεχνίες κονσερβοποίησης καίνε τα υπολείμματά τους (υπολείμματα εκκοκκισμού, πυρηνόξυλο, φλοιοί και κουκούτσια, αντίστοιχα) για την κάλυψη των θερμικών τους αναγκών ή/και μέρος των αναγκών τους σε ηλεκτρική ενέργεια.

**Παραγωγή ενέργειας σε βιομηχανίες ξύλου :** Τα υπολείμματα βιομηχανιών επεξεργασίας ξύλου (πριονίδι, πούδρα, ξακρίδια κλπ) χρησιμοποιούνται για τη κάλυψη των θερμικών αναγκών της διεργασίας καθώς και για την θέρμανση των κτιρίων.

**Τηλεθέρμανση :** είναι η προμήθεια θέρμανσης χώρων καθώς και θερμού νερού χρήσης σε ένα σύνολο κτιρίων, έναν οικισμό, ένα χωριό ή μια πόλη, από έναν κεντρικό σταθμό παραγωγής θερμότητας. Η θερμότητα μεταφέρεται με προ-μονωμένο δίκτυο αγωγών από το σταθμό προς τα θερμαινόμενα κτίρια .

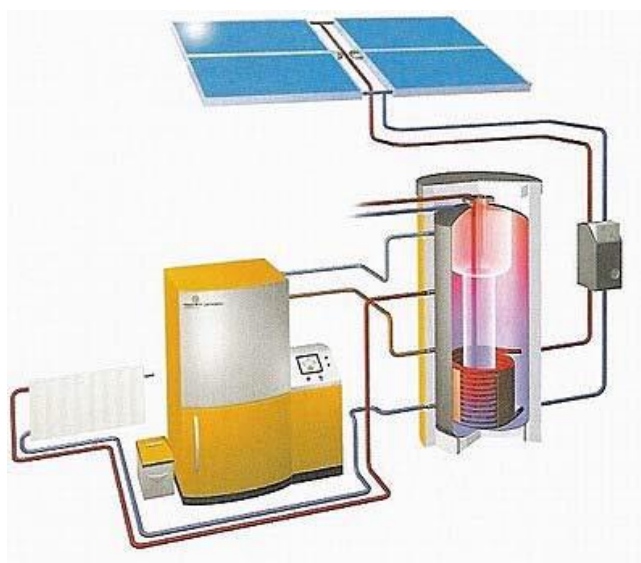
**Παραγωγή ενέργειας σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού και Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ):** Το βιοαέριο που παράγεται από την αναερόβια χώνευση των υγρών αποβλήτων σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού, και των απορριμμάτων σε ΧΥΤΑ καίγεται σε μηχανές εσωτερικής καύσης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Παράλληλα μπορεί να αξιοποιείται η θερμική ενέργεια των καυσαερίων και του ψυκτικού μέσου των μηχανών για να καλυφθούν ανάγκες τις διεργασίας ή/και άλλες ανάγκες θέρμανσης (πχ θέρμανση κτιρίων). [9]

## **Υγρά βιοκαύσιμα**

Σήμερα, ο όρος **βιοκαύσιμα** χρησιμοποιείται συνήθως για υγρά καύσιμα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον τομέα των μεταφορών. Τα πιο συνηθισμένα στο εμπόριο είναι το **βιοντήζελ**, μεθυλεστέρας ο οποίος παράγεται κυρίως από ελαιούχους σπόρους

(ηλίανθος, ελαιοκράμβη, κ.ά.) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε μόνο του ή σε μίγμα με πετρέλαιο κίνησης σε πετρελαιοκινητήρες και η **βιοαιθανόλη** η οποία παράγεται από σακχαρούχα, κυτταρινούχα κι αμυλούχα φυτά (σιτάρι, καλαμπόκι, σόργο, τεύτλα, κ.ά.) και χρησιμοποιείται είτε ως έχει σε βενζινοκινητήρες που έχουν υποστεί μετατροπή είτε σε μίγμα με βενζίνη σε κανονικούς βενζινοκινητήρες είτε τέλος να μετατραπεί σε ΕΤΒΕ (πρόσθετο βενζίνης).

Τα βιοκαύσιμα είναι φιλικότερα προς το περιβάλλον από τα συμβατικά καύσιμα γιατί έχουν λιγότερες εκπομπές και χρησιμοποιούν ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Συμβάλλουν στη μείωση των εισαγωγών και στην ενεργειακή αυτονομία της χώρας.



**Εικόνα 4:** Υβριδικό σύστημα θέρμανσης με βιομάζα και ηλιακή ενέργεια [Πηγή: Greenpeace]

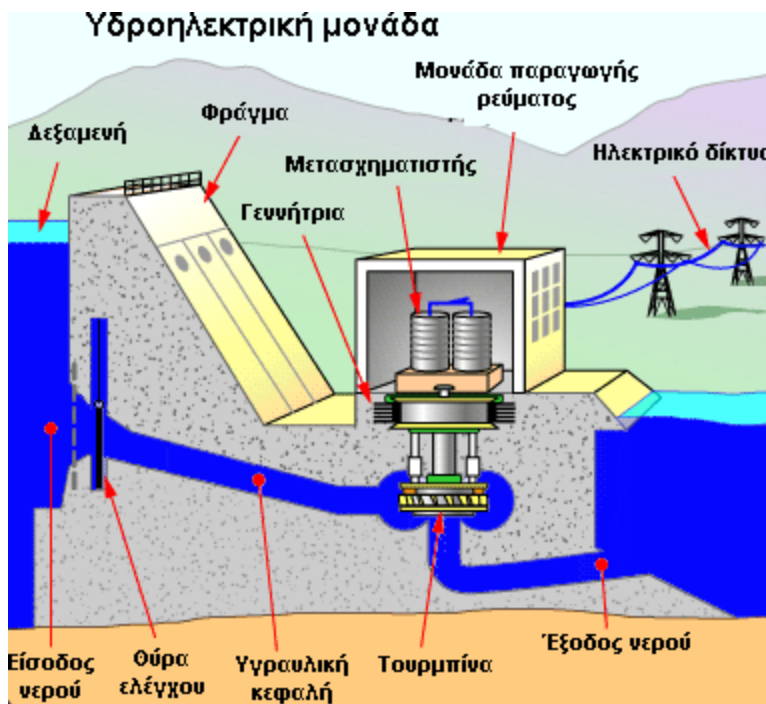
## **E.5 ΥΔΑΤΟΠΤΩΣΕΙΣ**

Είναι τα γνωστά υδροηλεκτρικά έργα. Το νερό κάνοντας τον "κύκλο του" στη φύση έχει δυναμική ενέργεια, όταν βρίσκεται σε περιοχές με μεγάλο υψόμετρο, η οποία μετατρέπεται σε κινητική, όταν το νερό ρέει προς χαμηλότερες περιοχές. Με τα υδροηλεκτρικά έργα (υδροταμιευτήρας, φράγμα, κλειστός αγωγός πτώσεως, υδροστρόβιλος, ηλεκτρογεννήτρια, διώρυγα φυγής) εκμεταλλευόμαστε την ενέργεια του νερού για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο διοχετεύεται στην κατανάλωση με το ηλεκτρικό δίκτυο.

Η υδραυλική ενέργεια, η ενέργεια του νερού, είναι μια ανανεώσιμη, και αποκεντρωμένη πηγή ενέργειας που υπηρέτησε και υπηρετεί πιστά τον άνθρωπο στο δρόμο της ανάπτυξης. Πολυάριθμοι υδραυλικοί τροχοί, νερόμυλοι, δριστέλλες, υδροτριβεία,

πριονιστήρια, κλωστοϋφαντουργεία και άλλοι μηχανισμοί υδροκίνησης συνεχίζουν ακόμη και σήμερα να χρησιμοποιούν τη δύναμη του νερού, συμβάλλοντας σημαντικά στην πρόοδο της τοπικής οικονομίας πολλών περιοχών, με απόλυτα φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο.

Σε πολλά σημεία του ελληνικού χώρου κάποιες παραδοσιακές, αλλά και σύγχρονες εγκαταστάσεις Μικρών Υδροηλεκτρικών Έργων εξακολουθούν να αξιοποιούν την ενέργεια του νερού για την παραγωγή μηχανικού έργου αλλά κυρίως πλέον για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.



Εικόνα 5: Σχηματική παράσταση τυπικής υδροηλεκτρικής μονάδας



Εικόνα 6 : Υδροηλεκτρικός σταθμός Πλατανόβρυσης [9]

## **E.6 ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΠΟ ΤΗ ΘΑΛΑΣΣΑ - Blue Energy**

Η θάλασσα μπορεί να μας προσφέρει τεράστια ποσά ενέργειας. Υπάρχουν τρεις βασικοί τρόποι για να εκμεταλλευτούμε την ενέργεια της θάλασσας:

**A. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΤΩΝ ΚΥΜΑΤΩΝ.** *Εκμεταλλευόμαστε την κινητική ενέργεια των κυμάτων της θάλασσας ώστε να περιστρέψουμε μια τουρμπίνα. Αυτός είναι ένας μόνο τύπος εκμετάλλευσης της ενέργειας των κυμάτων. Η παραγόμενη ενέργεια είναι σε θέση να καλύψει τις ανάγκες μιας οικίας, ενός φάρου, κ.λπ.*

**B. ΠΑΛΙΡΡΟΪΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ.** *Εκμεταλλευόμαστε τη βαρύτητα του Ήλιου και της Σελήνης, που προκαλεί ανύψωση της στάθμης του νερού. Το νερό αποθηκεύεται καθώς ανεβαίνει και για να ξανακατέβει αναγκάζεται να περάσει μέσα από μια τουρμπίνα, παράγοντας ηλεκτρισμό. Έχει εφαρμοστεί στην Αγγλία, τη Γαλλία, τη Ρωσία και αλλού. Η αξιοποίηση της παλιρροϊκής ενέργειας χρονολογείται εκατοντάδες χρόνια πριν, αφού με τα νερά που δεσμεύονταν στις εκβολές ποταμών από την παλίρροια, κινούνταν νερόμυλοι.*

**Γ. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΠΟ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΕΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΤΩΝ ΩΚΕΑΝΩΝ.** *Η θερμική ενέργεια των ωκεανών μπορεί να αξιοποιηθεί με την εκμετάλλευση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του θερμότερου επιφανειακού νερού και του ψυχρότερου νερού του πυθμένα. Η διαφορά αυτή πρέπει να είναι τουλάχιστον 3,5οC ώστε να είναι εκμεταλλεύσιμη από μια θερμική μηχανή. Τα πλεονεκτήματα από τη χρήση της ενέργειας των ωκεανών, εκτός από "καθαρή" και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, με τα γνωστά ευεργετήματα, είναι το σχετικά μικρό κόστος κατασκευής των απαιτούμενων εγκαταστάσεων, η μεγάλη απόδοση (40-70 kW ανά μέτρο μετώπων κύματος). Στα μειονεκτήματα αναφέρεται το κόστος μεταφοράς της ενέργειας στη στεριά.*

**Δ. ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ.** Το πρώτο εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας με τη μέθοδο της ώσμωσης θα κατασκευάσει η Νορβηγία, αξιοποιώντας τις διαφορές ωσμωτικής πίεσης που εμφανίζονται μεταξύ γλυκού και αλμυρού νερού στο δέλτα ενός ποταμού. Σε ένα ωσμωτικό εργοστάσιο ενέργειας, το θαλασσινό νερό χωρίζεται από το γλυκό με μία μεμβράνη. Το θαλασσινό νερό αντλεί το γλυκό νερό μέσω της μεμβράνης, αυξάνοντας έτσι την πίεση από τη μεριά του αλμυρού νερού. Η ενισχυμένη πίεση, με τη σειρά της, δημιουργεί ενέργεια, κινώντας τουρμπίνα.

## E.7 Υδρογόνο

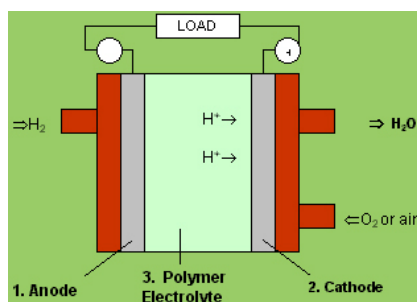
Το υδρογόνο αποτελεί το 90% του σύμπαντος και είναι το ελαφρύτερο αέριο στην φύση. Στη Γη βρίσκεται κυρίως σε ενώσεις όπως το νερό, το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο κ.α.

Εκτιμάται ότι το υδρογόνο θα αποτελέσει ένα νέο καύσιμο που θα χρησιμοποιούμε στο μέλλον, τόσο στα σπίτια όσο και στα αυτοκίνητα μας. Έχει το πλεονέκτημα όταν «καίγεται» να μην ρυπαίνει την ατμόσφαιρα, αφού παράγει μόνο θερμότητα και νερό.

Το υδρογόνο στο μέλλον θα παράγεται σε μεγάλο ποσοστό από την ηλεκτρόλυση του νερού, δηλ. μια διαδικασία κατά την οποία το νερό διασπάται με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος σε υδρογόνο και οξυγόνο. Επομένως, αφού θα παράγεται από το νερό και η χρήση του θα εκλύει νερό, το υδρογόνο θεωρείται πρακτικά ανεξάντλητο.

Ο ηλεκτρισμός που απαιτείται για την παραγωγή υδρογόνου από νερό ιδανικά μπορεί να προέρχεται από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (κυρίως άνεμο και ήλιο), ώστε να είναι απόλυτα φιλική προς το περιβάλλον. Συγκεκριμένα, το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγει μια ανεμογεννήτρια ή ένα φωτοβολταϊκό θα τροφοδοτεί μία συσκευή ηλεκτρόλυσης που διασπά το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Στη συνέχεια το υδρογόνο θα αποθηκεύεται σε κατάλληλες δεξαμενές για να χρησιμοποιηθεί όποτε προκύψει ανάγκη.

Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κατάλληλα τροποποιημένους καυστήρες, λέβητες και κινητήρες εσωτερικής καύσης. Ιδανική ενεργειακή του εφαρμογή είναι όμως οι **κυψέλες καυσίμου** που αποτελούν μια νέα τεχνολογία που επιτρέπει την παραγωγή ηλεκτρισμού από την ένωση υδρογόνου και οξυγόνου που υπάρχει στον αέρα. Η κυψέλη καυσίμων λειτουργεί παρόμοια με μια μπαταρία. Έχει δύο ηλεκτρόδια, μια άνοδο και μια κάθοδο, που χωρίζονται από μια μεμβράνη. Το οξυγόνο περνά πάνω από το ένα ηλεκτρόδιο και το υδρογόνο από το άλλο. Το μοριακό υδρογόνο δίνει ηλεκτρόνια (παραγωγή ρεύματος) ενώ τα πρωτόνια ενώνονται με το οξυγόνο δημιουργώντας νερό.



Εικόνα 7 : Τυπική διάταξη κυψέλης καυσίμου

## Ε.8 Ηλιακή Ενέργεια

Συγκρίνοντας τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μεταξύ τους αλλά και με την παγκόσμια κατανάλωση, παρατηρούμε ότι η ηλιακή είναι αυτή που έχει τις μεγαλύτερες διαθέσιμες ποσότητες και αυτός είναι άλλωστε και ο λόγος που τράβηξε το περισσότερο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον (Σχήμα 2).

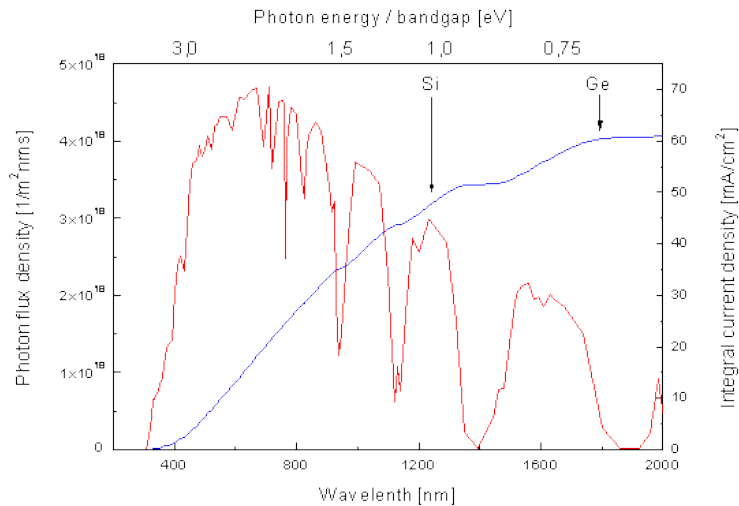


Σχήμα 2: Διαθέσιμες ποσότητες ΑΠΕ και παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας, σε TW [2]

Η ηλιακή ενέργεια που προσπίπτει στην επιφάνεια της γης, είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που εκπέμπεται από τον Ήλιο.

Ο Ήλιος είναι ένας απλανής αστέρας, μεσαίου μεγέθους, όπου λόγω των μεγάλων θερμοκρασιών που επικρατούν, τα μόρια και τα άτομα των στοιχείων που τον συνθέτουν βρίσκονται σε κατάσταση νέφους θετικών και αρνητικών ιόντων. Οι ταχύτατα κινούμενοι, πυρήνες υδρογόνου, συσσωματώνονται και δημιουργούν πυρήνες του στοιχείου ηλίου. Η πυρηνική αυτή σύντηξη είναι ισχυρά εξώθερμη και τα τεράστια παραγόμενα ποσά ενέργειας εκπέμπονται προς όλες τις κατευθύνσεις. Στην επιφάνεια της γης φτάνει μόνο ένα μέρος της ακτινοβολίας που προέρχεται άμεσα από τον Ήλιο ενώ το υπόλοιπο είτε ανακλάται πίσω στο διάστημα, είτε απορροφάται από τα συστατικά της γης. Από την ακτινοβολία που φτάνει στην επιφάνεια της γης ένα ποσοστό, 7.82% εκπέμπεται στο υπεριώδες, 47.33% στο ορατό και 44.85% στο υπέρυθρο κομμάτι του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [3-5].





**Σχήμα 3:** Φασματική κατανομή του μήκους κύματος συναρτήσει της ενέργειας των φωτονίων[4]

Η εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας και η μετατροπή της σε χρήσιμες μορφές ενέργειας μπορεί να γίνει με δύο μεθόδους. Τις θερμικές, στις οποίες η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται αρχικά σε θερμότητα και μπορεί να είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμη, ή μέσω κατάλληλης επεξεργασίας στη συνέχεια να μετατραπεί σε μηχανική ή ηλεκτρική και τις φωτονικές, στις οποίες ένα κατάλληλο μέσο απορροφά φωτόνια και μετατρέπει την ενέργειά τους απευθείας, σε άλλες μορφές ενέργειας, όπως χημική ή ηλεκτρισμό. Τα συστήματα που χρησιμοποιούνται για την αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες [6-8] :

**1.** Στα Παθητικά Ηλιακά Συστήματα, τα οποία λειτουργούν αυτόνομα και η συλλογή της ηλιακής ενέργειας και η μετατροπή της σε θερμότητα στηρίζεται στη λειτουργία του θερμοκηπίου. Πιο συγκεκριμένα, σε ένα θερμοκήπιο, η είσοδος της ηλιακής ακτινοβολίας επιτρέπεται μέσω ενός διάφανου υλικού (π.χ. γυαλιού) και η θερμότητα εγκλωβίζεται στο εσωτερικό του χώρου. Συνήθως χρησιμοποιούνται στο βιοκλιματικό σχεδιασμό κτιρίων.

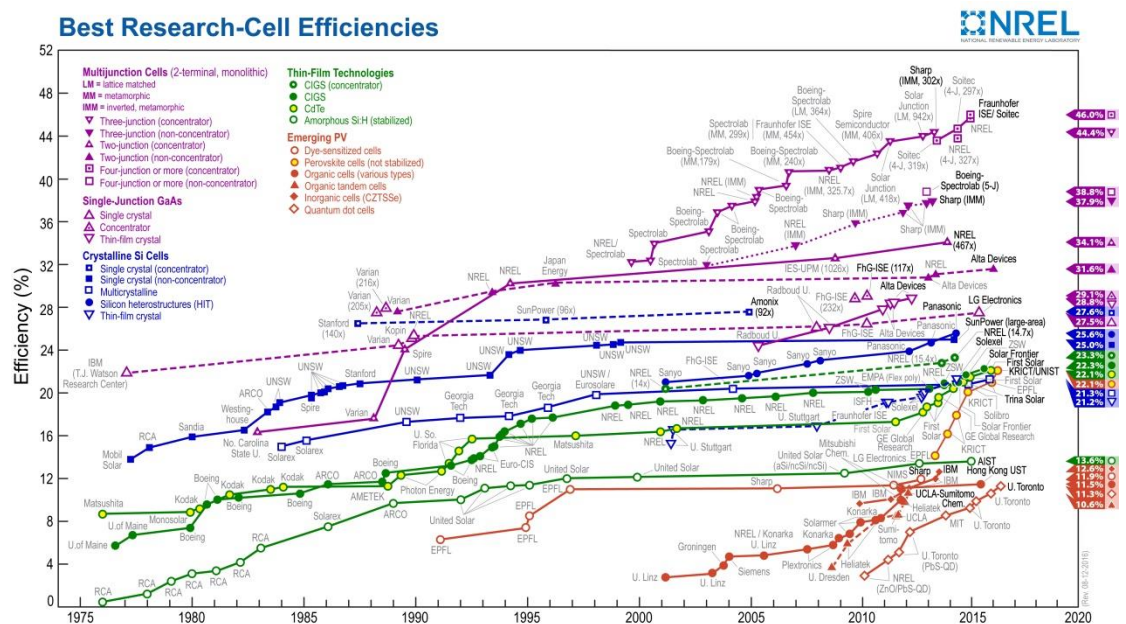
**2.** Στα Ενεργητικά Ηλιακά Συστήματα, τα οποία σε αντίθεση με τα παθητικά δεν εκμεταλλεύονται απλά τα φυσικά φαινόμενα μετάδοσης της θερμότητας, αλλά χρησιμοποιούν και μηχανικά μέσα . Τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα διακρίνονται σε τεχνολογίες χαμηλής απόδοσης (δηλαδή χαμηλών ή μέσων θερμοκρασιών) και σε τεχνολογίες υψηλής απόδοσης (δηλαδή υψηλών θερμοκρασιών). Τα ηλιακά συστήματα χαμηλής απόδοσης περιλαμβάνουν τους επίπεδους ηλιακούς συλλέκτες νερού ή κενού, ενώ τα ηλιακά συστήματα υψηλής απόδοσης περιλαμβάνουν τα συστήματα



συγκεντρωτικών συλλεκτών. Η πιο διαδεδομένη μορφή ενεργητικών ηλιακών συστημάτων είναι οι ηλιακοί θερμοσίφωνες.

3. Στα Φωτοβολταϊκά Συστήματα, δηλαδή σε διατάξεις οι οποίες αξιοποιώντας την ηλιακή ακτινοβολία και το φωτοβολταϊκό φαινόμενο παράγουν ηλεκτρεγερτική δύναμη. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο περιγράφεται ως η πόλωση των ηλεκτρικών φορτίων που συμβαίνει σε συγκεκριμένα υλικά όταν αυτά εκτεθούν σε φωτεινή ακτινοβολία. Κάτι τέτοιο παρατηρείται στα φυσικά στοιχεία που ανήκουν συνήθως στην ομάδα των ημιαγωγών. Η πόλωση των ηλεκτρικών φορτίων μεταφράζεται ως η δημιουργία δυναμικού μεταξύ των δημιουργούμενων πόλων.

4. Στα Φωτοηλεκτροχημικά/Φωτοχημικά/Φωτοκαταλυτικά/Φωτοβιολογικά Συστήματα, τα οποία μπορούν να μετατρέψουν μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας σε χημική ενέργεια, όπως γίνεται στη φωτοσύνθεση ή στη διάσπαση του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο και να μετατρέψουν το υπόλοιπο σε ηλεκτρική ενέργεια (όπως και τα φωτοβολταϊκά συστήματα).



Σχήμα 4: Χρονικό διάγραμμα εξέλιξης αποδόσεων για τις διάφορες τεχνολογίες φωτοβολταϊκών στοιχείων (πηγή : [www.nrel.org](http://www.nrel.org))

### E9. Αντικείμενο και δομή της διατριβής

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η ενσωμάτωση ιοντικών υγρών σε ηλεκτρολύτες, υγρές και ημι-στερεάς κατάστασης, για ηλιακές κυψελίδες ευαίσθητοποιημένων ημιαγωγών, η μελέτη των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων, η εφαρμογή τους σε ηλιακές κυψελίδες και ο πλήρης χαρακτηρισμός των ηλεκτρικών ιδιοτήτων αυτών.

Η πορεία της διατριβής έχει οδηγήσει σε 5 κοινοτόμα αποτελέσματα :

- i. Επιτυχή αντικατάσταση των συμβατικών, ανόργανων αλάτων ιωδίου, ως πηγή Γ στο σύστημα, με ιοντικά υγρά που αποτελούνται από ένα οργανικό κατιόν και το ανιόν Γ. Με τον τρόπο αυτό επιλύεται το πρόβλημα της κρυστάλλωσης που τα ανόργανα άλατα υφίστανται κατά τη λειτουργία των ηλιακών κυψελίδων, μειώνοντας την συνολική τους απόδοση και επηρεάζοντας σημαντικά την σταθερότητα και την διάρκεια ζωής τους.
- ii. Πλήρη απαλλαγή από τα πολλαπλά προβλήματα που προκαλούν οι οργανικοί διαλύτες στις ηλιακές κυψελίδες DSC (εξάτμιση, διαρροή, σταδιακή διάβρωση του αντίθετου ηλεκτροδίου κτλ.), χρησιμοποιώντας τα ίδια τα ιοντικά υγρά ως διαλύτες και ταυτόχρονα την πηγή Γ στον ηλεκτρολύτη. Έτσι, προκύπτει ένας ηλεκτρολύτης, άνευ διαλύτη, ο οποίος έχει όλα τα πλεονεκτήματα της υγρής κατάστασης, όπως είναι η καλή διαβροχή του υμενίου του ημιαγωγού και η δημιουργία ευνοϊκής για την λειτουργία της κυψελίδας διεπιφάνειας μεταξύ ηλεκτρολύτη και αντίθετου ηλεκτροδίου, απαλείφοντας τα μειονεκτήματα των οργανικών διαλυτών. Παράλληλα εκμεταλλευόμαστε τις μοναδικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα ιοντικά υγρά, όπως η μη-πητικότητα και η αμελητέα τάση ατμών, καταφέροντας να κατασκευάσουμε ηλιακές κυψελίδες αυξημένης σταθερότητας και ανθεκτικότητας.
- iii. Έχοντας ολοκληρώσει μια πλήρη μελέτη των φυσικοχημικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτών ιοντικών υγρών που παρασκευάστηκαν, και με σκοπό την περαιτέρω ενίσχυση της σταθερότητάς τους, προχωρήσαμε στην στερεοποίηση τους. Οι ηλιακές κυψελίδες, οι οποίες επέδειξαν ιδιαίτερος αυξημένη σταθερότητα σε συνθήκες καταπόνησης, περιείχαν ως μέσο στερεοποίησης το φυσικό πολυμερές της αραρόζης. Το πολυμερές αυτό, ως μέσο στερεοποίησης ηλεκτρολυτών άνευ οργανικού διαλύτη (solvent free), έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία σημειώνοντας απαγορευτικά χαμηλές αποδόσεις. Παρόλαυτά, στο υπό μελέτη σύστημα ηλεκτρολύτη ιοντικών υγρών που παρασκευάστηκε στα πλαίσια της διατριβής αυτής, οι αποδόσεις που επιτεύχθηκαν ήταν ιδιαίτερος υψηλές. Για την ακρίβεια, η μείωση στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των κυψελίδων, συγκριτικά με τον αντίστοιχο υγρό ηλεκτρολύτη, ήταν αμελητέα, ενώ η σταθερότητα και η ανθεκτικότητά τους σημαντικά αυξημένα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η απόδοση των κυψελίδων που παρασκευάστηκαν με τον εν λόγω ηλεκτρολύτη είναι από τις υψηλότερες βιβλιογραφικά.
- iv. Αφού καταφέρθηκε η επιτυχής στερεοποίηση ηλεκτρολυτών με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος ιωδίου ( $I^-/I_3^-$ ) και η ενσωμάτωσή τους σε ηλιακές κυψελίδες, οι οποίες επέδειξαν αυξημένη σταθερότητα, προχωρήσαμε στην στερεοποίηση ηλεκτρολυτών με το πολλά υποσχόμενο οξειδοαναγωγικό ζεύγος κοβαλτίου ( $Co^{2+}/Co^{3+}$ ). Το βήμα αυτό είναι ιδιαίτερος σημαντικό, καθώς τόσο ο

τρόπος στερεοποίησης, όσο και η ίδια η στερεοποίηση ηλεκτρολυτών κοβαλτίου, δεν έχουν αναφερθεί ξανά στην βιβλιογραφία. Η μοναδικότητα αυτή δίνει έναυσμα για περαιτέρω μελέτη του συστήματος αυτού.

- v. Ένα επιπλέον πρόβλημα με τους ηλεκτρολύτες με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος κοβαλτίου είναι η κατάλληλη επιλογή της καθόδου, καθώς το αντίθετο ηλεκτρόδιο σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να περιορίσει σημαντικά τις δυνατότητες του ΟΑ ζεύγους. Το πρόβλημα αυτό επιλύθηκε με την εισαγωγή καινοτόμων ηλεκτροδίων ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου. Η καινοτομία αφορά τόσο τον τρόπο αναγωγής, όσο και την επιβεβαίωση της καταλληλότητας των ηλεκτροδίων αυτών για χρήση σε κυψελίδες DSC με ηλεκτρολύτες κοβαλτίου, καθώς η λεπτομερής μελέτη του συστήματος ανέδειξε τις αυξημένες επιδόσεις τους συγκριτικά με τα συμβατικά ηλεκτρόδια πλατίνας.

Αρχικά έχει γίνει μια εισαγωγή στις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, μεταξύ των οποίων και η ηλιακή.

Στο Κεφάλαιο 1 παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο στο οποίο στηρίζονται οι ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών, γίνεται αναφορά στην θεωρία των ενεργειακών ζωνών για τους ημιαγωγούς, αναλύονται οι ηλεκτρολύτες και τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα, καθώς και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτά, και περιγράφεται ο τρόπος λειτουργίας και τα είδη των φωτοβολταϊκών συστημάτων.

Συνεχίζοντας, στο 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο, περιγράφεται αναλυτικά η λειτουργία μιας ηλιακής κυψελίδας ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών, καθώς παρουσιάζονται όλα τα επιμέρους στοιχεία από τα οποία αποτελείται, και οι τρόποι χαρακτηρισμού της, ενώ στο ίδιο κεφάλαιο, δίνοντας έμφαση στον ηλεκτρολύτη, γίνεται παρουσίαση των ιοντικών υγρών.

Έχοντας ολοκληρώσει το θεωρητικό μέρος που είναι απαραίτητο για την κατανόηση της λειτουργίας μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας, στα επόμενα κεφάλαια προχωράμε στο πειραματικό μέρος της διατριβής. Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται μια διερεύνηση μιγμάτων ιοντικών υγρών, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες σε ηλεκτρολύτες με βάση το ΟΑ ζεύγος ( $I^-/I_3^-$ ), προκειμένου να αναδειχθεί το μίγμα εκείνο που θα έχει τα βέλτιστα χαρακτηριστικά, οδηγώντας σε κυψελίδες με την βέλτιστη απόδοση. Αφού, μετά από πλήρη μελέτη, διακρίθηκαν τα 2 συστήματα δυαδικών ιοντικών υγρών που επέδειξαν τις βέλτιστες φυσικοχημικές ιδιότητες και κατάφεραν κυψελίδες με την μέγιστη απόδοση, μεταξύ των υπό μελέτη ηλεκτρολυτών, στα Κεφάλαια 4 και 5 προχωρήσαμε σε ολοκληρωμένη μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν την αποδοτικότητα αυτών. Στο Κεφάλαιο 4 μελετάται η επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του ιωδιούχου ιοντικού υγρού στις φυσικοχημικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών και στις ηλεκτρικές ιδιότητες των αντίστοιχων ηλιακών κυψελίδων, ενώ η ίδια μελέτη πραγματοποιείται στο Κεφάλαιο 5 για την επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του μη ιωδιούχου ιοντικού υγρού.

Με βελτιστοποιημένα πλέον τα δυαδικά μίγματα ιοντικών υγρών, προχωρήσαμε σε στερεοποίηση ενός από τους ηλεκτρολύτες που παρουσίασαν την καλύτερη απόδοση, με 2 διαφορετικά πολυμερή. Στο Κεφάλαιο 6 γίνεται σύγκριση τόσο μεταξύ του υγρού και στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη, από όπου αναδεικνύεται η καταλληλότητα του κάθε πολυμερούς ως μέσο στερεοποίησης, όσο και μεταξύ των 2 πολυμερών, προκειμένου να καθοριστεί το πιο αποτελεσματικό. Προς αυτή την κατεύθυνση, σε αυτή την μελέτη εφαρμόστηκαν στις κυψελίδες θερμική και φωτεινή καταπόνηση, στις οποίες επέδειξαν ικανοποιητική σταθερότητα.

Αλλάζοντας γραμμή πλεύσης, παραμένοντας όμως στο πνεύμα της στερεοποίησης ηλεκτρολυτών με διάφορα μέσα, προχωρήσαμε σε στερεοποίηση ενός ηλεκτρολύτη με το ΟΑ ζεύγος  $Co^{2+}/Co^{3+}$ . Η ολοκληρωμένη μελέτη του ηλεκτρολύτη και των αντίστοιχων κυψελίδων που προκύπτουν παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 7, ενώ, παραμένοντας σε ηλεκτρολύτες με το ίδιο ΟΑ ζεύγος ( $Co^{2+}/Co^{3+}$ ), στο Κεφάλαιο 8 παρουσιάζονται νέα ηλεκτρόδια ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως αντίθετα ηλεκτρόδια σε ηλιακές κυψελίδες, με ηλεκτρολύτη κοβαλτίου. Οι κυψελίδες με τα καινοτόμα αντίθετα ηλεκτρόδια επέδειξαν αυξημένη απόδοση υπερτερώντας του συμβατικού αντίθετου ηλεκτροδίου πλατίνας που χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά.

Τέλος στο Κεφάλαιο 9 παρατίθενται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εργασία αυτή καθώς και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] International Energy Agency, <http://www.iea.org/publications/index.asp>
- [2] Wikipedia: the free encyclopedia, [http://en.wikipedia.org/wiki/World\\_energy\\_resources\\_and\\_consumption](http://en.wikipedia.org/wiki/World_energy_resources_and_consumption).
- [3] A.B. Meinel and M.P. Meinel, Applied Solar Energy: An introduction, Addison-Wesley, Pub. Co. (1977)
- [4] S.R. Wenham, M.A. Green, M.E. Watt, Applied photovoltaics, Centre for Photovoltaic Devices and Systems, Sydney (1994) 239.
- [5] F. Daniels, Direct Use of Sun's Energy, Yale University, New Haven Conn. Paperback Ed., Ballantine Books, 1973
- [6] M. West, Solar Energy Basics and More, Fact Sheet EES-98 (1993)
- [7] Steinfeld, A., Solar Energy, 78 (2005) 603
- [8] E.L. Miller, Solar Hydrogen Production by Photoelectrochemical Water Splitting: The Promise and Challenge, 2009 John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd
- [9] Ιστοσελίδα Κέντρου Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (Κ.Α.Π.Ε) [www.cres.gr](http://www.cres.gr)

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

## Θεωρητικό υπόβαθρο – Φωτοβολταϊκά συστήματα

---

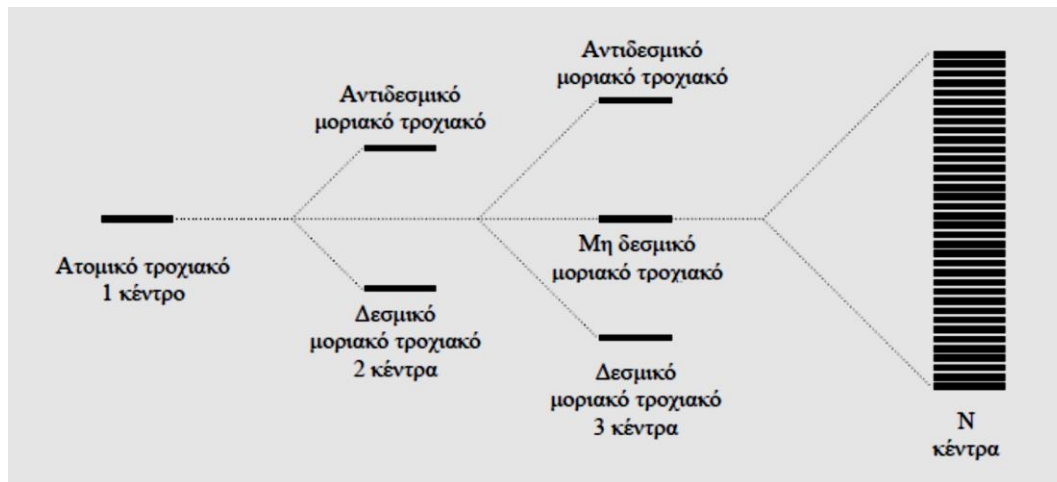
### 1.1 Ημιαγωγοί

Κάθε στερεό σώμα αποτελείται από άτομα και κάθε άτομο περιλαμβάνει έναν πυρήνα και έναν αριθμό ηλεκτρονίων, που περιφέρονται γύρω από αυτόν. Ο πυρήνας φέρει θετικό ηλεκτρικό φορτίο και τα ηλεκτρόνια αρνητικό. Τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας ονομάζονται ηλεκτρόνια σθένους. Κάθε ηλεκτρόνιο σθένους έχει μια συγκεκριμένη ενέργεια, δηλαδή, βρίσκεται σε μια συγκεκριμένη στάθμη ενέργειας. **Ηλεκτρική αγωγιμότητα** ονομάζεται η κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα σε ένα σώμα. Οι κατηγορίες των φυσικών υλικών σύμφωνα με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους είναι οι **αγωγοί** του ηλεκτρισμού, οι **μονωτές** και οι **ημιαγωγοί**.

#### 1.1.1 Θεωρία ενεργειακών ζωνών

Εάν υποθέσουμε ότι έχουμε ένα άτομο τελείως απομονωμένο, τότε λέμε ότι έχουμε ένα σύστημα που αποτελείται από έναν πυρήνα και ατομικά τροχιακά. Ας υποθέσουμε ότι δυο άτομα συνέρχονται και σχηματίζουν ένα σύστημα με μορφή μορίου. Τότε το μόριο που θα σχηματιστεί θα έχει δυο πυρήνες στους οποίους, σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, τα τροχιακά στα οποία θα αναφέρεται ο σχηματισμός του μορίου θα ανήκουν σε δυο κέντρα. Τα τροχιακά αυτά θα είναι δυο, το ένα δεσμικό και το άλλο αντιδεσμικό. Συνεπώς θα έχουμε σύστημα τροχιακών δυο κέντρων. Στην περίπτωση τριών ατόμων για το σχηματισμό μορίου, μέσω της ίδιας λογικής θα έχουμε το σχηματισμό ενός συστήματος τριών κέντρων με τα αντίστοιχα τροχιακά που θα είναι το δεσμικό, το αντιδεσμικό και το μη δεσμικό. Γενικά εάν έχουμε  $N$  ηλεκτροθετικά άτομα που συνέρχονται για το σχηματισμό δεσμών έχουμε σύστημα  $N$  κέντρων όπου θα υπάρξουν  $N$  τροχιακά τα οποία θα τοποθετούνται το ένα κοντά στο άλλο αλληλοεπικαλυπτόμενα και θα σχηματίζουν μια ζώνη όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1.1 [1,2].

Αφού σχηματιστούν οι ζώνες και δημιουργηθούν τα συστήματα ατόμων για το σχηματισμό μεταλλικού δεσμού στην στερεά κατάσταση, θα πρέπει να τοποθετηθούν τα ηλεκτρόνια στα μοριακά τροχιακά.

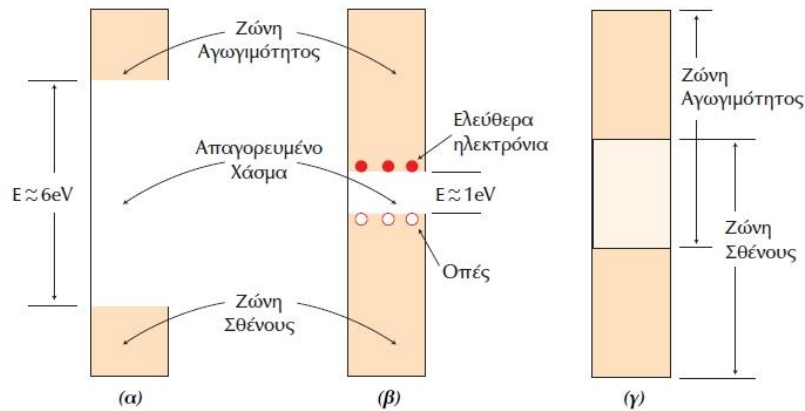


**Σχήμα 1.1** Σχηματισμός της ενιαίας ζώνης ενέργειας στο μεταλλικό πλέγμα [1,2]

Εάν το πλήθος των ηλεκτρονίων είναι αρκετό ώστε να γεμίσει η ζώνη από ηλεκτρόνια τότε η ζώνη ονομάζεται **ζώνη σθένους**. Εάν αντίθετα το πλήθος των ηλεκτρονίων που προστίθεται για την πλήρωση της ζώνης, δεν επαρκεί για το σκοπό αυτό, τότε η ζώνη φέρεται ως μερικώς συμπληρωμένη και ονομάζεται **ζώνη αγωγιμότητας**. Μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας υφίσταται ένα ενεργειακό κενό το οποίο ονομάζεται **χάσμα απαγορευμένης ενέργειας**. Τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μεταβούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας μέσω απλών θερμικών διαδικασιών, όμως μπορούν να κινηθούν στη ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα το υλικό να είναι ηλεκτροαγώγιμο. Σε ορισμένες περιπτώσεις ηλεκτροαγώγιμων υλικών (μετάλλων) είναι δυνατόν να είναι άδεια η ζώνη αγωγιμότητας χωρίς όμως να υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας.

Το εύρος του ενεργειακού χάσματος είναι η αιτία διαχωρισμού των στερεών σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Οι μονωτές έχουν ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ) μεγαλύτερο των 4 eV όπως για παράδειγμα το διαμάντι, όπου  $E_g \sim 5.3$  eV, εξηγώντας έτσι γιατί παρουσιάζουν αμελητέα συγκέντρωση ηλεκτρονίων στην άνω ζώνη.





**Εικόνα 1.1.:** Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για (α) μονωτή, (β) ημιαγωγό και (γ) μέταλλο.

Σε υλικά που χαρακτηρίζονται ως ημιαγωγοί, το ενεργειακό χάσμα έχει ενδιαφέρουσα τιμή και συνήθως εκτείνεται σε λιγότερο από 4 eV και η πυκνότητα ηλεκτρονίων στην άνω ζώνη (ή των οπών στη χαμηλότερη) είναι συνήθως μικρότερη από  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Η διάκριση αυτή των στερεών απεικονίζεται στην Εικόνα 1.1. [3,4]

### Ενέργεια Fermi

Η ενέργεια της τελευταίας κατειλημμένης στάθμης ενός συστήματος φερμιονίων στο απόλυτο μηδέν και γενικότερα ενός στερεού ονομάζεται **ενέργεια Fermi**  $E_F$ . Τυπικές τιμές της ενέργειας Fermi είναι  $\sim 5 \text{ eV}$  και δίνεται από τον τύπο:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot (3\pi^2 n)^{2/3}$$

, όπου  $n$ : ο αριθμός ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου.

#### 1.1.2. Ημιαγωγοί n και p τύπου

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε δύο είδη:

α) **ενδογενείς ημιαγωγοί** (intrinsic semiconductors) όπως Si, Ge, CuO κ και

β) **εξωγενείς ημιαγωγοί** (extrinsic semiconductors) όπως ZnO, NiO και TiO<sub>2</sub>.

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς το χάσμα απαγορευμένης ενέργειας ( $E_g$ ) μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας είναι σχετικά μικρό. Με αύξηση της θερμοκρασίας ηλεκτρόνια ( $e^-$ ) μεταπηδούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα μικρή αύξηση της αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία και δημιουργία κενών θέσεων (οπών,  $h^+$ ) στη ζώνη σθένους. Σε ένα καθαρό κρύσταλλο ενδογενή ημιαγωγού, όπως είναι φυσικό, ο αριθμός των ενδογενών παραγόμενων ηλεκτρονίων είναι ίσος με τον αριθμό των οπών [5]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι ενδογενείς ημιαγωγοί γίνονται μονωτές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενδογενή

ημιαγωγού είναι το Si. Ελάχιστες προσμίξεις άλλων στοιχείων (συνήθως φωσφόρου P) σε έναν ενδογενή ημιαγωγό μπορούν να αυξήσουν την αγωγιμότητα του ημιαγωγού [1].

Στους εξωγενείς ημιαγωγούς η αγωγιμότητα παράγεται από εξωγενή αίτια π.χ. από την προσθήκη προσμίξεων σε ένα μονωτή. Τα ίχνη των προσμίξεων ενσωματώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του μονωτή. Ανάλογα το είδος του στοιχείου που προστίθεται ως πρόσμιξη, οι εξωγενείς ημιαγωγοί διακρίνονται σε δύο τύπους, στους ημιαγωγούς n-τύπου και στους ημιαγωγούς p - τύπου. Για παράδειγμα, στο στοιχείο του Si κάθε άτομο συνδέεται με τα γειτονικά του με τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς. Όταν προστεθεί σε ίχνη στα παραπάνω στοιχεία ένα στοιχείο της V ομάδας του Περιοδικού Πίνακα, το στοιχείο αυτό εισέρχεται στο πλέγμα του Si χωρίς να διαταράξει αισθητά τόσο τις ενδοατομικές αποστάσεις όσο και τη γεωμετρία και γενικά τους δεσμούς του πλέγματος κάθε ατόμου Si. Επειδή τα άτομα της V ομάδας του Περιοδικού Πίνακα έχουν ηλεκτρονιακή απεικόνιση  $ns^2 np^3$  στην στοιβάδα σθένους, δηλαδή πέντε ηλεκτρονίων αντί τεσσάρων, που απαιτούνται για την δημιουργία τεσσάρων ομοιοπολικών δεσμών, απομένει ένα ηλεκτρόνιο σε περίσσεια σε κάθε προστιθέμενο άτομο, μετά την διευθέτηση του πλέγματος.

Τα ηλεκτρόνια αυτά που βρίσκονται σε περίσσεια, τοποθετούνται στο σύνολο τους λίγο χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του μονωτή ή του ημιαγωγού και σχηματίζουν μια στενή ζώνη που ονομάζεται επίπεδο δότου ή στάθμη δότου (donor level). Ο μονωτής ή ημιαγωγός μικρής αγωγιμότητας γίνεται ημιαγωγός καλής αγωγιμότητας διότι τα ηλεκτρόνια αυτά μεταβαίνουν εύκολα, με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, στη ζώνη αγωγιμότητας. Επειδή η αγωγιμότητα αυτή οφείλεται στην παρουσία ηλεκτρονίων, δηλαδή στην περίσσεια αρνητικών (negative) φορτίων στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, ονομάζεται ημιαγωγός n τύπου.

Εάν στο Si προστεθεί στοιχείο της III ομάδας του Περιοδικού Πίνακα, π.χ. B ή Al με ηλεκτρονιακή απεικόνιση  $ns^2 np^1$  προκύπτει ημιαγωγός p - τύπου. Λόγω των τριών ηλεκτρονίων η πρόσμιξη μπορεί να σχηματίσει τρεις μόνο δεσμούς με τα γειτονικά άτομα Si. Έτσι σε κάθε άτομο προσμίξεως υπάρχει έλλειμμα ηλεκτρονίων και συνεπώς υπάρχουν άδειες ζώνες που μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια. Οι ζώνες αυτές αποτελούν το επίπεδο του δέκτη (acceptor level) και βρίσκονται συνήθως κοντά στη ζώνη σθένους του μονωτή ή του ημιαγωγού μικρής αγωγιμότητας που δέχεται την πρόσμιξη. Έτσι τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του μονωτή ή του ημιαγωγού μικρής αγωγιμότητας μεταπηδούν, με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, στο επίπεδο δέκτη όπου υπάρχει κενό ηλεκτρονίων για να τα δεχτεί. Με τη μεταπήδηση αυτή σχηματίζονται κενές θετικές οπές στη ζώνη σθένους του μονωτή ή του ημιαγωγού που δέχεται την πρόσμιξη. Μετακίνηση των θετικών φορτίων στη ζώνη σθένους επιφέρει τη



δημιουργία ρεύματος και σημαντικής αγωγιμότητας. Εξ αιτίας της δημιουργίας ηλεκτρικού ρεύματος μέσω θετικών φορτίων που κινούνται στο πλέγμα οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ημιαγωγοί p - τύπου από το αρχικό της λέξης positive. Εάν ένας ημιαγωγός είναι n - τύπου, τότε η ενεργειακή στάθμη Fermi τοποθετείται κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας και ακριβώς επάνω από την ενεργειακή στάθμη του δότη, ενώ αντίστοιχα εάν είναι p-τύπου η στάθμη Fermi μετατοπίζεται προς τη ζώνη σθένους όπου σε χαμηλές θερμοκρασίες βρίσκεται στο μέσο της απόστασης της στάθμης του δέκτη από τη ζώνη σθένους.

Η βασικές διαφορές μεταξύ ενδογενών και εξωγενών ημιαγωγών, εντοπίζονται στο ενεργειακό τους χάσμα και στο μηχανισμό παραγωγής ευκίνητων φορέων φορτίου. Η αγωγιμότητα των ενδογενών ημιαγωγών, λόγω του μικρού ενεργειακού τους χάσματος ( $E_g \leq 1,2 \text{ eV}$ ), οφείλεται μόνο στη θερμική τους διέγερση και εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Το μικρό ενεργειακό χάσμα ευνοεί τη ταχύτατη επανασύνδεση ηλεκτρονίου - οπής με αποτέλεσμα τη θερμική αποδιέγερση του ημιαγωγού. Αντίθετα στους εξωγενείς ημιαγωγούς με σημαντικά μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα η αγωγιμότητα τους οφείλεται σε απορρόφηση φωτός (φωτοαγωγιμότητα) ενέργειας μεγαλύτερης του ενεργειακού του χάσματος. Ταυτόχρονα η περίσσεια φορέων φορτίου, κυρίως ηλεκτρονίων στους n - τύπου ημιαγωγούς, και το μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα μειώνει την πιθανότητα επανασύνδεσης ηλεκτρονίου - οπής. Εξάλλου λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος, με τη φωτοδιέγερση, δημιουργούνται ηλεκτρόνια με υψηλό δυναμικό που τελικά οδηγούν σε φωτοχημικές αντιδράσεις. Για το λόγο αυτό οι εξωγενείς ημιαγωγοί n - τύπου είναι οι καλύτεροι φωτοκαταλύτες.

## 1.2 Ηλεκτρολύτες και ηλεκτρολυτικά διαλύματα

### 1.2.1 Γενικά

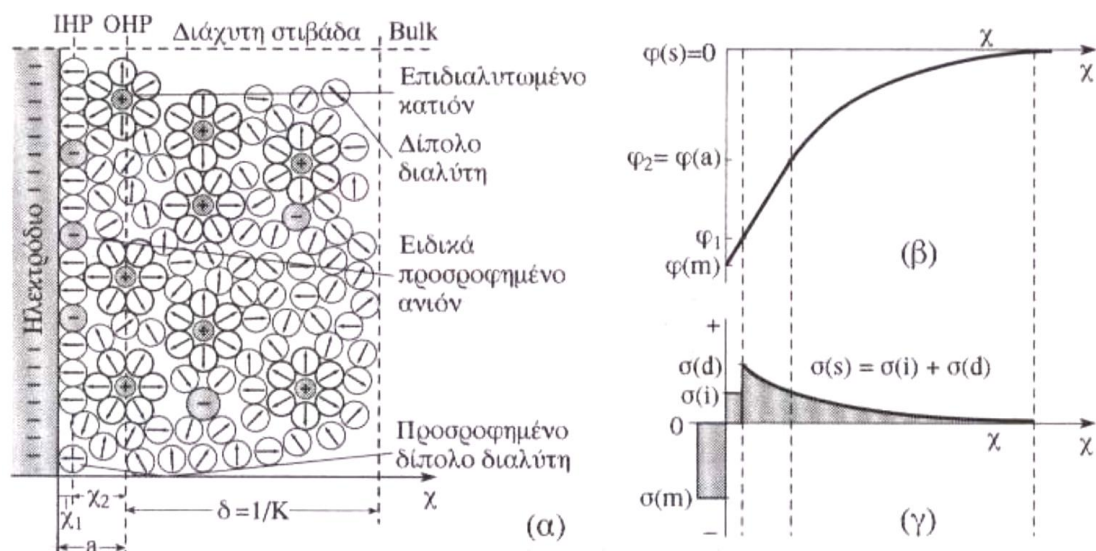
Μια ουσία, της οποίας τα «μόρια» στο τήγμα της ή σε διαλύματά της είναι δυνατόν να διασπαστούν σε φορτισμένα σωματίδια, λέγεται ηλεκτρολύτης ή ηλεκτρολυτική ουσία. Τα φορτισμένα σωματίδια που προκύπτουν με τον τρόπο αυτόν λέγονται ιόντα και διακρίνονται σε ανιόντα (αυτά που φέρουν αρνητικό φορτίο) και κατιόντα (τα θετικά φορτισμένα).

Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό των ηλεκτρολυτών είναι ότι έχουν την ιδιότητα να άγουν τα ιόντα, ενώ παράλληλα είναι κακοί ηλεκτρονιακοί αγωγοί. Οι ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων διαφοροποιούνται, όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή με άλλες φάσεις, στερεές, υγρές ή και αέριες. Αυτό επιβάλλει τη διάκριση της συμπεριφοράς των ηλεκτρολυτών στο λεγόμενο εσωτερικό του διαλύματος (bulk) από αυτή στις λεγόμενες διεπιφάνειες ή διεφασικές περιοχές. Έτσι μιλούμε για την ιονική

συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών σε ομογενή ηλεκτροχημικά συστήματα και την ηλεκτροδιακή συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών σε ετερογενή ηλεκτροχημικά συστήματα [6].

### 1.2.2 Διφασική περιοχή-Ηλεκτρική διπλοστιβάδα

Όταν δύο διαφορετικές φάσεις (π.χ. μέταλλο και ηλεκτρολύτης) έλθουν σε επαφή, τότε ανάμεσά τους σχηματίζεται μία περιοχή που εκτείνεται προς την πλευρά και των δύο φάσεων και έχει ιδιαίζουσες και χαρακτηριστικές ιδιότητες. Η περιοχή αυτή λέγεται διφασική περιοχή ή απλά διεπιφάνεια και σ'αυτήν παρατηρείται ανακατανομή ηλεκτρικών φορτίων, όταν φορτισμένα σωματίδια διέρχονται από τη μία φάση στην άλλη- όπως π.χ. ιόντα από το κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου σ'ένα διάλυμα ή ηλεκτρόνια από ένα μέταλλο σε ένα άλλο. Αποτέλεσμα της ανακατανομής αυτής φορτισμένων σωματιδίων είναι να φορτιστούν οι δύο φάσεις και να εμφανισθεί η επονομαζόμενη ηλεκτρική διπλοστιβάδα στη διαχωριστική τους διεπιφάνεια [6].



**Σχήμα 1.3:** Ηλεκτρική διπλοστιβάδα αρνητικά φορτισμένου ηλεκτροδίου-ηλεκτρολυτικού διαλύματος και μεταβολές του δυναμικού και της επιφανειακής πυκνότητας φορτίου με την απόσταση από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια [6].

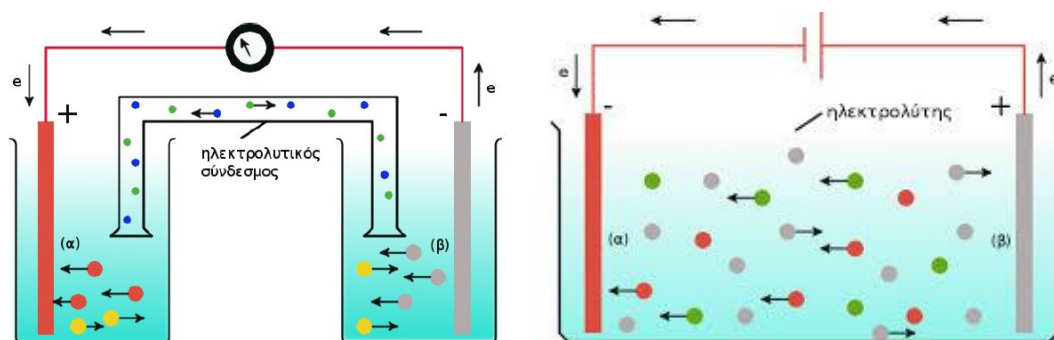
Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με σύγχρονες απόψεις, στην πλευρά της μιας φάσης (μεταλλικός αγωγός) συσσωρεύεται ομώνυμο ηλεκτρικό φορτίο, ενώ στην περιοχή της άλλης φάσης (διάλυμα) παρατηρείται μια κατανομή ηλεκτρικών φορτίων σε περισσότερα του ενός στρώματα. Όπως βλέπουμε και στο παραπάνω σχήμα, πλησιέστερα στο ηλεκτρόδιο βρίσκεται ένα μονομοριακό στρώμα από μόρια (δίπολα) του διαλύτη και από ειδικώς προσροφημένα συστατικά του διαλύματος. Το στρώμα αυτό καλείται εσωτερικό επίπεδο Helmholtz. Μετά από αυτό υπάρχει ένα στρώμα από

επιδιαλυτωμένα ιόντα με αντίθετο κυρίως φορτίο από αυτό της άλλης φάσης και ονομάζεται εξωτερικό επίπεδο Helmholtz [6].

Το εσωτερικό και εξωτερικό επίπεδο Helmholtz αποτελούν τη λεγόμενη σταθερή στοιβάδα ή στιβάδα Helmholtz. Πέρα από αυτή τη στιβάδα και προς την κατεύθυνση του bulk εκτείνεται μια περιοχή όπου γενικά επικρατούν σε ποσότητα τα ιόντα με αντίθετο φορτίο προς το φορτίο της άλλης φάσης. Η περιοχή αυτή αποκαλείται διάχυτη στιβάδα [6]. Στο ίδιο σχήμα (β) δίνεται και η πτώση του εσωτερικού δυναμικού με την απόσταση από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια, που είναι γραμμική στην περιοχή της σταθερής και εκθετική στην περιοχή της διάχυτης στιβάδας [6].

### 1.2.3 Ηλεκτροχημικά στοιχεία και ηλεκτρολυτικά κελιά

Από τα προαναφέροντα προκύπτει ότι η μεταξύ μετάλλου-ηλεκτρολύτη διαχωριστική επιφάνεια διαθέτει δύο σπουδαίες δυνατότητες: Την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από την επιτέλεση χημικών αντιδράσεων και την επιτέλεση χημικών αντιδράσεων με τη δίοδο ηλεκτρικού ρεύματος. Έτσι, αν στο σύστημα μέταλλο-ηλεκτρολύτη συνδέσουμε τον ηλεκτρολύτη με ένα ακόμη μέταλλο (το ίδιο ή διαφορετικό) και κλείσουμε το σύστημα με ένα εξωτερικό κύκλωμα (σχήμα 3.5), τότε θα έχουμε στην πράξη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με την επιτέλεση χημικών αντιδράσεων, οπότε μιλάμε για ένα ηλεκτροχημικό (ή γαλβανικό) στοιχείο ή θα έχουμε επιτέλεση αντιδράσεων και συνεπώς παραγωγή χημικών ουσιών με την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας, οπότε μιλάμε για ένα ηλεκτρολυτικό κελί.



**Σχήμα 1.7:** Σχηματική παράσταση γαλβανικού κελιού (αριστερά) και ηλεκτρολυτικού κελιού (δεξιά) [7]

Και τα δύο αυτά συστήματα, λοιπόν, αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται ο ηλεκτρολύτης. Και στις δύο περιπτώσεις κάθοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται αναγωγή ( $i_+ < |i_-|$  και  $i < 0$ ), ενώ άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται οξείδωση ( $i_+ > |i_-|$  και  $i > 0$ ). Πιο συγκεκριμένα, στις καθοδικές αντιδράσεις ηλεκτρόνια από την κάθοδο οδεύουν (καθοδικό ρεύμα) σε κάποια ηλεκτροδραστική ουσία, η οποία ανάγεται. Στις ανοδικές αντιδράσεις οι

ηλεκτροενεργές ουσίες αποβάλλουν ηλεκτρόνια πάνω στην οξειδωτική άνοδο και οξειδώνονται, ενώ ένα ανοδικό ρεύμα,  $i_a$ , διαρρέει τη διφασική περιοχή. Στο γαλβανικό στοιχείο η άνοδος αποτελεί τον αρνητικό πόλο, ενώ στο ηλεκτρολυτικό κελί η άνοδος αποτελεί τον θετικό πόλο.

Οι ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες που θα μελετηθούν στην παρούσα εργασία αποτελούν μία περίπτωση ηλεκτροχημικού κελιού, όπου μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων έχουμε την παραγωγή ενέργειας.

### 1.3 Φωτοβολταϊκά Συστήματα

Το 1839 ο Γάλλος επιστήμονας E. Becquerel, μελετώντας τη συμπεριφορά των στερεών σε επαφή με ηλεκτρολυτικά διαλύματα, παρατήρησε την εμφάνιση μικρής τάσης και ρεύματος όταν μεταλλικό ηλεκτρόδιο αργύρου φωτιζόταν με ηλιακό φως. Η παρατήρηση αυτή αποτέλεσε την ανακάλυψη του φωτοβολταϊκού φαινομένου [8]. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο στηρίζεται στην αρχή ότι φωτόνια που προσπίπτουν επάνω σε έναν ημιαγωγό μπορούν να δημιουργήσουν ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Κατά την επαφή δύο υλικών με διαφορετικό πληθυσμό ελεύθερων ηλεκτρονίων, τα φορτία διαχωρίζονται με τη βοήθεια μιας σημαντικής διαφοράς ηλεκτρικού δυναμικού που αναπτύσσεται κατά μήκος της διεπιφάνειας. Σε αυτή την αρχή βασίζεται η λειτουργία των κλασικών φωτοβολταϊκών κυττάρων.

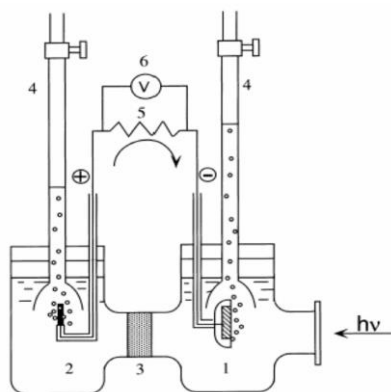
Η φωτοβολταϊκή μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ως τώρα πραγματοποιείται κυρίως από κυψελίδες στερεάς κατάστασης, κατασκευασμένες συνήθως από πυρίτιο. Το πυρίτιο είναι ημιαγωγός και όταν εμπλουτιστεί με άλλα κατάλληλα στοιχεία (π.χ. με βόριο ή φώσφορο) επιτρέπει την ροή ηλεκτρονίων. Ένα συμβατικό ηλιακό στοιχείο αποτελείται από μία επαφή p-n, δηλαδή επαφή δύο στρωμάτων πυριτίου, ενός με φορείς πλειονότητας σε ηλεκτρόνια και ενός με φορείς πλειονότητας σε οπές. Όταν το ηλιακό φως πέφτει πάνω στην επιφάνεια, αυτή απορροφά ένα φωτόνιο ελευθερώνοντας ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο γίνεται φορέας με δυνατότητα κίνησης και συγχρόνως δημιουργείται μια οπή. Η κάθε επαφή p-n με το εντοπισμένο εσωτερικά ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να διαχωρίσει το ηλεκτρόνιο από την οπή με αποτέλεσμα το δημιουργούμενο ηλεκτρικό ρεύμα να μπορεί να ρέει όταν η διάταξη συνδεθεί σε ένα κύκλωμα. Συνεπώς, ένα συμβατικό φωτοβολταϊκό στοιχείο πρέπει να απορροφάει το ηλιακό φως, μετατρέποντας τα φωτόνια σε αρνητικά και θετικά φορτισμένους φορείς (ηλεκτρόνια και οπές αντίστοιχα), πρέπει να διαχωρίζει τα ηλεκτρόνια από τις οπές μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου και τελικά πρέπει να άγει τους φορείς αυτούς στους συλλογείς ρεύματος. Οι λειτουργίες που λαμβάνουν χώρα είναι αλληλένδετες και για να γίνουν όλα αυτά ταυτόχρονα είναι απαραίτητο όλα τα υλικά να

είναι πολύ υψηλής καθαρότητας και χωρίς κρυσταλλικές ατέλειες, κάτι που συνεπάγεται μεγάλο κόστος κατασκευής [9].

### **Ευαισθητοποιημένες φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες**

Το φαινόμενο της μεταφοράς ηλεκτρονίων από φωτοευαίσθητες χρωστικές σε ημιαγωγία υλικά έχει παρατηρηθεί εδώ και περισσότερα από 100 χρόνια. Το 1887 στο Πανεπιστήμιο της Βιέννης ο J. Moser ανακάλυψε ότι το φωτοβολταϊκό φαινόμενο σε ηλεκτρόδια Ag/AgX (X = αλογόνο) ενισχύεται παρουσία μορίων ενός αζωχρώματος, της ερυθροζίνης [10]. Με άλλα λόγια, η ερυθροζίνη «ευαισθητοποιεί» το ηλεκτρόδιο στο φως. Λίγα χρόνια πριν, το 1883 στο Βερολίνο ο H.W. Vogel είχε ήδη εκμεταλλευτεί το φαινόμενο αυτό για να βελτιώσει την οπτική απόκριση αλογονιδίων του αργύρου [11]. Την ίδια επισήμανση έκανε αργότερα και ο H. Rigollot για ηλεκτρόδια Cu/CuO [12]. Αυτές ήταν και οι πρώτες απόπειρες για μια ευαισθητοποιημένη φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα, που οδήγησε ταυτόχρονα και στην ανάπτυξη της έγχρωμης φωτογραφίας. Ωστόσο, η ξεκάθαρη αναγνώριση του παραλληλισμού μεταξύ των δύο διεργασιών (φωτογραφία και φωτοηλεκτροχημεία) άργησε πολύ να έρθει. Μόλις το 1964, στο Διεθνές Συνέδριο Φωτοευαίσθητοποίησης Στερεών στο Σικάγο έγινε παραδεκτή η χρήση χρωστικών παρόμοιας χημικής δομής και στις δύο διεργασίες από τους S. Namba και Y. Hishiki [13]. Αργότερα αποδείχτηκε ότι η μεταφορά ηλεκτρονίων από τη χρωστική στον ημιαγωγό είναι ο επικρατέστερος μηχανισμός για τις διαδικασίες ευαισθητοποίησης στη φωτογραφία και στις φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες [14]. Στη συνέχεια, η επιστημονική κοινότητα ενδιαφέρθηκε να αποδείξει ότι η χλωροφύλλη (σύμπλοκη ένωση πορφυρίνης με το ιόν του μαγνησίου) δρα ως μόριο-ευαισθητοποιητής, κατά τη διεργασία της φωτοσύνθεσης, για την φωτοηλεκτροχημική αναπαραγωγή των ηλεκτρονίων μέσα σε μια βιολογική πρωτεϊνική αλυσίδα. Αυτό το βιολογικό μοντέλο εφαρμόστηκε γύρω στο 1970 για να παρασκευαστούν πρότυπες ηλιακές κυψελίδες με χλωροφύλλη ή παράγωγα της. Η διαδικασία προσπαθούσε να μιμηθεί σε απόλυτο βαθμό και να αναπαράγει τις διεργασίες μετατροπής ενέργειας που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης. Σε αυτή τη μιμητική διαδικασία, ένα ημιαγωγίο ηλεκτρόδιο αντικατέστησε την πρωτεϊνική αλυσίδα, όμως η πρώτη απόπειρα κατασκευής ενός τέτοιου τύπου κυψελίδας κατέληξε σε πολύ μικρή απόδοση, περίπου 0.01% [15]. Οι πρώτες αποδοτικές ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες παρασκευάστηκαν μόλις έγινε αντιληπτό ότι η χρωστική μπορεί να δράσει πιο αποτελεσματικά όταν χημειοροφηθεί ισχυρά στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Αυτές παρήγαγαν ολική απόδοση μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική της τάξης του 0.5% [16].

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ένα από τα σημαντικότερα επιτεύγματα μιας σειρά μελετών σχετικά με την δυνατότητα αξιοποίησης εναλλακτικών μορφών ενέργειας: Το 1972 οι A. Fujishima και K. Honda παρουσίασαν τη φωτοσυνθετική κυψελίδα του σχήματος 1.8, στην προσπάθεια φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού στα στοιχεία του με βάση το οξείδιο του τιτανίου [17], το οποίο έμελλε να είναι αργότερα το υλικό που κυριάρχησε στις κυψελίδες “Grätzel” [18].



**Σχήμα 1.8:** Στοιχείο Honda: (1) φωτοάνοδος  $\text{TiO}_2$ , (2) αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας, (3) πορώδης μεμβράνη, (4) ογκομετρικός κύλινδρος, (5) αντίσταση και (6) βολτόμετρο.

Σχεδόν 20 χρόνια μετά τις πρώτες απόπειρες, το 1985 η εργαστηριακή ομάδα του καθηγητή M. Grätzel στο Πολυτεχνείο της Λωζάννης κατασκεύασε την πρώτη ευαισθητοποιημένη φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα με απόδοση μετατροπής 1.2%, χάρη στην ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας [17] [19]. Η καινοτομία ήταν η χρήση ενός υμενίου νανοκρυσταλλικού ημιαγωγικού οξειδίου ( $\text{TiO}_2$ ) με διάμετρο σωματιδίων περίπου 20 nm. Το υμένιο αυτό ήταν τραχύ, είχε ισχυρό μορφοκλασματικό χαρακτήρα και μεγάλο ανάπτυγμα επιφάνειας [19], με αποτέλεσμα τη σημαντική ενίσχυση της απορρόφησης του φωτός μέσω της χημειοροφημένης χρωστικής. Η χρήση νανοδομημένου  $\text{TiO}_2$  σε συνδυασμό με ένα σύμπλοκο του δισθενούς ρουθηνίου που προσδέθηκε ισχυρά στην επιφάνειά της αποτέλεσαν τα δύο μυστικά της επιτυχίας. Το συγκεκριμένο σύμπλοκο είχε παρόμοια δομή με αυτό που χρησιμοποιήθηκε το 1980 [20] αλλά και ακόμα παλαιότερα [21]. Εντούτοις, σε εκείνες τις κυψελίδες είχε χρησιμοποιηθεί υδατικός ηλεκτρολύτης, με αποτέλεσμα την ασθενή χημική προσρόφηση του συμπλόκου στο οξείδιο. Η ομάδα Grätzel, λαμβάνοντας αυτό το λεπτό σημείο υπ’ όψιν της, έκανε χρήση οργανικών ηλεκτρολυτών και, κάποια στιγμή που συντέθηκε ένα σύμπλοκο με εξαιρετικές φωτοβολταϊκές ιδιότητες, οδηγήθηκε το 1991 στη σημαντικότερη πρόοδο στο χώρο των ευαισθητοποιημένων φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων. Έκτοτε, το εργαστήριο του M. Grätzel πραγματοποίησε συνεχή και ιδιαίτερα σημαντική πρόοδο



στο χώρο των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων με αποδόσεις να υπερβαίνουν το 10% .

Αυτό το άλμα στην αύξηση της απόδοσης ήταν που ώθησε πολλές ερευνητικές ομάδες, έκτοτε, να προσπαθήσουν να βελτιώσουν την απόδοση και να κατανοήσουν καλύτερα τη λειτουργία των κυψελίδων “Grätzel” . Συμπερασματικά λοιπόν για τις κυψελίδες “Grätzel”:

- Πρόκειται για ευαισθητοποιημένες κυψελίδες, δηλαδή μία χρωστική ευαισθητοποιεί τον ημιαγωγό: Καθώς το  $TiO_2$  απορροφά ελάχιστα (~ 5%) στο ορατό τμήμα του ηλιακού φάσματος (η έννοια της ευαισθητοποίησης του ημιαγωγού έχει να κάνει με την αύξηση της απόκρισής του στο ορατό φως).
- Πρόκειται για νανοκρυσταλλικές κυψελίδες, δηλαδή δεν περιέχουν ένα συμπαγές υμένιο πυριτίου, αλλά ένα νανοκρυσταλλικό πορώδες ημιαγωγίμο υλικό.
- Πρόκειται για φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες, δηλαδή ο διαχωρισμός των φορτίων συμβαίνει στη διεπιφάνεια μεταξύ ενός ημιαγωγού με μεγάλο ενεργειακό χάσμα (π.χ.  $TiO_2$ ) και ενός ηλεκτρολύτη.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Ι. Τσαγκάρης, Γ. Τσαγκάρης, Σ. Περλεπές, “Θεμελιώδης Αρχές της Ατομικής και Μοριακής Δομής”, Ιωάννινα, 1987.
- [2]. J.I. Pancove, “Optical Processes in Semiconductors”, Dover Publications Inc., New York, (1971).
- [3]. J. Desilvestro, M. Gratzel, L. Kavan, J. Moser, J. Augustynski, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 2988.
- [4]. N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, M. Gratzel, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 1216
- [5]. Γ. Χαριτάντη, “Βασικά ηλεκτρονικά”, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Αράκυνθος, Αθήνα, 2005.
- [6]. Ι.Α Μουμτζής και Δ.Π. Σαζού, Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 1997
- [7]. Α.Καραντώνης, Σημειώσεις μαθήματος «Βασικές αρχές Ηλεκτροχημείας : Ιοντικά διαλύματα & Ηλεκτροχημική Κινητική», ΕΜΠ 2010
- [8]. E. Bequerel. Comptes Rendus 9 (1839) 561.
- [9]. Ν. Κονοφάος, «Βασικά Ηλεκτρονικά, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Κεφάλαιο 8: Ειδικά Θέματα Ηλεκτρονικής: Οπτοηλεκτρονικά στοιχεία, Δίοδοι Τεσσάρων Στρωμάτων», Πάτρα 2005.
- [10]. J. Moser, Monatsh. Chem. 8 (1887) 373.
- [11]. H.W. Vogel. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6 (1873) 1730.

- [12]. H. Rigollot, C. R. Acad. Sci. Paris 116 (1893) 878.
- [13]. S. Namba, Y. Hishiki, J. Phys. Chem. 69 (1965) 774.
- [14]. K. Hauffe, H.J. Danzmann, H. Pusch, J. Range, H. Volz, J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 993.
- [15]. <http://www.dyesol.com/index.php?page=History>
- [16]. A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37.
- [17]. N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augystynski, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 1216.
- [18]. I. Desilvestro, M. Grätzel, L. Kavan, I. Moser, J. Augystynski, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 298.
- [19]. M. Grätzel, Nature 414 (2001) 338.
- [20]. M.P. Dara-Edwards, J.B. Goodenough, A. Andrew, K.R. Seddon, R.D. Wright, Faraday Discuss. Chem. Soc. 70 (1980) 515.
- [21]. H. Tributsch, Z. Naturforsch 32 (1977) 972.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

## Ευαισθητοποιημένες φωτοηλεκτροχημικές ηλιακές κυψελίδες

---

### 2.1 Μηχανισμός λειτουργίας μιας φωτοευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας

Μία τυπική ευαισθητοποιημένη φ/β κυψελίδα αποτελείται από τα εξής μέρη:

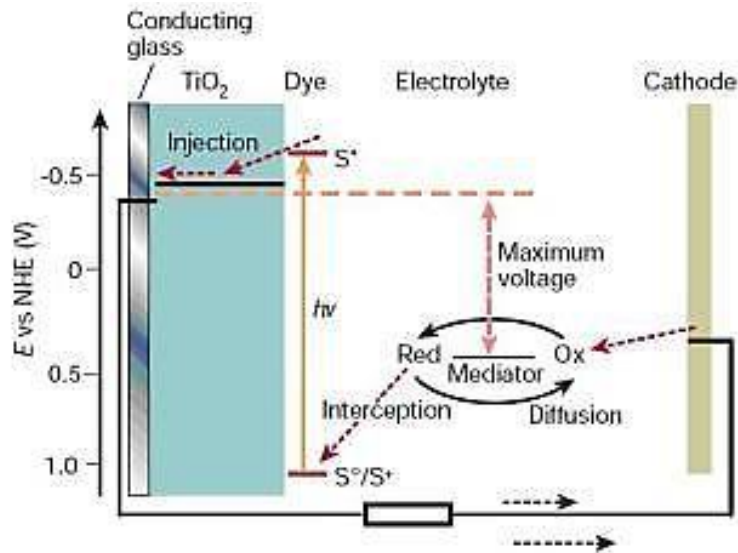
1) Από ένα μεσοπορώδες υμένιο αποτελούμενο από ένα δίκτυο νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , τα οποία έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία ώστε να αποκτήσουν ηλεκτρική επαφή μεταξύ τους, αλλά και με το υπόστρωμα. Το πάχος του υμενίου είναι πάνω από 10  $\mu\text{m}$ , το μέγεθος των νανοσωματιδίων κυμαίνεται από 10-30 nm και το πορώδες είναι 50-60%, στην ιδανική περίπτωση. Η απόθεση του υμενίου γίνεται πάνω σε διαφανές αγωγίμο υπόστρωμα, συνήθως από γυαλί. Η αγωγίμη πλευρά του υποστρώματος αποτελείται από ένα διαφανές υμένιο κάποιου οξειδίου, όπως  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO). Το ηλεκτρόδιο του  $\text{TiO}_2$  είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο της κυψελίδας (άνοδος).

2) Από ένα μονομοριακό στρώμα χρωστικής προσροφημένο στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων για την απορρόφηση του φωτός.

3) Από ένα λεπτό υμένιο λευκόχρυσου (Pt), η απόθεση του οποίου γίνεται στο ίδιο υπόστρωμα με το υμένιο του  $\text{TiO}_2$ . Το ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου ονομάζεται και αντιηλεκτρόδιο και είναι το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος).

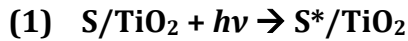
4) Από έναν υγρό ή στερεό ηλεκτρολύτη που περιέχει κάποιο οξειδοαναγωγικό ζεύγος, όπως το ζεύγος  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ , και παρεμβάλλεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Ο ηλεκτρολύτης εισχωρεί μέσω των πόρων και διαβρέχει όλο τον όγκο του υμενίου του  $\text{TiO}_2$ .

Η δομή μια τέτοιας διάταξης φαίνεται στο Σχήμα 2.1.

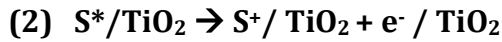


**Σχήμα 2.1** Αρχή λειτουργίας της ευαισθητοποιημένης φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας. Τα δυναμικά δίνονται συναρτήσει του κανονικού δυναμικού του ηλεκτροδίου του υδρογόνου ( $S^{\circ}$ : χρωστική, Red: ανηγμένη μορφή ηλεκτρολύτη, Ox: οξειδωμένη μορφή ηλεκτρολύτη) (Πηγή : [www.wikidot.com](http://www.wikidot.com))

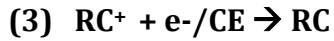
Η απορρόφηση ενός φωτονίου από ένα μόριο χρωστικής ( $S^{\circ}$ ) έχει ως αποτέλεσμα την έγχυση ενός ηλεκτρονίου από τη διεγερμένη χρωστική ( $S^*$ ) στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού ( $TiO_2$ ), με αποτέλεσμα την οξείδωση της χρωστικής ( $S^+$ ) [1,2]. Μάλιστα έχει προσδιοριστεί ότι κάθε μόριο χρωστικής απορροφά ένα φωτόνιο κάθε ένα δευτερόλεπτο και η ροή έγχυσης ηλεκτρονίων είναι περίπου  $600\text{ s}^{-1}$  [3]. Ο χρόνος για την έγχυση των ηλεκτρονίων είναι μερικές τάξεις μεγέθους πιο μικρός από το χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης της χρωστικής, με αποτέλεσμα η πιθανότητα για επανασύνδεση των ηλεκτρονίων να είναι πολύ μικρή. Για να ολοκληρωθεί το κύκλωμα η χρωστική αναγεννάται με τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη (αναγωγή της χρωστικής), πιο συγκεκριμένα από τα ιόντα ιωδιδίου ( $I^-$ ) και επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση ( $S^{\circ}$ ). Τα ιόντα τριωδίου ( $I_3^-$ ) που παράγονται στην άνοδο, διαχέονται μέχρι την κάθοδο, όπου και ανάγονται μέσω των ηλεκτρονίων από το εξωτερικό κύκλωμα. Ο ρόλος της Pt στην κάθοδο είναι η κατάλυση ακριβώς της αντίδρασης αυτής. Η συνολική επομένως διαδικασία μπορεί να περιγραφεί σχηματικά από τις παρακάτω εξισώσεις, όπου φαίνεται ότι η λειτουργία της κυψελίδας είναι πλήρως ανανεώσιμη από την φύση της, αφού καμία χημική ουσία δεν καταναλώνεται ή παράγεται κατά τη λειτουργία της.



*Φωτοδιέγερση μορίων χρωστικής (S)*



*Έγχυση ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού*



*Τα ηλεκτρόνια συλλέγονται σε εξωτερικό κύκλωμα – επιστρέφουν στο σύστημα με αναγωγή της οξειδωμένης μορφής του OA ζεύγους (RC)*



*Αναγέννηση της οξειδωμένης χρωστικής από το ανηγμένο OA ζεύγος του ηλεκτρολύτη*

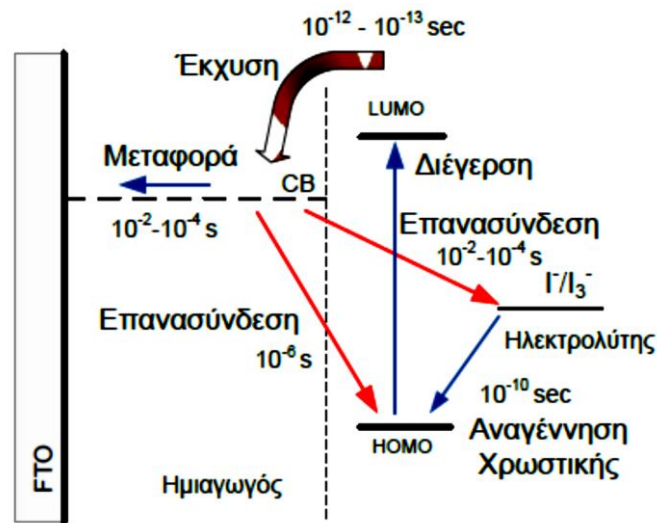
Η μέγιστη διαφορά δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού και ανοικτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) δίνεται από την διαφορά μεταξύ της ενέργειας Fermi του ημιαγωγού σε συνθήκες φωτισμού ( $E_{Fn}$ ) και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη [1,4]. Οποιαδήποτε μεταβολή της στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$  ή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της τάσης ανοικτού κυκλώματος και του ρεύματος. Το ρεύμα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως από τις φασματικές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες της χρωστικής, από το πόσο αποτελεσματική είναι η έγχυση των φορέων και τέλος από τις ιδιότητες του ημιαγωγού όσο αφορά τη συλλογή και τη μεταφορά των φορέων.

Τα ηλεκτρόνια τα οποία εγχέονται στη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$  θα πρέπει να μεταφερθούν μέχρι το αγωγίμο υπόστρωμα χωρίς να επανασυνδεθούν. Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζονται οι δύο κυριότεροι μηχανισμοί επανασύνδεσης, καθώς και οι αντίστοιχοι χρόνοι μέσα στους οποίους ολοκληρώνονται οι διεργασίες που περιγράφηκαν παραπάνω [3].

Παρατηρούμε ότι η έγχυση των ηλεκτρονίων από την διεγερμένη χρωστική είναι μια πολύ γρήγορη διαδικασία με χρόνο μερικών εκατοντάδων femtoseconds, ενώ η αναγέννηση της χρωστικής από τα οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη διαρκεί μόλις  $10^{-10}$  s. Η έγχυση επομένως των ηλεκτρονίων γίνεται πριν προλάβει η χρωστική να αποδιεγερθεί με την εκπομπή ακτινοβολίας ή με κάποιο άλλο τρόπο. Τυπικές τιμές των σταθερών αποδιέγερσης κυμαίνονται από  $10^3$  ως  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από τη σταθερά της έγχυσης των ηλεκτρονίων. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια διαχέονται στο  $\text{TiO}_2$  σε χρόνο  $10^{-2}$ - $10^{-4}$  s και μάλιστα έχει υπολογιστεί ότι

απαιτείται χρόνος περίπου 10 ms για τη μεταφορά τους μέσα από ένα υμένιο με πάχος 10  $\mu\text{m}$  [5].

Ο κυριότερος μηχανισμός επανασύνδεσης είναι όταν τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$  ανάγουν τα ιόντα τριωδίου του ηλεκτρολύτη, όπου η αναγωγή των ιόντων τριωδίου είναι επιθυμητή μόνο όταν γίνεται στο αντιηλεκτρόδιο. Ο χρόνος σε αυτή την περίπτωση είναι  $10^{-2}$ - $10^{-4}$  s. Ο δεύτερος μηχανισμός επανασύνδεσης είναι όταν τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$  ανάγουν την οξειδωμένη χρωστική και είναι πιο σημαντικός κοντά σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος [6]. Ο μηχανισμός αυτός είναι όμως πιο αργός από το μηχανισμό αναγέννησης της χρωστικής από τα ιόντα ιωδιδίου. Ο χρόνος είναι της τάξης των μερικών ms ή  $\mu\text{s}$  και εξαρτάται από την συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό και κατά επέκταση από την ένταση της ακτινοβολίας. Επομένως το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη θα πρέπει να αναγεννά την χρωστική πολύ γρήγορα, ώστε όχι μόνο να μην επανασυνδέονται τα ηλεκτρόνια από τη Ζ.Α. του ημιαγωγού με την οξειδωμένη χρωστική, αλλά και για να μην διαλύεται η χρωστική. Η επανασύνδεση των φορέων έχει ως αποτέλεσμα όχι μόνο τη μείωση του ρεύματος της κυψελίδας, αλλά και τη μείωση της τάσης.



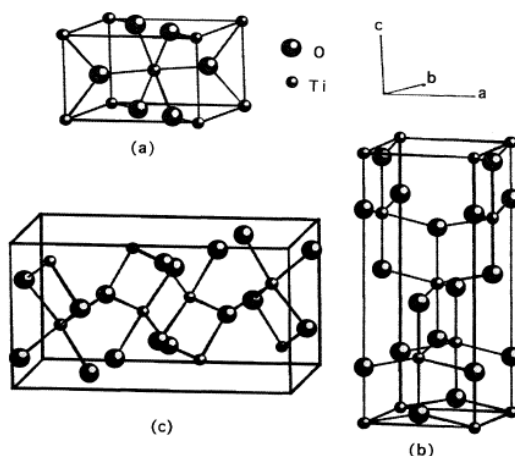
**Σχήμα 2.2:** Κυριότεροι μηχανισμοί επανασύνδεσης και αντίστοιχοι χρόνοι για όλες τις διεργασίες

## 2.2 Το ημιαγωγίμο υπόστρωμα

Ο ημιαγωγός εναποτίθεται υπό μορφή λεπτού υμενίου πάνω σε ένα διαφανές αγωγίμο υπόστρωμα το οποίο είναι συνήθως είτε οξείδιο του κασσιτέρου με πρόσμιξη φθορίου,  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO), είτε συνδυασμός οξειδίων του ινδίου και του κασσιτέρου,  $\text{In}_2\text{O}_3$  και  $\text{SnO}_2$  (ITO). Κατά κανόνα το υμένιο αποτελείται από νανοσωματίδια μεγέθους λίγων δεκάδων nm. Η εναπόθεση γίνεται με διάφορους τρόπους όπως είναι η τεχνική doctor-

blade, που χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία, η τεχνική spin-coating, η τεχνική screen printing κτλ., ενώ ακολουθεί πυροσυσσώματωση των σωματιδίων πάνω στο υπόστρωμα με στόχο την καύση των οργανικών ουσιών οι οποίες χρησιμοποιούνται σαν μοριακά εκμαγεία για τη διαμόρφωση των νανοσωματιδίων, τη μετατροπή του άμορφου υλικού σε κρυσταλλική φάση και την αποκατάσταση της ηλεκτρικής επικοινωνίας μεταξύ των νανοσωματιδίων. Έτσι σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο δίκτυο με αλληλοσυνδεόμενους πόρους, νανοκρυσταλλική πολύπλοκη μορφολογία, υψηλό παράγοντα τραχύτητας και μεγάλο ανάπτυγμα επιφανείας.

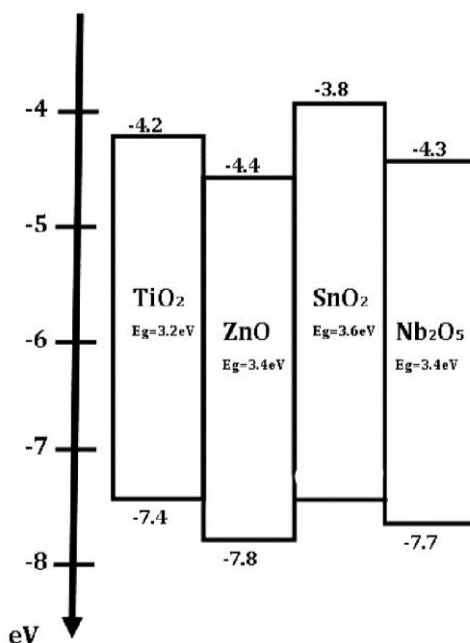
Οι ημιαγωγοί που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της φωτοανόδου είναι ημιαγωγοί ευρέως ενεργειακού χάσματος όπως:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  κ.α. Ο πιο διαδεδομένος ημιαγωγός είναι το  $\text{TiO}_2$ . Το διοξείδιο του τιτανίου είναι μη τοξικό, φθηνό, άφθονο και παρασκευάζεται εύκολα σε νανοκρυσταλλική δομή και μάλιστα υπό τη μορφή λεπτών υμενίων. Έχει υψηλό δείκτη διάθλασης ( $n=2.4-2.5$ ) ενώ χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας (τρόφιμα, χρώματα κ.α.). Κρυσταλλογραφικά απαντάται σε τρεις δομές: ανατάσης, ρουτήλιο και μπρουκίτης [7]. Το ρουτήλιο είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερό αλλά στα ευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία χρησιμοποιείται ο ανατάσης επειδή έχει καταλληλότερο ενεργειακό χάσμα, 3,2 eV έναντι 3,0 eV του ρουτηλίου, γεγονός που διαμορφώνει υψηλότερο επίπεδο Fermi και συνεπώς υψηλότερη τάση ανοικτού κυκλώματος  $V_{oc}$  [3]. Η μέγιστη απόδοση ευαισθητοποιημένων στοιχείων που έχει επιτευχθεί με χρήση  $\text{TiO}_2$  είναι 13% [8].



**Σχήμα 2.3:** Κρυσταλλική δομή (α) ανατάσης, (β) ρουτήλιο και (γ) μπρουκίτης [9].

Το  $\text{ZnO}$  επίσης έχει χρησιμοποιηθεί επανειλημμένα στα ευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία. Το ενεργειακό του χάσμα και το κάτω άκρο της ζώνης αγωγιμότητας είναι παρόμοιο με αυτό του διοξειδίου του τιτανίου στη δομή του ανατάσης. Σε σχέση με το διοξείδιο του τιτανίου παρουσιάζει μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή κινητικότητα (electron

mobility) γεγονός που ευνοεί τη μεταφορά φορτίων. Παρόλα αυτά είναι χημικά πιο ασταθές καθότι διαλύεται τόσο σε όξινα όσο και σε βασικά περιβάλλοντα. Το βέλτιστα αποτελέσματα έως τώρα είναι της τάξης του 6,6% [10]. Άλλα οξείδια που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι το  $\text{SnO}_2$  το οποίο έχει το άκρο της ζώνης αγωγιμότητας περίπου 0.4 eV υψηλότερα από το  $\text{TiO}_2$ , και το  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Σχήμα 2.4).



**Σχήμα 2.4** Ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγών ευρέως χάσματος

Η καλύτερη απόδοση με οξείδιο του κασσιτέρου κυμάνθηκε στο 2,8% [11], ενώ στην περίπτωση του οξειδίου του νιοβίου η μέγιστη απόδοση είναι 5% (Πίνακας 2.1)[12].

Ημιαγωγός	$\text{TiO}_2$	$\text{ZnO}$	$\text{SnO}_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$
$\eta$ (%)	13	6.6	2.8	5

**Πίνακας 2.1** Ενδεικτικές αποδόσεις ευαισθητοποιημένων φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων με χρήση διαφόρων ημιαγωγών.

### 2.3 Ο ηλεκτρολύτης

Ο πιο λειτουργικός και αποδοτικός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στα ευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία περιέχει το οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $I^-/I_3^-$ , ενώ τα τελευταία χρόνια έχει αναδειχθεί το ζεύγος  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  ως ένας πολλά υποσχόμενος οξειδοαναγωγικός μεσολαβητής, λόγω της μεγάλης διαφοράς του ΟΑ δυναμικού του με την ενέργεια Fermi του  $\text{TiO}_2$ , κάτι που επιτρέπει να ληφθούν ιδιαίτερως υψηλές τιμές

φωτοτάσης (έως και 1 V), εξ'ού και οι υψηλότερες αποδόσεις σε υγρές ηλιακές κυψελίδες έχουν επιτευχθεί με το συγκεκριμένο OA ζεύγος. Παρ'ολαυτά, η χαμηλή του διαλυτότητα δυσκολεύει την χρήση του σε ηλιακές κυψελίδες με ηλεκτρολύτες μη πτητικούς ή ιοντικών υγρών καθώς και σε στερεοποιημένους ηλεκτρολύτες.

Εν γένει, προκειμένου να είναι αποδοτικός ένας ηλεκτρολύτης θα πρέπει να τηρεί μια σειρά από προϋποθέσεις:

- Θα πρέπει να είναι χημικά σταθερός, να έχει χαμηλό ιξώδες και να είναι καλός διαλύτης για τα διάφορα συστατικά και πρόσθετα που χρησιμοποιούνται χωρίς παράλληλα να προκαλεί διαλυτοποίηση τόσο των μορίων της προσροφημένης χρωστικής όσο και του ημιαγωγού.

- Θα πρέπει να υφίσταται σε ικανή συγκέντρωση ώστε να αναγεννά με επαρκή ταχύτητα την οξειδωμένη χρωστική.

- Το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ζεύγους πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο αρνητικό σε σχέση με την HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) της οξειδωμένης χρωστικής ώστε να μπορεί να λάβει χώρα η αναγωγή της. Ταυτόχρονα το ηλεκτροχημικό δυναμικό θα πρέπει να έχει όσο πιο θετική τιμή σε σχέση με την ενέργεια Fermi του ημιαγωγού προκειμένου να μεγιστοποιείται η τάση ανοικτού κυκλώματος.

- Δεν πρέπει να απορροφά στο ορατό για να μην "φιλτράρει" φωτόνια με την αντίστοιχη ενέργεια [13].

- Θα πρέπει να διαθέτει την ικανότητα "αντοχής" και μεταφοράς υψηλής πυκνότητας ηλεκτρικών ρευμάτων κάτω από συνθήκες ισχυρής ακτινοβολήσης, χωρίς περιορισμούς λόγω διάχυσης ή σημαντικές ωμικές απώλειες. Αυτή η διαδικασία σχετίζεται άμεσα με το ιξώδες του διαλύτη που πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να επιτρέπει την ταχεία διάχυση των φορέων φορτίου (ιόντα), μην προκαλώντας συγχρόνως εκρόφηση της χρωστικής από την επιφάνεια του οξειδίου

### **2.3.1 Ηλεκτρολύτες οργανικών διαλυτών**

Έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον στις ηλιακές κυψελίδες. Προκύπτουν από την απλή διάλυση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους σε έναν διαλύτη και την προσθήκη ουσιών που βελτιώνουν τα χαρακτηριστικά της κυψελίδας. Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος και ο διαλύτης πρέπει να φέρουν τα χαρακτηριστικά που προαναφέρθηκαν. Μια σημαντική παράμετρος για την σταθερή λειτουργία της κυψελίδας είναι η μεταφορά μάζας των φορέων φορτίου στον ηλεκτρολύτη, που συμβαίνει μέσω διάχυσης. Αυτή η διαδικασία εξαρτάται όχι μόνο από το συντελεστή διάχυσης των ιόντων και το ιξώδες του διαλύτη, αλλά επίσης, από τη δομή του πορώδους υμενίου. Για παράδειγμα ο

συντελεστής διάχυσης των ιόντων τριωδίου σε ακετονιτρίλιο χρησιμοποιώντας υμένιο τιτανίας με πορωσιμότητα 55% είναι περίπου  $3.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Η αντίστοιχη τιμή της ελεύθερης διάχυσης του  $I_3^-$  στον ίδιο διαλύτη είναι μία τάξη μεγέθους μικρότερη. Αυτό υποδεικνύει την παρεμπόδιση που ασκεί το πορώδες υμένιο στα κινούμενα φορτία. Η επίδραση αυτή είναι ιδιαίτερα καθοριστική σε υψηλή ένταση φωτός, όπου η πυκνότητα ρεύματος είναι μεγάλη [14]. Για αυτό άλλωστε, οι ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες είναι πολύ πιο αποδοτικές σε ήπια ηλιακή ακτινοβολία. Ο πιο συνηθισμένος υγρός ηλεκτρολύτης σε μια ευαισθητοποιημένη κυψελίδα είναι το οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $I^-/I_3^-$  διαλυμένο σε έναν κοινό οργανικό ηλεκτρολύτη (συνήθως ακετονιτρίλιο). Το απλό και ιδιαίτερα διαδεδομένο ζεύγος δείχνει να ικανοποιεί τις κυριότερες από τις παραπάνω προϋποθέσεις:

α) το  $I^-$  αναγεννά τη χρωστική μέσα σε ns [15],

β) επιδεικνύει κατάλληλο ηλεκτροχημικό δυναμικό, αν και υπολείπεται κατά περίπου 500 mV από την ιδανική τιμή του δυναμικού Nernst και

γ) η αναγωγή του τριωδίου στο αντίθετο ηλεκτρόδιο είναι εξαιρετικά γρήγορη, την ίδια στιγμή που η ίδια αντίδραση είναι εξαιρετικά αργή στη φωτοάνοδο  $\text{TiO}_2$  (επίσης εμφανίζει εξαιρετικά μικρό ρεύμα ανταλλαγής απευθείας στο αγώγιμο υπόστρωμα) [16].

Πάντως, πρέπει να σημειωθεί πως δεν είναι ιδιαίτερα αδρανές και σταθερό ζεύγος, καθώς η πολύ δραστική ρίζα  $I\cdot$  καθώς και το ιόν-ρίζα  $I_2^-$  που σχηματίζονται ως ενδιάμεσα των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων μπορεί να προκαλέσουν ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις με την χρωστική, τον διαλύτη ή την πλατίνα στο αντίθετο ηλεκτρόδιο [17]. Επίσης, τα διαλύματα  $I_2$  είναι χρωματισμένα με αποτέλεσμα να απορροφούν ένα μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, κυρίως μεταξύ 400 και 500 nm. Και τέλος, το ζεύγος δεν αποτελεί ένα τόσο ισχυρό αναγωγικό μέσο για να αναγεννήσει ικανώς την οξειδωμένη μορφή κάποιων χρωστικών, όπως πολυπυριδινικών συμπλόκων του οσμίου [18]. Και άλλα οξειδοαναγωγικά ζεύγη έχουν χρησιμοποιηθεί, που περιλαμβάνουν διαδικασίες ανταλλαγής ενός ηλεκτρονίου και παρουσιάζουν ταχείες κινητικές όπως τα ζεύγη κοβαλτίου, υδροκινόνης και φεροκενίου.

Αυτή η κατηγορία ηλεκτρολυτών δημιουργεί στην κυψελίδα τεχνικά προβλήματα που αφορούν την σταθερότητά της. Υπάρχει ο κίνδυνος εξάτμισης ή/και διαρροής του διαλύτη που επιτάσσει τέλεια σφράγιση με κάποιο συνδετικό χημικά αδρανές ως προς



τον ηλεκτρολύτη. Ακόμα και κάποια πτητικά πρόσθετα (πχ 4TBP) εξατμίζονται εύκολα από τον υγρό ηλεκτρολύτη. Αυτά τα μειονεκτήματα έστρεψαν την επιστημονική κοινότητα στις επόμενες κατηγορίες ηλεκτρολυτών, παρά την υψηλή αγωγιμότητα που εξασφαλίζουν οι υγροί ηλεκτρολύτες.

### 2.3.2 Ιοντικά υγρά (Ionic Liquids-ILs)

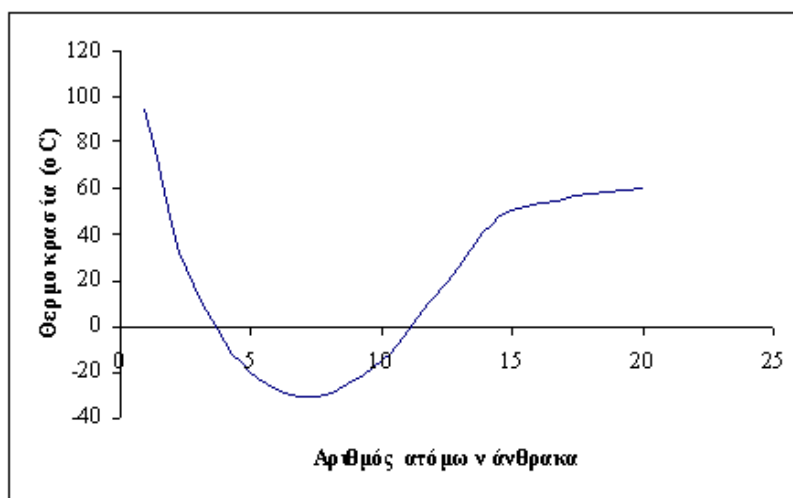
Τα ιοντικά υγρά είναι υγρά άλατα σε μία περιοχή θερμοκρασιών από  $-85^{\circ}\text{C}$  έως  $223^{\circ}\text{C}$ , ενώ τα συνηθισμένα άλατα είναι υγρά μόνο στη θερμοκρασία τήξεώς τους, που είναι αρκετά υψηλή (πχ, NaCl σ.τ.  $801^{\circ}\text{C}$  και LiCl σ.τ.  $604^{\circ}\text{C}$ ). Για τις περισσότερες εφαρμογές χρησιμοποιούνται ιοντικά υγρά στην περιοχή θερμοκρασιών από  $-20^{\circ}\text{C}$  έως  $100^{\circ}\text{C}$ , ενώ μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ιοντικά υγρά που είναι υγρά κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μία εξαιρετική ιδιότητα τους είναι ότι τα ιοντικά υγρά έχουν αμελητέα μικρή τάση ατμών, οπότε δεν μπορούν να εξατμιστούν και να οδηγήσουν σε εκπομπές συστατικών στο περιβάλλον. Έτσι, θεωρούνται ιδανικοί διαλύτες. Έχουν πολύ χαμηλή αστάθεια και μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών υγρής κατάστασης, είναι χημικά και φυσικά σταθερά, ανακυκλώσιμα και επαναχρησιμοποιήσιμα [19].

#### 2.3.2.1 Ιδιότητες

Η δομή τους εμφανίζει την ιδιαιτερότητα να περιλαμβάνει ένα μεγάλο οργανικό κατιόν και ένα συνήθως μικρό ανόργανο ανιόν, ενώ σε πιο σπάνιες περιπτώσεις το μικρό ανιόν είναι επίσης οργανικό. Έτσι, η τελική δομή που προκύπτει είναι μη κρυσταλλική αφού δεν υπάρχει δυνατότητα συμμετρικής διάταξης, οπότε σε αντίθεση με τα συνηθισμένα άλατα που είναι στερεά, είναι υγρά ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα περισσότερα κοινά κατιόντα είναι βασισμένα στα παράγωγα ιμιδαζολίου (imidazolium), πυριδινίου (pyridinium), πυρρολιδινίου (pyrrolidinium), αμμωνίου (ammonium) και φωσφονίου (phosphonium). Τα ανιόντα αποτελούνται είτε από πολυπυρηνικά ιόντα, όπως  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ , είτε μονοπυρηνικά ιόντα, όπως  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{ZnCl}_3^-$ ,  $\text{CuCl}_2^-$ , τα οποία οδηγούν σε ουδέτερα στοιχειομετρικά ιοντικά υγρά.

Οι περιοχές θερμοκρασιών υγρής κατάστασης που εκτίθενται για τα ιοντικά υγρά είναι πολύ μεγαλύτερες από εκείνες που βρίσκονται στους κοινούς μοριακούς διαλύτες. Το χαμηλότερο όριο θερμοκρασίας στο οποίο τα ιοντικά υγρά βρίσκονται στην υγρή κατάσταση διαμορφώνεται από το σημείο τήξης ή το σημείο υαλώδους μετάπτωσης, ενώ η θερμοκρασία θερμικής αποσύνθεσης διαμορφώνει το αντίστοιχο ανώτερο όριο

θερμοκρασίας, δεδομένου ότι τα ιοντικά υγρά είναι αμετάβλητα. Το φορτίο, το μέγεθος και η κατανομή του φορτίου στα αντίστοιχα ιόντα είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο τήξης των ιοντικών υγρών. Η κυρίαρχη δύναμη για το σχηματισμό στερεής κατάστασης είναι η έλξη Coulomb μεταξύ των ιόντων, οπότε καθώς αυξάνεται το μέγεθος των ιόντων, το σημείο τήξης ελαττώνεται. Το σχήμα των ιόντων είναι επίσης σημαντικό. Η αύξηση της συμμετρίας στα ιόντα αυξάνει τα σημεία τήξης, καθώς επιτρέπει αποδοτικότερο δεσμό ιόντος-ιόντος στην στερεά κατάσταση. Η συμμετρία του κατιόντος καθορίζεται συνήθως από το μήκος αλυσίδων των αλκυλομάδων.

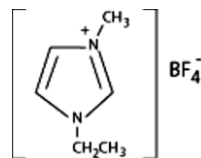


**Σχήμα 2.5:** Εξάρτηση σημείου τήξεως ανάλογα με το μέγεθος της αλκυλικής αλυσίδας στα 1-άλκυλ-3-μεθυλιμιδαζολικά άλατα

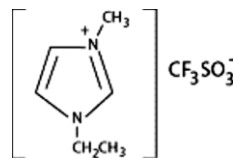
Τα ιοντικά υγρά είναι πιο ιξώδη από τους συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες. Τα ιξώδη των ιοντικών υγρών σε θερμοκρασία δωματίου κυμαίνονται από 10 cP ως 500 cP. Ο τύπος του κατιόντος έχει μικρή επίδραση στο ιξώδες, ενώ ο τύπος του ανιόντος έχει μεγαλύτερη επιρροή. Το μέγεθος του ανιόντος δεν επηρεάζει το ιξώδες. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην επίδραση άλλων ιδιοτήτων, όπως η δυνατότητα σχηματισμού αδύναμων δεσμών υδρογόνου με το κατιόν. Οι πυκνότητες των ιοντικών υγρών ποικίλλουν μεταξύ 1,1 g/cm<sup>3</sup> και 2.4 g/cm<sup>3</sup>. Όσο υψηλότερη η μοριακή μάζα του ανιόντος, τόσο υψηλότερη είναι η πυκνότητα του. Προσθέτοντας CH<sub>2</sub>- ομάδες στην αλκυλική αλυσίδα του κατιόντος μειώνεται η πυκνότητα, δεδομένου ότι μόριο με ομάδες -CH<sub>2</sub> έχει λιγότερο πυκνή διάταξη από έναν αρωματικό δακτύλιο.

Τα ιοντικά υγρά, ως ιοντικές ενώσεις, θεωρούνται πολικοί διαλύτες, ο βαθμός όμως της πολικότητας μπορεί να σχεδιαστεί σε μεγάλο βαθμό, με την κατάλληλη επιλογή των ιόντων. Η δυνατότητα ανάμιξης με το νερό μπορεί να ποικίλει από την πλήρη

δυνατότητα ανάμιξης για να καταλήξει σχεδόν τελείως αδιάλυτο με την αλλαγή του ανιόντος, όπως φαίνεται στο ακόλουθο παράδειγμα:



**Σχήμα 2.6:** Πλήρως διαλυτό στο νερό



**Σχήμα 2.7:** Πλήρως αδιάλυτο στο νερό

Οι αμοιβαίες διαλυτότητες των ιοντικών υγρών και των οργανικών διαλυτών εξαρτώνται από τη δυνατότητα των ιοντικών υγρών να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου ή άλλες πιθανές αλληλεπιδράσεις με τους διαλύτες. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται από την ικανότητα δοτικών δεσμών υδρογόνου από το κατιόν στις πολικές ή διπολικές ενώσεις, αποδοχή του δεσμού υδρογόνου από το ανιόν και π-π αλληλεπιδράσεις, οι οποίες ενισχύουν την αρωματική διαλυτότητα.

Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες είναι αποτέλεσμα της σύστασης των ιοντικών υγρών, που αποτελούνται εξ ολοκλήρου από ιόντα. Τα ιοντικά υγρά έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και ευρέα ηλεκτροχημικά δυναμικά παράθυρα (η σειρά των τάσεων πέρα από την οποία ο διαλύτης είναι ηλεκτροχημικά αδρανής, επιτρέποντας έτσι την ελεύθερη και ασφαλή πραγματοποίηση ηλεκτροχημικών αντιδράσεων εντός των ορίων της). Το πλάτος των ηλεκτροχημικών παραθύρων των ιοντικών υγρών καθορίζεται από τους τύπους των ανιόντων και κατιόντων και μπορεί να είναι πάνω από 4.5 V, ως προς 1.2 V που ισχύει για τους υδατικούς ηλεκτρολύτες. Η αγωγιμότητα των ιοντικών υγρών ποικίλλει μεταξύ 0,5 και 25 mS/cm. Η αγωγιμότητα φαίνεται να εξαρτάται λιγότερο από το μέγεθος και τον τύπο κατιόντος. Αυξάνοντας το μέγεθος των κατιόντων προκαλείται μικρότερη αγωγιμότητα, που οφείλεται πιθανότατα στη χαμηλότερη κινητικότητα των μεγαλύτερων κατιόντων [20].

Τα ιοντικά βασικά αποτελούνται από οργανικά ιόντα, τα οποία μπορούν να υποστούν αμέτρητες δομικές παραλλαγές, λόγω της ευκολίας παρασκευής μιας ευρείας ποικιλίας από τα συστατικά τους. Συνεπώς, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα είδη αλάτων για να σχεδιαστεί ένα ιοντικό υγρό, το οποίο θα έχει συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες για δεδομένες εφαρμογές. Τα είδη των αλάτων που χρησιμοποιούνται συχνότερα είναι τα ιμιδαζολικά, πυρρολιδινικά και αμμωνιακά ως κατιόντα και τα δις (τριφθορομεθανοσουλφονυλ)ιμίδιο, δις (φθοροσουλφονυλ)ιμίδιο και εξαφθοροφωσφορικό (bis(trifluoromethanesulphonyl)imide, bis(fluorosulphonyl)imide και hexafluorophosphate) ως ανιόντα.

Το ιοντικό υγρό triethylammonium nitrate ήταν το πρώτο που ταυτοποιήθηκε, πρίν από περισσότερο από 100 χρόνια. Στα 1930, μια εφαρμογή πατέντα περιέγραφε την διάλυση της κυτταρίνης χρησιμοποιώντας ένα υγρό πυριδινικό άλας. Στην συνέχεια, η ανάγκη για ένα ανθεκτικό μέσο για την επανεπεξεργασία πυρηνικών καυσίμων έδωσε την ώθηση για μελέτη των χλωροαργιλίων, τα οποία είναι άλατα με χαμηλό σημείο τήξης. Μεταξύ των κατιόντων με θετικό άζωτο, αυτά που προέρχονται από τον δακτύλιο ιμιδαζόλης αποδείχθηκε ότι είναι η καλύτερη επιλογή από την άποψη του σημείου τήξης και της ηλεκτροχημικής σταθερότητας [21].

Παράλληλα, η ανάγκη για νέα ανιόντα για ηλεκτρολύτες οργανικών πολυμερών με βάση το πολυαιθυλενοξειδίο οδήγησε στην έννοια ενός ανιόντος-πλαστικοποιητή, το οποίο είναι ένα ανιόν που έχει μη εντοπισμένο φορτίο και πολλαπλές διαμορφώσεις που διαφέρουν μόνο οριακά στην ενέργεια. Το αρχέτυπο τέτοιων ανιόντων είναι το ιόν bis(trifluoromethylsulphonyl) amide ( $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-N-SO}_2\text{CF}_3$ ), γνωστό ως  $\text{NTf}_2$ , όπου οι ομάδες  $\text{CF}_3\text{SO}_2$ , οι οποίες έχουν πολύ αυξημένη τάση έλξης ηλεκτρονίων (electron-withdrawing), είναι συζευγμένες και συνδέονται με ελαστικούς δεσμούς S-N-S. Όταν συνδυαστούν με ένα κατιόν ιμιδαζολίου, όπως είναι το αίθυλο-μέθυλο-ιμιδαζόλιο (ethylmethylimidazolium), το ανιόν αυτό παράγει ένα ιοντικό υγρό (σημείο τήξης:  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ) το οποίο χαρακτηρίζεται από ιοντική αγωγιμότητα συγκρίσιμη με αυτή του βέλτιστου ηλεκτρολύτη οργανικού διαλύτη, ενώ χαρακτηρίζεται από αμελητέα τάση ατμών και δεν παρουσιάζει αποδόμηση έως και τους  $\sim 300\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$  [22]. Επιπλέον, δεν είναι αναμίξιμο με το νερό ( $\sim 1,000\text{ p.p.m.}$  σε ισορροπία με υγρό  $\text{H}_2\text{O}$ ), και επομένως καταρρίπτει την συμβατική φιλοσοφία ότι η πολικότητα είναι συνώνυμη με την υδροφιλικότητα. Από εκείνο το σημείο και έπειτα, τα ιοντικά υγρά εξελίχθηκαν ραγδαία, με επανεξέταση των ιόντων, όπως για παράδειγμα αυτά του τεταρτοταγούς αμμωνίου, τα οποία συνηθιζόταν να αποφεύγονται από τους οργανικούς χημικούς, καθότι το ασυμμετρικό τους σχήμα δυσχέραινε τον εύκολο καθαρισμό τους μέσω ανακρυστάλλωσης.

Τα μοναδικά χαρακτηριστικά τους είναι αυτά που καθιστούν τα ιοντικά υγρά ως υλικά «κλειδιά» για την ανάπτυξη ενός εύρους νέων τεχνολογιών. Η έλευση των ILs έχει καταστήσει βιώσιμες διαδικασίες που αποτυγχάνουν, ή είναι ακόμα και αδύνατες, με τους συμβατικούς διαλύτες. Μέταλλα ή ημιαγωγοί που είναι ευαίσθητοι σε νερό και που προηγουμένως δεν μπορούσαν να εναποτεθούν από συμβατικά λουτρά νερού μπορούν τώρα, με τη στροφή προς τα ιοντικά υγρά, να ηλεκτροαποτεθούν απευθείας πάνω σε υποστρώματα. Ενεργειακές διατάξεις, όπως τα DSSCs ημι-στερεάς ή στερεάς κατάστασης, οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών, οι μπαταρίες λιθίου και οι υπερπυκνωτές, οι οποίες βρίσκονται στο επίκεντρο των

επιστημονικών ερευνών προκειμένου να αντιμετωπίσουν την πρόκληση του ολοένα αυξανόμενου κόστους της ενέργειας, καθώς και του φαινομένου του θερμοκηπίου, μπορούν να ευνοηθούν ιδιαίτερος από μια μεταστροφή προς ηλεκτρολύτες με βάση τα ιοντικά υγρά, οι οποίοι θα είναι μη πτητικοί, μη εύφλεκτοι και μη τοξικοί.

### 2.3.2.2 Τα ιοντικά υγρά ως ηλεκτρολύτες σε DSSCs

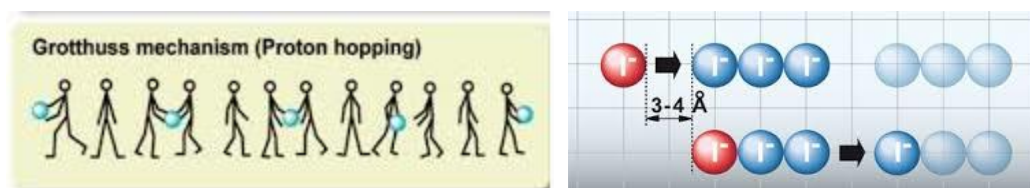
Οι ιδιότητες των ιοντικών αλάτων διευρύνουν την εφαρμογή τους και στις ηλιακές κυψελίδες [23,24]. Με τη χρήση τους αίρεται το μειονέκτημα της κρυστάλλωσης που μπορούν να υποστούν τα ανόργανα άλατα του ιωδίου, εξασφαλίζεται, δε, χημική σταθερότητα και υψηλή αγωγιμότητα. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα ως πηγή ιόντων ιωδίου και ως διαλύτης. Παράλληλα παρουσιάζουν σπουδαίες ιδιότητες: έχουν ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο, δεν είναι πτητικά, δεν είναι εύφλεκτα και εμφανίζουν εξαιρετική θερμική σταθερότητα [25]. Ωστόσο, οι αποδόσεις των κυψελίδων με τηγμένα άλατα, παραμένουν χαμηλότερες των αντίστοιχων με συμβατικούς οργανικούς διαλύτες. Αυτό αποδίδεται κατά ένα ποσοστό στο μεγάλο ιξώδες. Σύμφωνα με την εξίσωση Stokes- Einstein, ο συντελεστής διάχυσης  $D$  συνδέεται με το κινηματικό ιξώδες  $\eta$  και την υδροδυναμική ακτίνα  $r$  (ακτίνα του επιδιαλυτωμένου ιόντος) ως εξής:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

Ένα από τα ιοντικά υγρά με το μικρότερο ιξώδες, το τετρακυανοβορικό άλας του 1-αιθυλο-3-μεθυλο ιμιδαζολίου (1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate, EMImTCB) έχει ιξώδες  $\eta=22\text{cp}$  στους  $20^\circ\text{C}$ , 10 φορές υψηλότερο από ηλεκτρολύτη με διαλύτη μεθοξυπροπιονιτρίλιο (MPN). Σύμφωνα με την εξίσωση, ο συντελεστής διάχυσης υποδεκαπλασιάζεται, καθιστώντας το σύστημα των ιοντικών υγρών αποδοτικό σε χαμηλότερη ένταση ακτινοβολίας ή σε λεπτές ηλιακές κυψελίδες. Ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες, ο συντελεστής διάχυσης εξακολουθεί να αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για θεαματικές αποδόσεις, στα συστήματα με ιοντικά υγρά.

Αποδεικνύεται ότι το μέγιστο ιξώδες του ηλεκτρολύτη πρέπει να είναι  $\eta=5\text{cp}$  κατά τη λειτουργία της κυψελίδας ( $T \geq 40^\circ\text{C}$ ) σε συνθήκες ενός ήλιου και συγκέντρωση τριωδίου 0,2M. Για χαμηλότερες συγκεντρώσεις τριωδίου, οι οποίες είναι μάλιστα θεμιτές επειδή εξασφαλίζουν υψηλότερη φωτοτάση, το ιξώδες  $\eta$ , θα πρέπει να είναι ακόμα χαμηλότερο [26]. Πάντως, οι υψηλές αποδόσεις κάποιων ηλεκτρολυτών με ιοντικά υγρά αποδίδονται στο μηχανισμό Grotthus, που αυξάνει τον αποτελεσματικό συντελεστή διάχυσης των ιόντων τριωδίου στο τήγμα.

Σύμφωνα με αυτόν το μηχανισμό το ιόν “πηδά” από το ένα μόριο που βρίσκεται σε ένα άλλο μόριο και ούτω καθ’ εξής. Θεωρεί πως τα μόρια του ηλεκτρολύτη είναι πολικά με θετικά και αρνητικά φορτισμένα άκρα. Ένα εφαρμοζόμενο πεδίο τα ευθυγραμμίζει σε μια αλυσίδα και στη συνέχεια λόγω του πεδίου τα πρωτόνια στο τέλος της αλυσίδας αναγκάζονται να χωριστούν από τα μόρια τους. Για να συνεχιστεί η αγωγιμότητα τα μόρια πρέπει να περιστραφούν κατά τέτοιο τρόπο ώστε να επανασχηματίσουν την αρχική προσανατολισμένη αλυσίδα. Για την περίπτωση που το μόριο είναι το νερό, όταν ένα πρωτόνιο φτάνει σε αυτό, με τη στιγμιαία δημιουργία ενός υδροξωνίου  $H_3O^+$  ένα άλλο πρωτόνιο από το ίδιο το  $H_3O^+$  αποσπάται και πηγαίνει στην επόμενη κενή θέση. Με αυτόν τον τρόπο δεν υπάρχει ανάγκη το ογκώδες  $H_3O^+$  να κινηθεί. Στη θέση του το μικρό πρωτόνιο μεταφέρεται μέσα στο διάλυμα, μετατρέποντας όλα τα μόρια  $H_2O$  στιγμιαία σε  $H_3O^+$  και δίνοντας την εντύπωση πως το ίδιο το  $H_3O^+$  μετακινείται. Η μεταφορά πρωτονίου σταματά εκτός αν τα μοριακά δίπολα είναι ελεύθερα να περιστραφούν σε μια νέα θέση δεσμού όπου μπορούν να αντικαταστήσουν ένα πρωτόνιο. Οι σχετιζόμενοι λόγοι για αυτόν το μηχανισμό είναι αυτός της μεταφοράς πρωτονίου  $\Gamma_{trans}$  και αυτός της αναδιοργάνωσης του περιβάλλοντος του  $\Gamma_{reo}$ .



**Εικόνα 2.1 :** Μηχανισμός Grotthuss

Αξιοσημείωτη είναι επίσης η διαπίστωση ότι οι ηλιακές κυψελίδες με ιοντικά υγρά παρουσιάζουν υψηλό παράγοντα πλήρωσης  $\eta$ , ο οποίος συνήθως μειώνεται κατά την προσθήκη συμβατικών οργανικών διαλυτών. Αυτή η απροσδόκητη συμπεριφορά ενδεχομένως οφείλεται στην αποτελεσματική παγίδευση των φορτίων μέσα στο μεσοπορώδες υμένιο. Η υψηλή πυκνότητα ιόντων μέσα στη μάζα των τηγμένων αλάτων φαίνεται να υποβοηθά τον διαχωρισμό των φορτίων. Αναφορικά με τη στεγανοποίηση της κυψελίδας, τα ιοντικά υγρά προσφέρουν μεν το πλεονέκτημα της χαμηλής πτητικότητας, ωστόσο δεν διαφοροποιούνται από τους υγρούς ηλεκτρολύτες ως προς ενδεχόμενες διαρροές, αν ο σχεδιασμός και το σφράγισμα δεν είναι προσεγμένα. Πρόκειται, όμως, για αρκετά υδρόφοβα υλικά που ελαχιστοποιούν το ποσοστό προσλαμβάνουσας υγρασίας η οποία αποβαίνει καταστροφική για την κυψελίδα.

Στον τομέα της τοξικότητας, τα ιοντικά υγρά χαρακτηρίζονται από πολλούς λιγότερο επιβλαβή, σε σύγκριση με τους οργανικούς διαλύτες. Αυτό εξασφαλίζεται από την χαμηλή πτητικότητά τους που προστατεύει εκ των πραγμάτων την ατμόσφαιρα από πιθανή επιβάρυνση. Επιπρόσθετα, η μη αναμιξιμότητά τους με το νερό και η μηδενική υδρόλυσή τους ελαχιστοποιούν τον κίνδυνο συσσώρευσής τους σε υδάτινο οικοσύστημα.

Εκτενής μελέτη ηλεκτρολυτών με βάση ιοντικά υγρά θα ακολουθήσει στα επόμενα κεφάλαια.

### **2.3.3 Στερεοποιημένοι ηλεκτρολύτες (Quasi-solid state)**

Παρά τα πολλαπλά πλεονεκτήματα της χρήσης ιοντικών υγρών ως εναλλακτικοί διαλύτες για ηλεκτρολύτες σε ηλιακές κυψελίδες, και παρά την αυξημένη σταθερότητα που παρουσιάζουν, η υγρή κατάσταση των ηλεκτρολυτών θέτει ερωτηματικά και αποτελεί εμπόδιο στην ευρεία εμπορευματοποίησή τους. Για τον λόγο αυτό έχουν γίνει προσπάθειες στερεοποίησης των υγρών ηλεκτρολυτών με διάφορα μέσα, με πιο συνήθη τα οργανικά πολυμερή, τα βιοπολυμερή και τα νανοσωματίδια ημιαγωγών. Εκτενής μελέτη και αναφορά στους τρόπους και τα μέσα στερεοποίησης γίνεται σε επόμενο κεφάλαιο.

### **2.3.4 Μεταφορείς οπών (Hole Transport Materials-HTMs)**

Πρόκειται για μια πολλά υποσχόμενη προοπτική που βασίζεται στη χρήση ημιαγωγών p-τύπου οι οποίοι δέχονται την οπή που αφήνει πίσω του το ηλεκτρόνιο που εγχύεται από την οξειδωμένη χρωστική στον ημιαγωγό. Αυτά τα υλικά μπορεί να είναι κρυσταλλικά ανόργανα άλατα όπως  $\text{CuI}$  και  $\text{CuSCN}$ , ή οργανικά μοριακά στερεά και πολυμερή, όπως αυτά που βασίζονται σε παράγωγα φαινυλαμίνης [27,28], διαμινών [29] και καρβαζόλης [30]. Η αρχή λειτουργίας της κυψελίδας με μεταφορείς οπών αντί του κλασσικού οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη είναι ανάλογη με την αντίστοιχη υγρού ή πολυμερικού ηλεκτρολύτη. Μετά την διέγερση και την έγχυση του ηλεκτρονίου, η χρωστική αποδιεγείρεται από τον μεταφορέα οπών: ηλεκτρόνια από τα υψηλής ενέργειας συμπληρωμένα τροχιακά (HOMO) του HTM επαναφέρουν στη θεμελιώδη κατάσταση τα μόρια χρωστικής, λειτουργώντας ανάλογα με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη. Η οξειδωμένη δομή του HTM ανάγεται στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Οι ακόλουθες εξισώσεις περιγράφουν τις σημαντικότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα:



- $S \rightarrow S^+ + e^- \quad (\text{TiO}_2)$
- $S^+ + \text{HTM} \rightarrow S + \text{HTM}^+$
- $\text{HTM}^+ + e^- \quad (\text{Al or Au}) \rightarrow \text{HTM}$
- $S^+ + e^- \quad (\text{TiO}_2) \rightarrow S$
- $e^- \quad (\text{TiO}_2) + \text{HTM}^+ \rightarrow \text{HTM}$

Τα αγώγιμα υλικά πρέπει να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις για να λειτουργούν ως HTM:

- Ένα προαπαιτούμενο είναι η διαβροχή. Πρέπει να διεισδύουν στους πόρους των νανοσωματιδίων και να έχουν καλή επαφή με την προσροφημένη χρωστική. Συνεπώς, η μοριακή μάζα του πολυμερούς παίζει πρωτεύοντα ρόλο στην πλήρωση των πόρων.
- Δεν πρέπει να απορροφούν στο μήκος κύματος της χρωστικής
- Να μην προκαλούν εκρόφιση ή αποσύνθεση της χρωστικής
- Το άνω άκρο της ζώνης σθένους του αγώγιμου πολυμερούς πρέπει να είναι υψηλότερα από την στάθμη της θεμελιώδους κατάστασης της χρωστικής. Η κινητικότητα της οπής οφείλει να είναι επαρκής ώστε να εμποδίζει την επανασύνδεση φορτίων.

Τα συνήθη μειονεκτήματα των HTM είναι η χαμηλή αγωγιμότητα και η επανασύνδεση φορτίων στη διεπιφάνεια του ημιαγωγού και του μεταφορέα οπών.

## 2.4 Ευαισθητοποιητής

Οι ημιαγωγοί όπως το  $\text{TiO}_2$  και το  $\text{ZnO}$  απορροφούν μόνο ένα μικρό μέρος των φωτονίων, κυρίως στην περιοχή του υπεριώδους. Ο εμποτισμός σε κάποια χρωστική ουσία, δηλαδή σε ένα ευαισθητοποιητή, είναι ο τρόπος να αποκτηθούν οι απαιτούμενες ιδιότητες, όπως είναι το ευρύ πλάτος απορρόφησης, η γρήγορη έγχυση ηλεκτρονίων και η σταθερότητα. Γενικοί κανόνες παρασκευής μιας αποτελεσματικής χρωστικής και κατ'επέκταση ενός αποτελεσματικού DSSC, είναι οι εξής [31]:

1. Το φάσμα απορρόφησης μιας χρωστικής θα πρέπει να καλύπτει όλο το ορατό και ένα μέρος του εγγύς υπεριώδους. Επιπλέον, ο μοριακός συντελεστής εξασθένισης (molar extinction coefficient) πρέπει να είναι κατά το δυνατόν υψηλότερος ώστε να επιτρέπει την αποδοτική συγκομιδή του φωτός με λεπτότερα στρώματα ημιαγωγού (panchromatic absorption).
2. Για αποδοτική έγχυση ηλεκτρονίων στην άνοδο, τα χαμηλότερα κενά μοριακά τροχιακά (LUMO) θα πρέπει να είναι τοποθετημένα κοντά στην ομάδα πρόσδεσης (anchoring group) -το οποίο είναι συνήθως κάποιο καρβοξυλικό ή φωσφορικό οξύ- και



πάνω από την περιοχή ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού που αποτελεί το ηλεκτρόδιο. Έτσι επιτυγχάνεται σταθερότητα, ελάχιστη εκρόφηση και αυξάνεται η ισχύς της ηλεκτρονικής σύζευξης μεταξύ των μοριακών τροχιακών της χρωστικής

και των επιπέδων του ημιαγωγού, κάνοντας ταχύτερο και αποδοτικότερο το ρυθμό έγχυσης

3. Τα υψηλότερα κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (HOMO) θα πρέπει να βρίσκονται κάτω από την ενεργειακή στάθμη του οξειδοαναγωγικού διαμεσολαβητή, ούτως ώστε να υπάρξει αποτελεσματική αναγέννηση της οξειδωμένης χρωστικής.

4. Για να ελαχιστοποιηθεί η επανασύνδεση των φορέων μεταξύ των ηλεκτρονίων έγχυσης και της οξειδωμένης χρωστικής, το εναπομένον θετικό φορτίο μετά την ηλεκτρονιακή έγχυση θα πρέπει να περιοριστεί στην περιοχή του δότη, μακριά από την επιφάνεια του ημιαγωγού.

5. Η περιφέρεια της χρωστικής θα πρέπει να είναι υδροφοβική ώστε να ελαχιστοποιείται η άμεση επαφή μεταξύ ηλεκτρολύτη και ανόδου και έτσι να περιορίζεται η εκρόφηση της χρωστικής από την επιφάνεια του ημιαγωγού. Ως αποτέλεσμα επιτυγχάνεται η μακροχρόνια σταθερότητα της κυψελίδας.

6. Θα πρέπει να περιέχει κατάλληλες λειτουργικές ομάδες (καρβοξυλικός δεσμός, φωσφονικός δεσμός, σιλανικός δεσμός) για χημική προσρόφηση στην επιφάνεια του ημιαγωγού

Ο σχεδιασμός των μοριακών ευαισθητοποιητών επιβάλλει την επιλογή κατάλληλων αντισταθμιστικών ιόντων και τον έλεγχο του βαθμού πρωτονίωσης των συμπλόκων, παράγοντες που σχετίζονται με τη διαλυτότητα των χρωστικών σε οργανικούς διαλύτες αλλά και την ανάπτυξη υψηλών τιμών τάσης ανοικτού κυκλώματος από την κυψελίδα.

#### **2.4.1 Κατηγορίες ευαισθητοποιητών**

Οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται ως ευαισθητοποιητές χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, στις οργανικές και τις ανόργανες, ανάλογα με τη δομή τους. Οι ανόργανες χρωστικές περιέχουν σύμπλοκα μετάλλων, όπως για παράδειγμα σύμπλοκα πολυπυριλιδίων ρουθηνίου και οσμίου, μεταλλική πορφυρίνη, και ανόργανες κβαντικές τελείες. Οι οργανικές χρωστικές μπορούν να είναι είτε φυσικές, είτε συνθετικές [32].



**Σχήμα 2.8 :** Κατηγορίες χρωστικών ουσιών

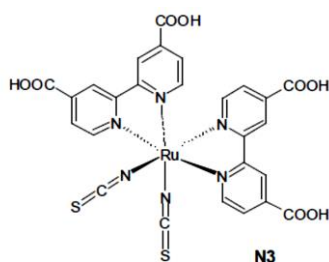
#### **2.4.1.1 Μεταλλο-οργανικές χρωστικές / σύμπλοκα μετάλλων**

Συγκριτικά με τις οργανικές χρωστικές οι ανόργανες παρουσιάζουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα. Ανάμεσα σ' αυτές ξεχωριστό ρόλο κατέχουν τα σύμπλοκα του ρουθηνίου, λόγω της υψηλής τους σταθερότητας, των αξιοσημείωτων οξειδοαναγωγικών τους χαρακτηριστικών και της απόκρισής τους στην περιοχή του ορατού φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [32].

Οι χρωστικές πολυπυριλιδίων του ρουθηνίου διακρίνονται σε χρωστικές καρβοξυλίων (carboxylate polypyridyl ruthenium dyes), φωσφονίων (phosphonate polypyridyl ruthenium dyes) και πολυπυρηνικές (polynuclear bipyridyl ruthenium dyes). Η διαφορά μεταξύ των δύο πρώτων τύπων έγκειται στις ομάδες πρόσδεσης, ενώ οι πρώτες δύο διαφέρουν από την τρίτη στον αριθμό των μεταλλικών κέντρων. Τα σύμπλοκα ρουθηνίου σχηματίζονται από την αλληλεπίδραση του πολυπυριλιδικού υποκαταστάτη (ligand) με το τριχλωριδικό ρουθίνιο. Τα πιο συνηθισμένα σύμπλοκα ρουθηνίου που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι χρωστικές με εμπορικές κωδικές ονομασίες N3, N719, N749 και Z907.

##### ***α. Χρωστική N3 ή $cis-[Ru(H2-dcbpy)2(NCS)2]$***

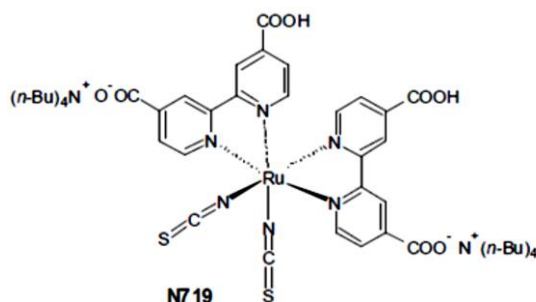
Η χρωστική N3 αποτελείται από δύο διπυριδίνες (bipyridine) και δύο θειοκυανικούς (NCS) υποκαταστάτες. Απορροφά ακτινοβολία έως 800nm λόγω της χαλαρής σύνδεσης των ομάδων NCS. Ωστόσο, παρόλο που η χρωστική αυτή δίνει μεγάλο ρεύμα βραχυκύκλωσης, έχει περιορισμένη τάση ανοικτού κυκλώματος [32]. Με αποδόσεις της τάξεως του 10 %, αποτελεί ακόμα και σήμερα την πλέον χρησιμοποιούμενη χρωστική σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες. Αποτελεί ιδανικό πρότυπο σύγκρισης σε πολλές μελέτες και θεωρείται η καλύτερη χρωστική για να μελετηθούν οι συνθήκες παρασκευής υμενίων [33].



**Σχήμα 2.9:** Το μόριο της χρωστικής N3 .

### **β. Χρωστική N719 ή $(Bu_4N)_2[Ru(dcbpyH)_2-(NCS)_2]$**

Η χρωστική N719 έχει την ίδια δομή με την N3 με τη διαφορά ότι έχει κατιόντα τετρα-βουτυλ-αμμωνίου ( $TBA^+$  tetrabutylammonium) αντί για  $H^+$  στις δύο καρβοξυλικές ομάδες. Η διαφορά στην τάση ανοικτού κυκλώματος αιτιολογείται από τη διαφορά συγκέντρωσης πρωτονίων στην επιφάνεια.



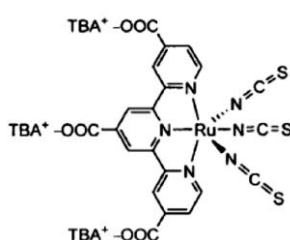
**Σχήμα 2.10 :** Το μόριο της χρωστικής N719

### **γ. Χρωστική N749 ή Black Dye ή $[Ru(tcterpy)(NCS)_3]$**

Από το 1993, οπότε δημοσιεύτηκαν οι φωτοβολταϊκές ιδιότητες της N3, τεράστιες προσπάθειες κατεβλήθησαν προς τη σύνθεση νέων ευαισθητοποιητών που να προσεγγίζουν την απόδοσή της ή ακόμα και να την ξεπερνούν. Πάνω από 1000 καινούργια μόρια παρασκευάστηκαν και μόνο ένα εξ' αυτών παρουσίασε καλύτερες φασματοσκοπικές ιδιότητες - απορρόφηση δηλαδή μέχρι την περιοχή του εγγύς υπερύθρου, η χρωστική που έγινε γνωστή με την ονομασία black dye [34].

Η χρωστική N749 έχει τη μέγιστη απορρόφηση στα 860nm και με συμπεριφορά παρόμοια με αυτή των N3 και N719. Ωστόσο ο συντελεστής απορρόφησης είναι χαμηλότερος. Αυτό αντιμετωπίζεται με τη χρήση ηλεκτροδίου μεγαλύτερου πάχους,

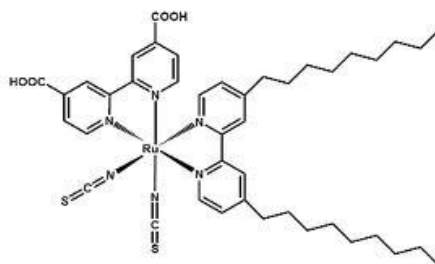
έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη προσρόφηση μορίων χρωστικής. Η αύξηση του πάχους όμως από την άλλη έχει ως μειονέκτημα τη μείωση του φωτορεύματος και της τάσης ανοικτού κυκλώματος. Παρά τη μεγάλη απόδοση της μαύρης χρωστικής, η μοριακή της δομή δε χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλο βαθμό ως πρότυπο για τη σύνθεση νέων ευαισθητοποιητών. Εν μέρει γιατί μπορεί να σχηματίζει -με το χρόνο- εσωτερικούς δεσμούς υδρογόνου με αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση των μορίων της χρωστικής και κατά συνέπεια την καταστολή των φωτοηλεκτροχημικών της ιδιοτήτων, αλλά και γιατί δεν επέδειξε ανάλογη θερμική σταθερότητα με αυτή που παρουσίασε η χρωστική N3 [35].



**Σχήμα 2.11** : Το μόριο της χρωστικής N749 (black dye).

#### **δ. Χρωστική Z907**

Η χρωστική Z907 έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά από τις άλλες. Οι χρωστικές N3 και N719 δεν έχουν μεγάλη σταθερότητα σε βάθος χρόνου και κατά ένα μέρος αυτό οφείλεται στα μόρια νερού που διεισδύουν στον ηλεκτρολύτη και αποκολλούν τα μόρια της χρωστικής από τον ημιαγωγό. Η Z907 έχει το πλεονέκτημα μιας αλκαλικής υδροφοβικής αλυσίδας συνδεδεμένης με τον υποκαταστάτη, η οποία δεν επιτρέπει στα μόρια του νερού να έρθουν σε επαφή με τους δεσμούς χρωστικής-ημιαγωγού. Κατόπιν ελέγχων αποδείχθηκε ότι οι κυψελίδες που έχουν ευαισθητοποιηθεί με Z907 παρουσιάζουν σταθερή λειτουργία για 1000 ώρες υπό φωτισμό [32].



**Σχήμα 2.12** : Το μόριο της χρωστικής Z-907 .

Στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε η χρήση της συγκεκριμένης χρωστικής για τις κυψελίδες ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών που παρασκευάστηκαν με ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών, καθώς είναι εκείνη με την οποία επιτεύχθηκε η μεγαλύτερη απόδοση.

### **ε. Σύμπλοκα μετάλλων**

Έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες για να αντικατασταθεί το ρουθίνιο από άλλα μέταλλα, όπως τα Os<sup>II</sup> [36], Pt<sup>II</sup> [37-40] , Re<sup>I</sup> [41] Cu<sup>I</sup> [42,43] και Fe<sup>II</sup> [44-46] . Τα σύμπλοκα οσμίου μελετήθηκαν και βρέθηκαν με απόδοση μετατροπής προσπίπτουσας ακτινοβολίας (IPCE) μικρότερη κατά 50% εν συγκρίσει με την απόδοση των συμπλόκων ρουθηνίου (black dye).

#### **2.4.1.2 Οργανικές χρωστικές**

Οι οργανικές χρωστικές, ως υποκατάστατα των συμπλόκων ρουθηνίου παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα:

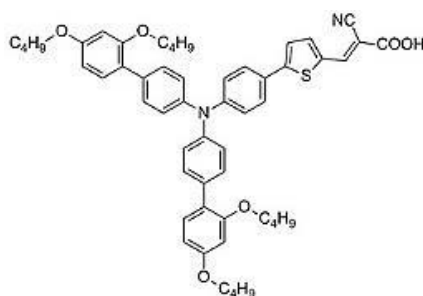
1. Η μοριακή κατασκευή των οργανικών χρωστικών ποικίλει, με αποτέλεσμα οι χρωστικές αυτές να μπορούν εύκολα να σχεδιαστούν και να παρασκευαστούν.
2. Λαμβάνοντας υπόψη το κόστος και τα περιβαλλοντικά ζητήματα, οι οργανικές χρωστικές υπερτερούν αυτών που χρησιμοποιούν σύμπλοκα μετάλλων.
3. Οι μοριακοί συντελεστές εξασθένισης των οργανικών χρωστικών είναι συνήθως υψηλότεροι από αυτούς των συμπλόκων ρουθηνίου, καθιστώντας τες κατάλληλες για την παρασκευή κυψελίδων στερεού ηλεκτρολύτη (solid-state).
4. Οι οργανικές χρωστικές παρουσιάζουν υψηλότερες αποδόσεις από τα σύμπλοκα ρουθηνίου σε κυψελίδες p-τύπου.

Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για να αλλάξουν τα διάφορα μέρη των οργανικών χρωστικών , έτσι ώστε να βελτιωθεί η απόδοση των κυψελίδων. Μέχρι σήμερα, εκατοντάδες n-τύπου οργανικές χρωστικές, συμπεριλαμβανομένων των κουμαρινών (coumarin dyes) ,ινδολινών (indoline dyes), τετραυδροκινολινών (tetrahydroquinoline dyes), τριαριλαμινών (triarylamine dyes), ετεροανθρακινών (heteroanthracene dyes), καρβαζολικών (carbazole dyes), διαλκυλανιλινών (dialkylaniline dyes), ημικυανινών (hemicyanine dyes), μεροκυανινών (merocyanine dyes), σκουαραϊνών (squaraine dyes), πυρηλινικών (perylene dyes), ανθρακοκινών (anthraquinone dyes), boradiazaindacene (BODIPY) dyes, θειοφενίου (oligothiophene dyes), πολυμερικών (polymeric dyes) και φυσικών χρωστικών, έχουν χρησιμοποιηθεί ως ευαισθητοποιητές σε ηλιακές κυψελίδες

και μάλιστα έχουν επιδείξει εντυπωσιακές αποδόσεις. Ευαισθητοποιητές για p-τύπου ημιαγωγούς, οι οποίοι προορίζονται για κυψελίδες tandem, έχουν επίσης μελετηθεί και αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια. Συνοπτικά τα βέλτιστα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην εικόνα 2.2.

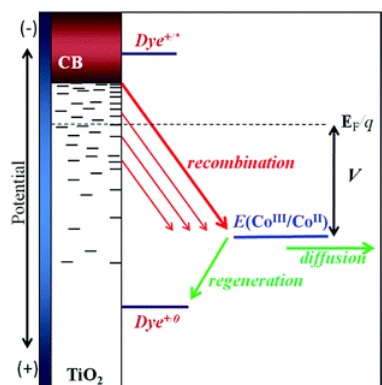
Το σημαντικότερο μειονέκτημα των οργανικών χρωστικών ήταν ανέκαθεν η φωτοχημική τους αστάθεια: καμία οργανική χρωστική από τον μεγάλο αριθμό που είχε μελετηθεί έως πρόσφατα δεν είχε ολοκληρώσει πάνω από  $10^4$  κύκλους. Και αυτό το εμπόδιο φαίνεται ωστόσο να καταρρίπτεται. Κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με τροποποιημένες κουμαρίνες κατόρθωσαν να διατηρήσουν τη σταθερότητά τους σε μακράς διάρκειας ελέγχους υπό συνεχή ηλιακή ακτινοβολία με πιστοποιημένο αριθμό κύκλων  $2,6 \times 10^7$  ανά μόριο [47,48]. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει τις προβλέψεις ότι αποδοτικές και σταθερές λειτουργίες κυψελίδες με βάση οργανικά μόρια μπορούν να βρουν πρακτική εφαρμογή στο μέλλον.

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε η οργανική χρωστική με την εμπορική ονομασία D35 σε σύζευξη με ηλεκτρολύτη με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ .



**Σχήμα 2.13.** Η μοριακή δομή της χρωστικής D35.

Ο λόγος που επιλέχθηκε η συγκεκριμένη οργανική χρωστική σε αυτή την περίπτωση είναι ο βέλτιστος συντονισμός του δυναμικού του ΟΑ ζεύγους με τα ενεργειακά επίπεδα HOMO-LUMO της χρωστικής. Ο παράγοντας αυτός παίζει καθοριστικό ρόλο τόσο στην αναγέννηση της χρωστικής από τον ηλεκτρολύτη, όσο και την αγωγή του ηλεκτρολύτη, και κατ'επέκταση στην συνολική λειτουργία της κυψελίδας. [49]



**Σχήμα 2.14** Ενεργειακό διάγραμμα για ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα ηλεκτρολύτη κοβαλτίου [50]

### 2.4.1.3 Κβαντικές τελείες - Περοβσκίτες

Οι ανόργανες κβαντικές τελείες ημιαγωγών (QDs) είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για χρήση ως ευαισθητοποιητής, λόγω του προσαρμοζόμενου ενεργειακού τους χάσματος το οποίο εξαρτάται από το σχήμα και το μέγεθος των κβαντικών τελειών, δύο παραμέτρους οι οποίες είναι επίσης ρυθμιζόμενες. Επιπλέον χαρακτηρίζονται από υψηλούς συντελεστές οπτικής απορρόφησης ( $\alpha \sim 100,000 \text{ cm}^{-1}$ ), μεγάλη διπολική ροπή και το χαρακτηριστικό της δημιουργίας πολλαπλών εξιτονίων [51]. Οι πιο ευρέως διαδεδομένοι ευαισθητοποιητές κβαντικών τελειών μπορούν γενικά να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις τύπους:

**α.** χαλκογενιδίων καδμίου (cadmium-chalcogenide QDs), που περιλαμβάνουν CdS (ενεργειακό χάσμα,  $E_g = \sim 2.25 \text{ eV}$ , κατώφλι οπτικής απορρόφησης, OAE =  $\sim 550 \text{ nm}$ ), CdSe ( $E_g = \sim 1.7 \text{ eV}$ , OAE =  $\sim 720 \text{ nm}$ ), CdTe ( $E_g = \sim 1.45 \text{ eV}$ , OAE =  $\sim 860 \text{ nm}$ ) και τα νανοκρυσταλλικά τους μίγματα [52-54]

**β.** χαλκογενιδίων μολύβδου (lead-chalcogenide QDs), που περιλαμβάνουν PbS ( $E_g = 0.9\text{--}1.1 \text{ eV}$ , OAE =  $\sim 1300 \text{ nm}$ ), PbSe ( $E_g = 0.7\text{--}1.7 \text{ eV}$ , OAE =  $\sim 1500 \text{ nm}$ ) [55-57]

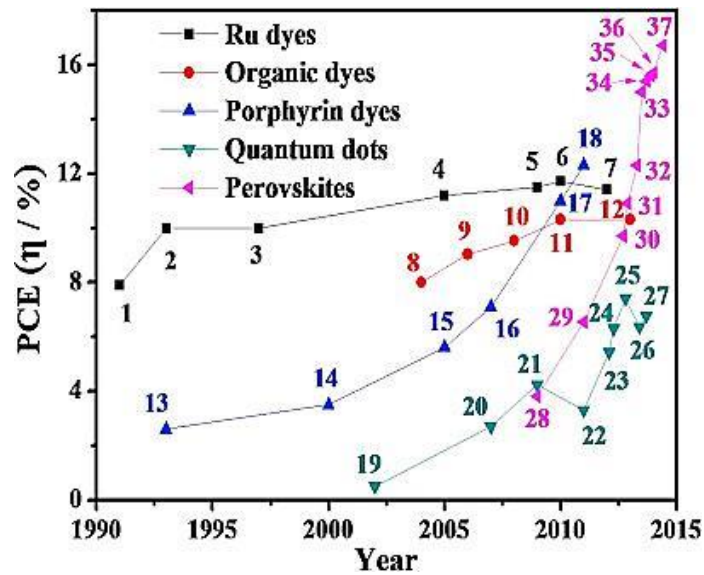
**γ.** σουλφιδίων αντιμονίου (antimony sulfide  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  QDs) ( $E_g = \sim 1.65 \text{ eV}$ , OAE =  $\sim 750 \text{ nm}$ ) [58].

Συχνά εφαρμόζεται η τεχνική της συνευαισθητοποίησης στις ηλιακές κυψελίδες κβαντικών τελειών χαλκογενιδίων καδμίου (cadmium-chalcogenide QD-based solar cells) προκειμένου να μειωθεί η επανασύνδεση των φορτίων, που οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης, όπως είναι η συνευαισθητοποίηση με CdS/CdSe (PCE = 5.42%) [59,60], CdTe/CdSe (PCE = 6.76%) [61] και  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  (PCE = 6.36%) QDs [62]. Οι κυψελίδες χαλκογενιδίων του μολύβδου έχουν επίσης μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια,

λόγω της πολύ αποτελεσματικής συγκομιδής φωτός στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου που τις χαρακτηρίζει, και παρουσιάζουν την υψηλότερη απόδοση της τάξης του 7.4% [63]. Το  $Sb_2S_3$  μπορεί να αναδειχθεί ως ένα ενδιαφέρον υλικό για φωτοβολταϊκά συστήματα, καθώς βρίσκεται σε αφθονία, είναι μη τοξικό και έχει επιδείξει υψηλές αποδόσεις μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε αντίστοιχες ηλιακές κυψελίδες (6.3%) [64]. Μέχρι στιγμής, η τάση ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) και ο παράγων πλήρωσης (FF) των κυψελίδων κβαντικών τελειών (QDSSCs) παραμένουν σε χαμηλές τιμές, κυρίως λόγω της απώλειας φορτίου στις διεπιφάνειες  $TiO_2/QD$  και  $TiO_2/ηλεκτρολύτης$ .

Τα τελευταία 8 χρόνια, οι ευαισθητοποιητές περοβσκιτών αλογόνων (halide perovskite  $CH_3NH_3PbX_3$  ( $X = Cl, Br, \text{ or } I$ )) χαίρουν ιδιαίτερης προσοχής λόγω των εξαιρετικών χαρακτηριστικών συλλογής φωτός που τους χαρακτηρίζουν ( $E_g = \sim 1.5$  eV,  $OAE = \sim 820$  nm,  $\epsilon = \sim 150,000$  m<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) [65-67]. Το 2009 παρουσιάστηκε η πρώτη ηλιακή κυψελίδα, ευαισθητοποιημένη με τον περοβσκίτη  $CH_3NH_3PbX_3$ , η οποία επέδειξε απόδοση της τάξης του 3.81% [68], η οποία βελτιώθηκε περαιτέρω μέχρι το 6.5% το 2011 [69]. Αργότερα, το 2012, τεράστια πρόοδος σημειώθηκε σε κυψελίδες με βάση το  $CH_3NH_3PbX_3$ , με απόδοση 9.7% [70] που γρήγορα βελτιώθηκε περαιτέρω στο 10.9% [71]. Το 2013, αναφέρθηκε η ιδιαίτερος αυξημένη απόδοση του 12.3% cells was reported [72], που την ίδια χρονιά εκτινάχθηκε στο  $\sim 15\%$  [73-76]. Στις αρχές του 2014, η απόδοση των ηλιακών κυψελίδων με βάση τον περοβσκίτη  $CH_3NH_3PbX_3$  αυξήθηκε επιπλέον φτάνοντας το 16.7% [77]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι έρευνες που έχουν αποδείξει ότι, ακόμα και απουσία μεταφορέα οπών, η υμενίων  $TiO_2$ , οι ηλιακές κυψελίδες περοβσκιτών καταφέρνουν αποδόσεις της τάξης του 7-8% [78,79], ενώ οι εύκαμπτες ηλιακές κυψελίδες περοβσκιτών επέδειξαν απόδοση μεγαλύτερη του 10% [74]. Ως ένας νέος τύπος φωτοβολταϊκής διάταξης 3<sup>ης</sup> γενιάς, με τα πλεονεκτήματα της υψηλής απόδοσης, του χαμηλού κόστους και της ευκολίας κατασκευής, οι ηλιακές κυψελίδες περοβσκιτών βρίσκονται πλέον στο επίκεντρο της επισταμένης έρευνας, με αποδόσεις που φτάνουν το 21% και αναμένεται να το υπερβούν [80].





**Εικόνα 2.2 :** Διάγραμμα εξέλιξης των αποδόσεων ηλιακών κυψελίδων DSSC από το 1991 έως το 2013, με βάση 5 χαρακτηριστικούς ευαισθητοποιητές χρωστικές Ru (1–7), οργανικές (8–12), πορφυρίνες (13–18), κβαντικές τελείες (19–27), και περοβσκίτες (28–37). Οι αριθμοί αντιπροσωπεύουν διαφορετικούς ευαισθητοποιητές: (1) τριμερής χρωστική Ru, (2) N3, (3) N719, (4) N719, (5) CYC-B11, (6) C106 (7) Black dye, (8) Indoline dye (9) D149 (10) D205 (11) C219, (12) JF419 (13) Cu-2- $\alpha$ -oxymesoisochlorin (14) TCPP, (15) Zn-3(16) ZnTPMA-2 (17) YD-2, (18) YD2-oC8 (19) PbS (20) CdSe (21) CdS/CdSe(22) Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(23) CdS/CdSe (24) Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(25) PbS, (26) CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>, (27) CdTe/CdSe, (28) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, (29) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, (30) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, (31) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2</sub>Cl(32) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>, (33) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, (34) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>, (35) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> (36) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, and (37) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>

\* η εικόνα έχει ληφθεί από την αναφορά [81]

## 2.5 Αντίθετο ηλεκτρόδιο

Η μεταφορά των ηλεκτρονίων που διαρρέουν το εξωτερικό κύκλωμα μιας ηλιακής κυψελίδας στον ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενός ηλεκτροκαταλύτη που εναποτίθεται σε νανοκρυσταλλική μορφή πάνω στο αντιηλεκτρόδιο της καθόδου. Χωρίς εναπόθεση ηλεκτροκαταλύτη, το διάφανο αγωγίμο υπόστρωμα παρουσιάζει φτωχή απόδοση, καθώς παρουσιάζει πολύ μεγάλη αντίσταση μεταφοράς φορτίου, συνδυασμένο με ηλεκτρολύτη ιωδίου/ τριωδίου. Ο αδιαμφισβήτητος ηλεκτροκαταλύτης είναι η πλατίνα σε νανοκρυσταλλική μορφή. Συγκεκριμένα η πλατίνα πλεονεκτεί λόγω του γεγονότος ότι συγκαταλέγεται στα μέταλλα με το μεγαλύτερο έργο εξόδου, μπορεί να εναποτεθεί σε νανοσωματιδιακή μορφή πολύ εύκολα, ενώ συνεργάζεται πολύ καλά με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη, διευκολύνοντας έτσι την μεταφορά των ηλεκτρονίων [82,83]. Παρόλα αυτά παρουσιάζει και μια σειρά από μειονεκτήματα. Τα κυριότερα από αυτά είναι πως είναι

πάρα πολύ ακριβός ενώ παράλληλα τα παγκόσμια αποθέματα εξαντλούνται με ταχύτατους ρυθμούς. Υπολογίζεται πως στο γήινο υπέδαφος υπάρχουν περίπου 0.003 ppm<sup>33</sup>, γεγονός που τον καθιστά ένα από τα πλέον σπάνια στοιχεία. Επιπροσθέτως οξειδώνεται και δημιουργεί μεγάλα συσσωματώματα πάνω στο ηλεκτρόδιο, γεγονός που επιδεινώνει τις καταλυτικές του ιδιότητες. Για τους λόγους αυτούς γίνονται πολλές ερευνητικές προσπάθειες για την αντικατάσταση της πλατίνας με ισοδύναμους ηλεκτροκαταλύτες. Ένα υποψήφιο υλικό προς αντικατάσταση της πλατίνας είναι ο άνθρακας. Έχουν δημοσιευτεί διάφορες εργασίες πάνω στη χρήση άνθρακα ή συνδυασμού υλικών όπως άνθρακας με γραφίτη [84] και άνθρακας ενισχυμένος με πλατίνα [85]. Επίσης καλή αγωγιμότητα ( $1 \Omega \times \text{cm}^{-2}$ ) και κατάλληλες καταλυτικές ιδιότητες έχουν παρουσιάσει μονοδιάστατες και δυσδιάστατες δομές άνθρακα όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα και -κυρίως -το γραφένιο. Μειονέκτημά του άνθρακα είναι πως δημιουργεί σχετικά παχιά υμένα, αυξάνοντας έτσι την εσωτερική αντίσταση των κυψελίδων ενώ είναι ακατάλληλος για την κατασκευή διάφανων ή ημιδιάφανων στοιχείων [86,87]. Μια άλλη λύση είναι τα οργανικά αγωγιμα πολυμερή με νανοκρυσταλλική δομή τα οποία μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτροκαταλύτες. Μερικά τέτοια πολυμερή είναι τα εξής: polyaniline<sup>38,39</sup>, polypyrrole<sup>40,41</sup>, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)<sup>42,43,44,45,46</sup>, (Poly(3,4-propylenedioxythiophene) (PProDOT)<sup>47</sup>, poly(3,3-diethyl-3,4-dihydro-2Hthieno-[3,4-b][1,4]dioxepine) (PProDOT-Et<sub>2</sub>)<sup>48</sup> καθώς και η υδατοδιαλυτή εκδοχή του PEDOT, το poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS). Από όλα αυτά, το PEDOT παρουσιάζει μια σειρά από πλεονεκτήματα [88]. Μπορεί να κατασκευαστεί εργαστηριακά πολύ εύκολα, και να δημιουργήσει υμένα με μεγάλη ενεργό επιφάνεια. Επίσης τα υμένα αυτά είναι διάφανα ή ημιδιάφανα και μπορούν να εναποτεθούν σε εύκαμπτα πλαστικά υποστρώματα, διευρύνοντας έτσι το αισθητικό και αρχιτεκτονικό πεδίο των εφαρμογών. Επίσης μια ενδιαφέρουσα εκδοχή είναι να εναποτεθεί το PEDOT πάνω σε υποστρώματα με p-τύπου ανόργανους ημιαγωγούς.

## 2.6 Τεχνικές Χαρακτηρισμού

### 2.6.1 Ηλεκτρικές μετρήσεις – χαρακτηριστικά διαγράμματα J - V

Από τις χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος – τάσης (J - V) μπορεί να υπολογιστεί η ηλεκτρική απόδοση των  $\varphi/\beta$  κυψελίδων, όπως επίσης και μια σειρά από άλλα χρήσιμα μεγέθη, οι ορισμοί των οποίων παρουσιάζονται στη συνέχεια:

i.  $J_{sc}$ : είναι η μέγιστη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος για μηδενική τάση (βραχυκύκλωμα).

ii.  $V_{oc}$ : είναι η μέγιστη τιμή της τάσης για μηδενική πυκνότητα ρεύματος (ανοικτό κύκλωμα).

iii.  $J_{mp}$ : είναι η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος στο σημείο της μέγιστης παραγόμενης ισχύος.

iv.  $V_{mp}$ : είναι η τιμή της τάσης στο σημείο της μέγιστης παραγόμενης ισχύος.

v. FF (fill factor): ονομάζεται παράγων πληρότητας και η τιμή του συνδέεται με την απόκλιση της συμπεριφοράς της κυψελίδας από την ιδανική συμπεριφορά, όπου ο FF = 1. Υπολογίζεται με τη βοήθεια του παρακάτω τύπου:

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot J_{mp}}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

vi.  $\eta$  : η απόδοση υπολογίζεται από τον τύπο :

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{A \cdot G_T} = \frac{V_{mp} \cdot J_{mp}}{G_T}$$

όπου  $P_{out}$  η παραγόμενη ισχύς (W),  $P_{in}$  η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (W),  $A$  το εμβαδόν της επιφάνειας της  $\varphi/\beta$  κυψελίδας ( $m^2$ ) και  $G_T$  η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ( $W/m^2$ ).

Σύμφωνα με το νόμο του Fick, η πυκνότητα ρεύματος  $J$  μιας ηλιακής κυψελίδας είναι ανάλογη της μεταβολής της συγκέντρωσης των φορέων φορτίου  $n_p$  συναρτήσει της θέσης  $x$ , σύμφωνα με τη σχέση:

$$J = -qD \frac{dn_p(x)}{dx}$$

και εξαρτάται από το συντελεστή διάχυσης  $D$  των ιόντων του οξειδοαναγωγικού ζεύγους. Το αρνητικό πρόσημο δείχνει ότι η ροή μάζας έχει αντίστροφη φορά από εκείνη κατά την οποία αυξάνεται η συγκέντρωση. Από το νόμο αυτό προκύπτει η εξίσωση που μας δίνει τη χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης (I-V) μιας ηλιακής κυψελίδας, η οποία ισοδυναμεί θεωρητικά με δίοδο [89]:

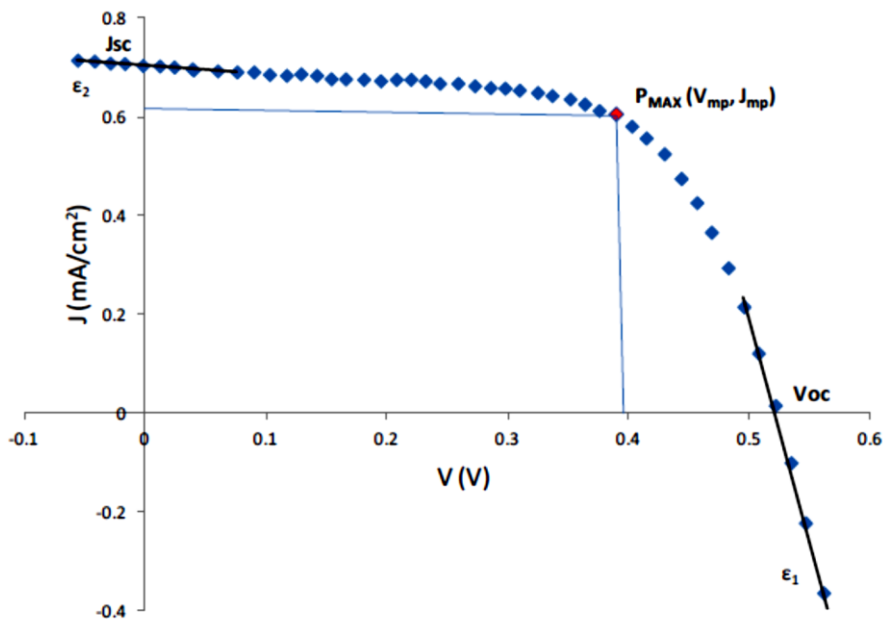
$$I(V) = I_{sc} - I_0 \left( \frac{qV}{\gamma k_B T} - 1 \right)$$

Στην εξίσωση,  $I_{sc}$  είναι το φωτόρευμα βραχυκύκλωσης της κυψελίδας,  $I_0$  είναι το ρεύμα κορεσμού ή αλλιώς το ρεύμα σκότους της κυψελίδας (ρεύμα μετά από ανάστροφη

πόλωση υπό σκοτάδι),  $q$  είναι το φορτίο,  $1 < \gamma < 2$  είναι ο συντελεστής ποιότητας της διόδου (για μια τέλεια δίοδο,  $\gamma = 1$ ),  $k_B$  είναι η σταθερά του Boltzmann και  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία. Λύνοντας την παραπάνω εξίσωση για συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος ( $I = 0$ ), λαμβάνεται η μαθηματική έκφραση της καμπύλης I-V [89]:

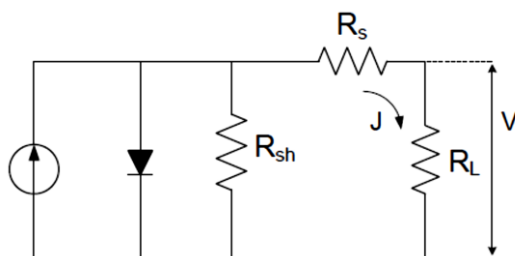
$$V_{oc} = \frac{\gamma k T}{q} \ln \left( \frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right)$$

Το διάγραμμα I-V παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της κυψελίδας, ανάμεσα στα οποία είναι το φωτόρευμα βραχυκύκλωσης  $I_{sc}$ , η φωτοτάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$  και οι τιμές  $I_m$  και  $V_m$  για το ρεύμα και την τάση στο σημείο όπου η κυψελίδα παράγει τη μέγιστη ισχύ  $P_{max}$ . Η μέγιστη παραγόμενη ισχύς αντιπροσωπεύεται από το εμβαδόν του μεγαλύτερου ορθογωνίου παραλληλογράμμου που δύναται να σχηματιστεί από ένα σημείο της γραφικής παράστασης I-V και τις κάθετες στους άξονες συντεταγμένων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.15. Επίσης, το μέγιστο θεωρητικά παραγόμενο δυναμικό αντιστοιχεί στη διαφορά του δυναμικού οξειδοαναγωγής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη και της ενέργειας Fermi ( $E_F$ ) του ημιαγωγού. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά συνδυάζονται και μας δίνουν τον παράγοντα πλήρωσης (Fill Factor, FF). Ένα τυπικό διάγραμμα J-V μιας ευαισθητοποιημένης φ/β κυψελίδας φαίνεται στο Σχήμα 2.15, όπως επίσης και τα χαρακτηριστικά μεγέθη που αναφέρθηκαν και πιο πάνω.



Σχήμα 2.15: Χαρακτηριστικό διάγραμμα J-V ευαισθητοποιημένης φ/β κυψελίδας [90].

Από την κλίση των ευθειών  $\varepsilon_1$  και  $\varepsilon_2$  στην περιοχή της τάσης ανοικτού κυκλώματος και του ρεύματος βραχυκύκλωσης μπορούν να προσδιοριστούν η εν σειρά αντίσταση  $R_s$  και η παράλληλη αντίσταση  $R_{sh}$  του παρακάτω ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος (Σχήμα 2.16), που αναπαριστά τη λειτουργία μιας  $\varphi/\beta$  κυψελίδας [91].



**Σχήμα 2.16:** Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα για τη λειτουργία μιας  $\varphi/\beta$  κυψελίδας

### 2.6.2 Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης

Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης είναι μία μέθοδος γραμμικής απόκρισης που βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε διάφορους τομείς της ηλεκτροχημείας, όπως στην κινητική των ηλεκτροδιακών δράσεων, στη μελέτη της ηλεκτρικά φορτισμένης διπλοστιβάδας, στις μπαταρίες, στη διάβρωση, στην ηλεκτροχημεία στερεής κατάστασης και στην ηλεκτροχημεία βιοχημικών συστημάτων. Σύμφωνα με αυτή, το σύστημα διαταράσσεται από ρεύμα ή δυναμικό ημιτονοειδούς μορφής, μικρού πλάτους τέτοιο ώστε η απόκριση να περιλαμβάνει μόνο τους όρους πρώτης τάξης της σειράς Taylor της μη γραμμικής σχέσης ρεύματος-δυναμικού. Διακρίνονται δύο τρόποι εφαρμογής της μεθόδου:

1. Μέτρηση της εμπέδησης σαν συνάρτηση της συχνότητας μιας μικρού πλάτους ημιτονοειδούς διαταραχής του δυναμικού η οποία υπερτίθεται σε ένα συνεχές σταθερό δυναμικό υποβάθρου (bias dc potential). Το φάσμα της εμπέδησης μετριέται για διάφορες τιμές του εφαρμοζόμενου dc δυναμικού. Αυτή η μέθοδος ονομάζεται “Electrochemical Impedance Spectroscopy” ή “Impedance Voltammetry”.

2. Υπέρθυση μίας ημιτονοειδούς διαταραχής του δυναμικού (μικρού πλάτους και σταθερής συχνότητας) και μίας γραμμικά μεταβαλλόμενης συνεχούς τάσης υποβάθρου με ταυτόχρονη μέτρηση της εναλλασσόμενης συνιστώσας του ρεύματος. Αυτή η τεχνική ονομάζεται “Alternative Current Polarography” ή “Alternative Current Voltammetry”. Σε αυτήν την περίπτωση ουσιαστικά παίρνουμε το αντίστροφο της σύνθετης αντίστασης που ονομάζεται “admittance” (αγωγιμότητα).

Με την EIS εξετάζεται η εμπέδηση (σύνθετη αντίσταση) μιας διεπιφάνειας σε μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων. Από τις σχετικές αποκρίσεις προτείνονται αντίστοιχα RC κυκλώματα και με μαθηματικές τεχνικές προσαρμογής υπολογίζονται οι τιμές των R και C. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για να καθοριστούν:

α. οι ιδιότητες της ηλεκτρικής διεπιφάνειας, όπως ο ρυθμός αντίδρασης, οι σταθερές ταχύτητας, η ηλεκτροχωρητικότητα, οι συντελεστές διάχυσης, η σταθερά ταχύτητας προσρόφησης, οι μηχανισμοί αντιδράσεων

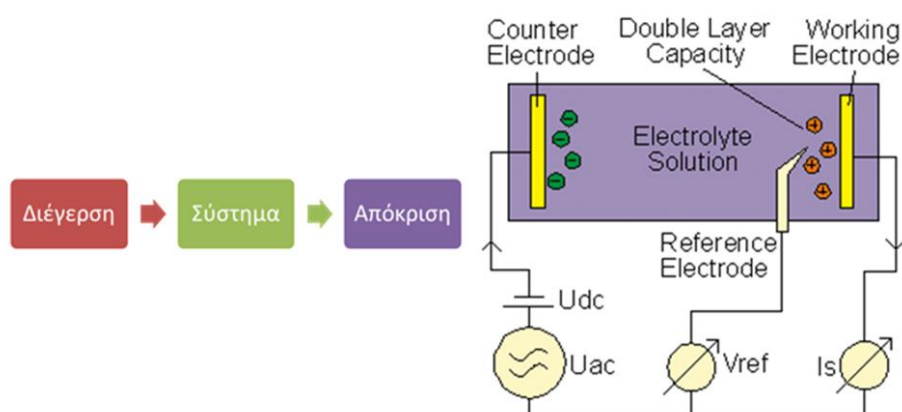
β. οι παράμετροι του υλικού, όπως η αγωγιμότητα, η διηλεκτρική σταθερά, η ευκινησία φορτίου, το πάχος φιλμ, η παρουσία πόρων και ρωγμών

### Πλεονεκτήματα της EIS

- Τα λαμβανόμενα δεδομένα μπορούν να περιγραφούν με τη χρήση ισοδύναμων κυκλωμάτων
- Όλες οι ηλεκτρικές παράμετροι του συστήματος καθορίζονται με ένα μόνο πείραμα
- Χαρακτηρίζει τις ιδιότητες του μακροσκοπικού υλικού και της διεπιφάνειας κάθε είδους υλικού (αγωγοί, ημιαγωγοί, διηλεκτρικά)
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα διαλύματα ηλεκτρολυτών με μικρή αγωγιμότητα χωρίς σημαντικές απώλειες ρεύματος
- Μη καταστροφική μέθοδος

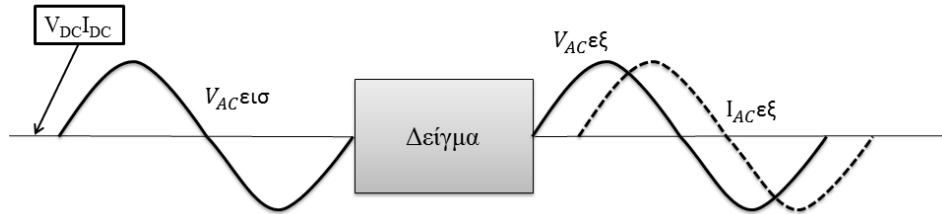
### Αρχή λειτουργίας

Εφαρμόζουμε μια διέγερση στο μελετούμενο σύστημα και παρατηρούμε την απόκρισή του συναρτήσει της συχνότητας, όπως και σε άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους (σχήμα 2.17).



**Σχήμα 2.17.** Γενική αρχή λειτουργίας της EIS και διάταξη ηλεκτροχημικής μέτρησης

Εφαρμόζουμε ένα δυναμικό (ημιτονοειδές κύμα) και παρατηρούμε την απόκριση του ρεύματος που είναι ένα ημιτονοειδές κύμα στην ίδια συχνότητα αλλά με διαφορετικό πλάτος και φάση από το σήμα του δυναμικού (σχήμα 2.18).



**Σχήμα 2.18 :** Το εξερχόμενο ρεύμα  $I_{AC}^{\epsilon\xi}$  έχει διαφορετικό πλάτος και διαφορετική φάση από το σήμα του δυναμικού  $V_{AC}^{\epsilon\varsigma}$ .

Σύμφωνα με το νόμο του Ohm για έναν αγωγό που διαρρέεται από συνεχές ρεύμα  $I$ , με μια ωμική αντίσταση  $R$ , η τάση στα άκρα του  $\Delta E$  θα είναι:

$$\Delta E = IR$$

Αν θεωρήσουμε ένα ημιτονοειδώς μεταβαλλόμενο δυναμικό  $v$ :

$$v = V \sin \omega t$$

, όπου  $\omega$  είναι η γωνιακή συχνότητα του ημιτονοειδούς κύματος κάθε χρονική στιγμή  $t$  και  $V$  το πλάτος του.

Το εναλλασσόμενο ρεύμα θα είναι:

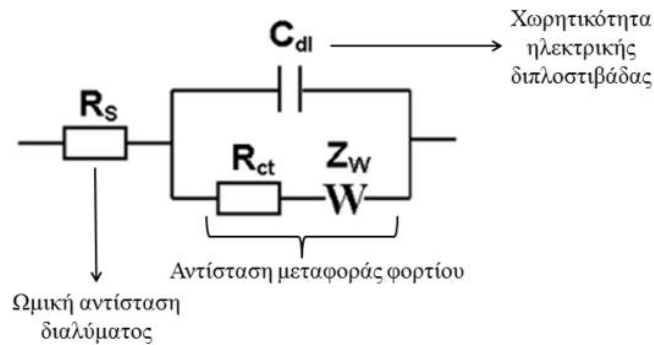
$$i(t) = \left(\frac{V}{R}\right) \sin(\omega t + \varphi)$$

Η συνολική αντίσταση στην κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, προερχόμενη από αντιστάσεις, πυκνωτές, πηνία, ονομάζεται **εμπέδηση**, συμβολίζεται με  $Z$ , έχει μονάδα μέτρησης το Ohm και δίνεται από τις εξισώσεις:

Στοιχείο Κυκλώματος		Εξίσωση Εμπέδησης
Ωμική αντίσταση (R)		$Z = R + 0j$
Πυκνωτής (C)		$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$
Πηνίο (L)		$Z = 0 + j\omega L$
Αντίσταση & Πυκνωτής (RC)		$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Αν τώρα θεωρήσουμε μια διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος σε ένα στοιχείο, τότε η χωρητικότητα αποδίδεται στη φόρτιση/εκφόρτιση της ηλεκτροχημικής διπλοστιβάδας.

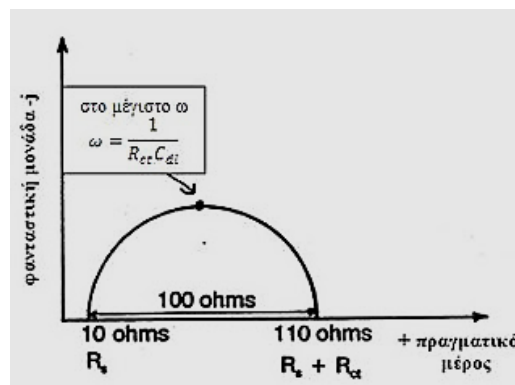
Παράλληλα υπάρχει η αντίσταση  $R_{ct}$  που αποδίδεται σε μια φαρανταϊκή αντίδραση (αντίδραση μεταφοράς φορτίου στην επιφάνεια των οπλισμών του πυκνωτή). Σε σειρά με το κύκλωμα υπάρχει και η ωμική αντίσταση του διαλύματος  $R_s$ . Έτσι σχηματίζεται το **ισοδύναμο κύκλωμα Randles**.



Σχήμα 2.19. Ισοδύναμο κύκλωμα Randles

### Διαγράμματα Nyquist

Εφαρμόζοντας τις σχέσεις που παρουσιάστηκαν, υπολογίζουμε τις τιμές της εμπέδησης  $Z$  για διάφορες τιμές  $\omega$ . Στη συνέχεια σχεδιάζεται η γραφική παράσταση **Nyquist** (σχήμα 2.20) του φανταστικού μέρους σε συνάρτηση με το πραγματικό μέρος της σύνθετης αντίστασης  $Z$  για διάφορες τιμές  $\omega$ .



Σχήμα 2.20 : Διάγραμμα Nyquist

Όπου

$$Z = R_s + \underbrace{\frac{R_{ct}}{\omega^2 + C_{dl}^2 + R_{ct}^2}}_{Z_{Re}} - j \underbrace{\frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 + C_{dl}^2 + R_{ct}^2}}_{Z_{im}}$$



Η διάμετρος του ημικυκλίου που έχει το κέντρο του στον άξονα των πραγματικών αριθμών ισούται με την αντίσταση μεταφοράς φορτίου και έχει πραγματική τιμή, ενώ η απόσταση του ημικυκλίου από τον πραγματικό άξονα αντιπροσωπεύει την μέγιστη συχνότητα και δεν παρεμβάλλεται στη μέτρηση.

Οπότε η εξίσωση της εμπέδησης μετασχηματίζεται σε εξίσωση μορφής κύκλου:

$$\left( Z_{Re} - R_s - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + Z_{im}^2 = \left( \frac{R_{ct}}{2} \right)^2$$

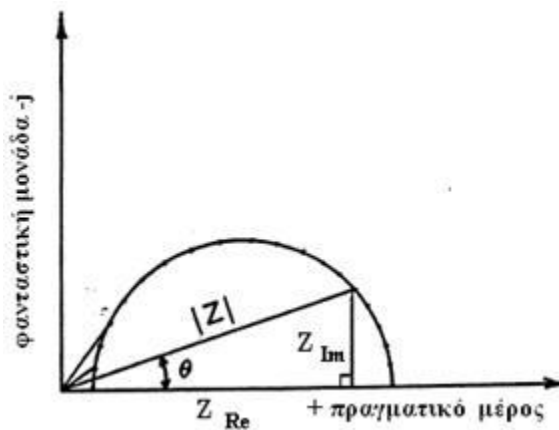
, όπου  $Z_{Re}$  και  $Z_{im}$  το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της εμπέδησης αντίστοιχα

### Μειονεκτήματα μεθόδου

- δύσκολη καταγραφή όλων των τιμών  $\omega$ .
- όλες οι γραφικές παραστάσεις έχουν την ίδια μορφή ακόμα και για διαφορετικές τιμές χωρητικότητας  $C$ .

### Διαγράμματα Bode

Στο διάγραμμα Niquist φέρνουμε από την αρχή των αξόνων ευθεία που τέμνει το ημικύκλιο σε δύο σημεία. Από το δεύτερο σημείο τομής τραβάμε την κάθετο στον άξονα των πραγματικών. Έτσι σχηματίζεται ένα ορθογώνιο τρίγωνο (σχήμα 2.21) .



Σχήμα 2.21. Κατασκευή ορθογώνιου τριγώνου

Εφαρμόζοντας το πυθαγόρειο θεώρημα έχουμε:

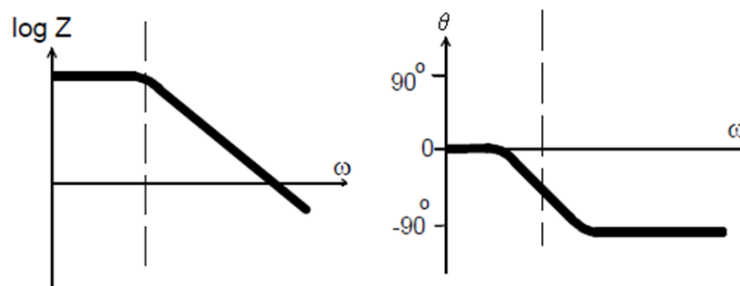
$$Z^2 = Z_{Re}^2 + Z_{im}^2 \Rightarrow |Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{im}^2}$$

Για τη γωνία  $\theta$  που σχηματίζουν ο άξονας των πραγματικών αριθμών με την ευθεία έχουμε:

$$\tan\theta = \frac{Z_{im}}{Z_{Re}}$$

$$\theta = \arctan \frac{Z_{im}}{Z_{Re}}$$

Τα γραφήματα  $\log Z$  και  $\theta$  (σχήμα 2.32) συναρτήσεως του  $\omega$  ονομάζονται **διαγράμματα Bode**.

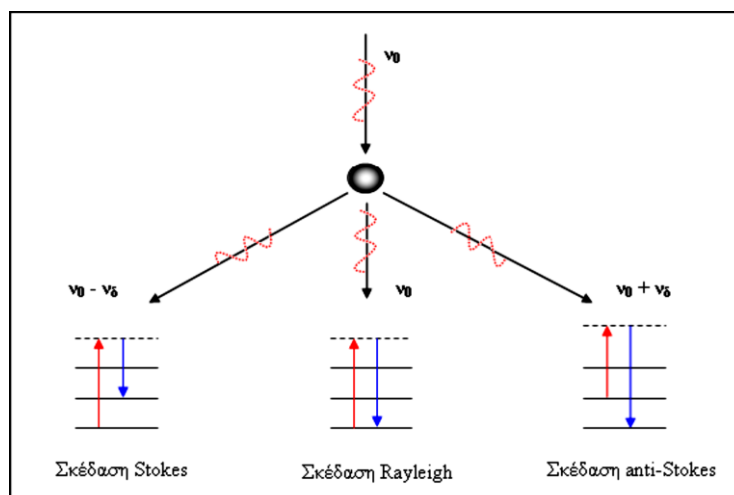


**Σχήμα 2.22 :** Διάγραμμα  $\log Z=f(\omega)$  και Διάγραμμα  $\theta = f(\omega)$

Αντίθετα με τα διαγράμματα Nyquist, οι γραφικές παραστάσεις Bode παρέχουν πληροφορία για τη συχνότητα. Λεπτομερής περιγραφή για την εφαρμογή της φασματοσκοπικής αυτής τεχνικής σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες ακολουθεί σε επόμενα κεφάλαια.

### 2.6.3 Φασματοσκοπία Raman

Η Φασματοσκοπία Raman ανακαλύφθηκε από τον Ινδό φυσικό C.Raman στις αρχές του 1900, και αποτελεί ένα φαινόμενο το οποίο προκύπτει από την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης. Όταν μια μονοχρωματική ακτινοβολία, συχνότητας  $\nu_0$ , η οποία προέρχεται από ένα LASER προσπέσει στο προς εξέταση δείγμα, τότε ένα πολύ μικρό ποσοστό των προσπιπτόντων φωτονίων (περίπου 0.1%) σκεδάζονται. Το μεγαλύτερο ποσοστό των σκεδαζόμενων φωτονίων, παραμένουν ενεργειακά αμετάβλητα (σκέδαση Rayleigh), ενώ ένα πολύ μικρό ποσοστό σκεδάζονται με μεταβολή της ενέργειάς τους (σκέδαση Raman). Τα περισσότερα φωτόνια, τα οποία υφίστανται σκέδαση Raman, χάνουν κάποιο ποσό της ενέργειάς τους και σκεδάζονται με μικρότερη ενέργεια και κατά συνέπεια με μικρότερη συχνότητα ( $\nu_0 - \nu_s$  Stokes ακτινοβολία), όπου  $\nu_s$  η συχνότητα της μοριακής δόνησης της ουσίας, ενώ ένα μικρό ποσοστό των φωτονίων κερδίζουν κάποιο ποσό ενέργειας και σκεδάζονται με μεγαλύτερη ενέργεια και συχνότητα ( $\nu_0 + \nu_s$  anti-Stokes ακτινοβολία).



**Σχήμα 2.23:** Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου Raman.

Στα φάσματα Raman οι συχνότητες δόνησης  $\nu_s$  εκφράζονται ως μετατοπίσεις  $\nu_0 \pm \nu_s$  (Raman Shift) σε σχέση με την συχνότητα διέγερσης. Η φασματοσκοπία Raman καταγράφει αυτές τις ενεργειακές διαφορές, οι οποίες αντιπροσωπεύουν την ενέργεια διέγερσης μιας ορισμένης δόνησης του μορίου της ουσίας. Κάθε κορυφή του φάσματος Raman αντιστοιχεί και σε μία διαφορετική δόνηση της συγκεκριμένης ουσίας. Κάθε δόνηση γύρω από τη θέση ισορροπίας ενός μορίου, η οποία μεταβάλλει συμμετρικά την πολωσιμότητα του, είναι ενεργή στο φάσμα Raman. Η φασματοσκοπία Raman έχει βρει εφαρμογή με μεγάλη επιτυχία στον χαρακτηρισμό ηλιακών κυψελίδων.

## 2.7 Πειραματικό Μέρος

Στην παρούσα διατριβή για την πραγματοποίηση των πειραματικών διατάξεων και τεχνικών χαρακτηρισμού χρησιμοποιήθηκαν τα ανωτέρω ως εξής:

### 2.7.1 Ημιαγωγίμο υπόστρωμα

Παρασκευάστηκαν 2 τύποι ημιαγωγίμου υποστρώματος, ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονταν. Ο λόγος είναι ότι σε ηλιακές κυψελίδες ηλεκτρολυτών κοβαλτίου, λόγω του μεγάλου μεγέθους των συμπλόκων που αποτελούν το OA ζεύγος απαιτείται τόσο η χρήση υμενίων αυξημένου πορώδους και πάχους, όσο και η επισταμένη χρήση στα ηλεκτρόδια ανόδου μιας επίστρωσης που δρα ως παράγον μείωσης της επανασύνδεσης (blocking layer). Για λόγους συντομίας στο κείμενο τα υμενία θα αναφέρονται ως Y1, Y2 και Y3 αντίστοιχα.

**Υ1 :** Για να κατασκευαστούν τα φωτοηλεκτρόδια, εναποτέθηκε πάνω στο αγώγιμο υπόστρωμα αδιαφανές λεπτό υμένιο TiO<sub>2</sub> (Ti Nanoxide D/SP) (πάχους περίπου 5.5-6 μm, όπως μετρήθηκε με προφιλόμετρο AMBIOS XP-2 ) με την τεχνική “doctor-blade”. Στην συνέχεια τα υμένια θερμάνθηκαν στους 125 (5 min), και πυροσυσσωματώθηκαν στους 325 (15 min) και 525°C για 30 min (ρυθμός θέρμανσης: 5°C min<sup>-1</sup>). Κατόπιν, τα υμένια κατεργάσθηκαν με υδατικό διάλυμα 40 mM TiCl<sub>4</sub> για 30 min στους 70°C. Ακολούθως, καθαρίστηκαν πλήρως, με απιονισμένο νερό και αιθανόλη και στέγνωσαν στον ατμοσφαιρικό αέρα. Τέλος, τα υμένια θερμάνθηκαν ακόμη μία φορά στους 450°C για 60 min και ευαισθητοποιήθηκαν μέσω εμβάπτισής τους σε διάλυμα χρωστικής .

**Υ2 :** Για την παρασκευή των φωτοηλεκτροδίων, εναποτέθηκε πάνω στο αγώγιμο υπόστρωμα αδιαφανές λεπτό υμένιο TiO<sub>2</sub> (πάχους περίπου 3.7 μm, όπως προσδιορίστηκε από ένα προφιλόμετρο AMBIOS XP-2) μέσω επίστρωσης με την τεχνική “doctor-blade” μίας τροποποιημένης πρόδρομης πάστας TiO<sub>2</sub>(DSL18NR-O) ,πάνω σε προ-επεξεργασμένα με TiCl<sub>4</sub> διαφανή αγώγιμα υποστρώματα γυαλιού. Ακολούθησε θέρμανση στους 125 (5min) και πυροσυσσωμάτωση στους 325 (15min) και 525°C για 30min (ρυθμός θέρμανσης: 5°C/min). Κατόπιν, τα υμένια κατεργάσθηκαν με υδατικό διάλυμα TiCl<sub>4</sub> 40 mM για 30 min στους 70°C. Ακολούθως, καθαρίστηκαν πλήρως, με απιονισμένο νερό και αιθανόλη και στέγνωσαν στον ατμοσφαιρικό αέρα. Τέλος, τα υμένια θερμάνθηκαν ακόμη μία φορά στους 450°C για 60min και ευαισθητοποιήθηκαν μέσω εμβάπτισής τους σε διάλυμα καθαρής οργανικής χρωστικής.

**Υ3:** Για την κατασκευή των ηλεκτροδίων ανόδου, παρασκευάστηκαν πολυστρωματικά υμένια τιτανίας. Αρχικά, προκειμένου να αποφευχθεί η επανασύνδεση των ηλεκτρονίων, ένα συμπαγές στρώμα 40mM TiCl<sub>4</sub> εναποτέθηκε στα διαφανή αγώγιμα υποστρώματα γυαλιού FTO (μέσω πυροσυσσωμάτωσης για 30 λεπτά στους 70°C - αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε δύο φορές). Έπειτα, εναποτέθηκε ένα διαφανές λεπτό υμένιο της εμπορικής πάστας διοξειδίου του τιτανίου TiO<sub>2</sub> (DSL18-NRT - Dyesol UK) τροποποιημένο κατάλληλα με αιθυλική κυτταρίνη και τερπινεόλη. Τα υμένια ξηράθηκαν στους 125°C (για 6 λεπτά) και στη συνέχεια, ένα μεσοπορώδες στρώμα της εμπορικής WER2-O (Dyesol) αναμείχθηκε με την πάστα DSL18-NRT εφαρμόζοντας την τεχνική doctor blade και τα υμένια θερμάνθηκαν στους 125°C (για 5 λεπτά), 325°C (για 15 λεπτά) και 525°C (για 30 λεπτά). Κατόπιν, τα υμένια κατεργάσθηκαν με υδατικό διάλυμα 40 mM TiCl<sub>4</sub> για 60 min στους 70°C και θερμάνθηκαν εκ νέου στους 450°C για 60 λεπτά. Οι φωτοάνοδοι ευαισθητοποιήθηκαν περαιτέρω με εμβάπτιση όλη τη νύχτα σε ένα διάλυμα καθαρής οργανικής χρωστικής.

### 2.7.2 Ευαισθητοποίηση

Η ευαισθητοποίηση των υμενίων έγινε, αναλόγως με το OA ζεύγος που χρησιμοποιήθηκε στον ηλεκτρολύτη, με μεταλλο-οργανική χρωστική με βάση το Ru ή με μια οργανική χρωστική. Συγκεκριμένα :

**Z907** : Η ευαισθητοποίηση των υμενίων έγινε μέσω εμβάπτισής τους σε διάλυμα χρωστικής Z907 (0.3mM) σε ακετονιτρίλιο/τερτβουτανόλη (1:1 v/v) που περιείχε ίσα μέρη χηνοδεοξυχολικού οξέως (chenodeoxycholic acid).

**D35** : Η ευαισθητοποίηση των υμενίων έγινε μέσω εμβάπτισής τους σε διάλυμα 0.2mM D35 σε αιθανόλη.

### 2.7.3 Ηλεκτρολύτης

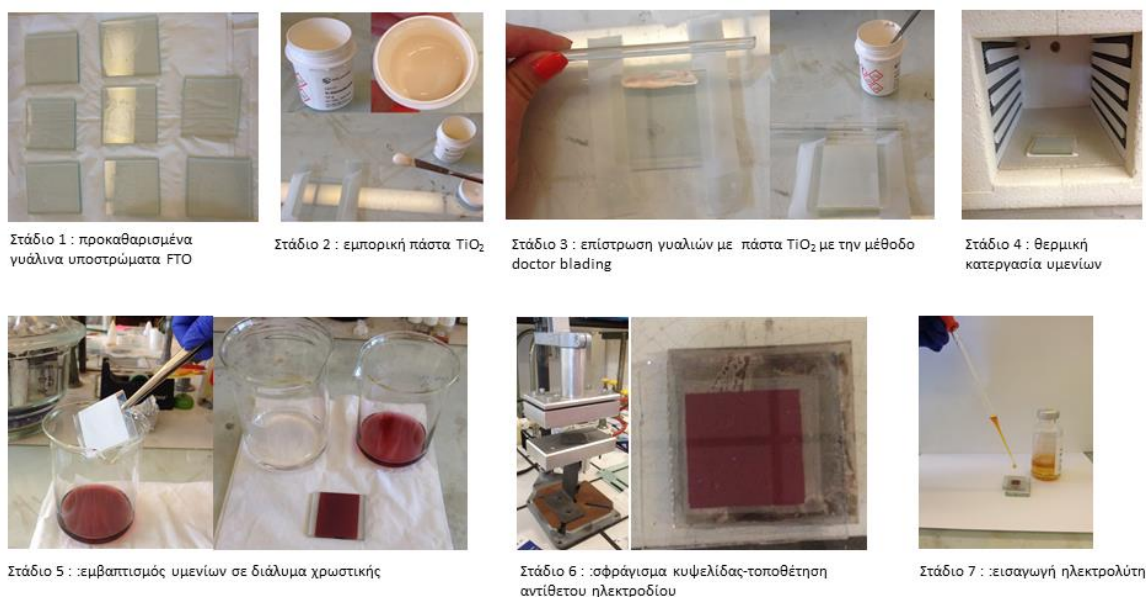
Η παρασκευή των ηλεκτρολυτών που μελετήθηκαν παρουσιάζεται αναλυτικά σε κάθε επιμέρους κεφάλαιο της διατριβής.



**Εικόνα 2.3** : Υγρός ηλεκτρολύτης ιοντικών υγρών (αριστερά) και ο ίδιος ηλεκτρολύτης στερεοποιημένος (δεξιά). Είναι εμφανής η πλήρης στερεοποίηση του ηλεκτρολύτη αναποδογυρίζοντας το vial ο ηλεκτρολύτης δεν ρέει καθόλου

### 2.7.4 Αντίθετο ηλεκτρόδιο

Εκτός από το Κεφάλαιο 8, στο οποίο γίνεται μελέτη του αντίθετου ηλεκτροδίου, όπου και αναλύεται η κατασκευή των ηλεκτροδίων, σε όλα τα υπό μελέτη συστήματα το αντίθετο ηλεκτρόδιο αποτέλεσε επιπλατινωμένο γυαλί (πάχους πλατίνας 100nm), που παρασκευάστηκε με την μέθοδο βομβαρδισμού με σωματίδια (sputtering).



**Εικόνα 2.4 :** Διαδικασία κατασκευής ηλιακής κυψελίδας ευαισθητοποιημένων αγωγών

### 2.7.5 Όργανα μετρήσεων

Τα φάσματα Raman των ηλεκτρολυτών (και των συστατικών τους) ελήφθησαν με τη χρήση ενός φασματομέτρου Renishaw, σε γεωμετρία οπισθοσκέδασης χρησιμοποιώντας για διέγερση ένα laser διόδου στο κοντινό υπέρυθρο (NIR) με μήκος κύματος,  $\lambda=785\text{nm}$ . Η σκέδαση Rayleigh απορρίφθηκε με τη χρήση ενός φίλτρου που αποκόπτει το φάσμα στα  $100\text{ cm}^{-1}$ . Η ανάλυση της σκεδαζόμενης δέσμης διεξήχθη σε φασματόμετρο εστιακού μήκους  $250\text{ mm}$  με φράγμα περίθλασης  $1200\text{ lines per mm}$  και ανιχνευτή CCD υψηλής ευαισθησίας. Η αφαίρεση του υψηλού υποβάθρου λόγω φωταύγειας από τα φάσματα Raman πραγματοποιήθηκε με την διαδικασία πολωνυμικής προσομοίωσης, ενώ η αποσυνέλιξη των φασμάτων έγινε με μη γραμμική διαδικασία προσομοίωσης ελαχίστων τετραγώνων των κορυφών Raman με ένα συνδυασμό Lorentzian και Gaussian κορυφών, παρέχοντας την θέση κορυφής, το πλάτος, το ύψος και την ολοκληρωμένη ένταση της κάθε κορυφής Raman.

Στο Κεφάλαιο 8, οι μετρήσεις φασματοσκοπίας micro-Raman πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο της Renishaw, με γραμμή διέγερσης την  $514.5\text{nm}$  ενός λέιζερ  $\text{Ar}^+$ . Το λέιζερ εστιάστηκε στα δείγματα χρησιμοποιώντας έναν αντικειμενικό φακό  $\times 100$  της Leica με πυκνότητα ισχύος ίση με  $0.92\text{mW}/\mu\text{m}^2$  προκειμένου να αποφευχθεί η τοπική θέρμανση του δείγματος. Η αποσυνέλιξη των φασμάτων πραγματοποιήθηκε με μία μη γραμμική διαδικασία προσομοίωσης ελαχίστων τετραγώνων των κορυφών Raman με ένα συνδυασμό Lorentzian και Fano κορυφών.

Η πυκνότητα και το ιξώδες προσδιορίστηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 298 έως 363K. Λόγω της υψηλής υγροσκοπικότητας των δειγμάτων, και οι δύο ιδιότητες μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα ιξωδόμετρο Anton Paar SVM 3000/G2 Stabinger που παρέχεται με ένα θερμοστάτη υψηλής ακρίβειας με σταθερότητα της τάξης του 0.005K, βαθμονομημένη από τον κατασκευαστή. Οι αβεβαιότητες στις μετρήσεις της πυκνότητας (με διόρθωση ιξώδους) και του ιξώδους είναι  $\pm 0.0005 \text{ g cm}^{-3}$  και 0.35%, αντίστοιχα. Ο εξοπλισμός απαιτεί ένα συνολικό όγκο δείγματος μόνο 2.5 ml για τον προσδιορισμό και των δυο ιδιοτήτων και με την αποφυγή της επαφής με την ατμόσφαιρα αποφεύγεται η συλλογή υγρασίας από τον αέρα.

Στο Κεφάλαιο 7, ηλεκτρονικά φάσματα υπεριώδους-ορατού (UV-VIS) ελήφθησαν με ένα φασματοφωτόμετρο Hitachi 3010 μετρώντας την ανακλαστικότητα (R%) και διαπερατότητα (T%) τους. Τα φάσματα UV-VIS παρουσιάζονται σε μονάδες απορρόφησης (A%) ( $A\% = 100R\% - T\%$ ). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δυο τμήματα της ψευδο-κυψελίδας που αποτελούνται από πανομοιότυπα γυαλιά μικροσκοπίου διαχωριζόμενα από ένα θερμοπλαστικό διαχωριστικό. Ο στερεοποιημένος ηλεκτρολύτης ενσωματώθηκε ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια και στη συνέχεια η κυψελίδα σφραγίστηκε στους 130°C, ενώ ο υγρός ηλεκτρολύτης εισήχθη στην κυψελίδα δια μέσου μιας ήδη υπάρχουσας οπής, υπό κενό.

Στο Κεφάλαιο 8, Τα περιθλασιγράμματα ακτίνων-X του GO και του rGOV ελήφθησαν με το περιθλασίμετρο ακτίνων-X (SIEMENS D500) χρησιμοποιώντας δευτερογενή μονοχρωμάτορα γραφίτη και ακτινοβολία CuK $\alpha$ , που λειτουργεί σε γεωμετρία Bragg - Bretano. Το μετρούμενο εύρος  $2\theta$  (5° - 90°) σαρώθηκε με βήματα των 0.03°/3s. Η τάση επιτάχυνσης και το ρεύμα που εφαρμόστηκε ήταν 40kV και 35mA, αντίστοιχα. Οι ανακλάσεις ταυτοποιήθηκαν με τη βοήθεια των καρτών αναφοράς PDF του Διεθνούς Κέντρου για Δεδομένα Περίθλασης. Η μορφολογία των υμενίων rGOV παρατηρήθηκε χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Χρησιμοποιήθηκε ένα μικροσκόπιο FEI Inspect με νήμα βολφραμίου που θερμαίνεται στα 25kV. Προκειμένου να βελτιωθεί η αγωγιμότητα της επιφάνειας των δειγμάτων, εφαρμόστηκε η πρότυπη εναπόθεση χρυσού μέσω της εξάχνωσης κενού.

Γραμμικά Βολταμμογραφήματα κατεγράφησαν σε συμμετρικές κυψελίδες ηλεκτροδίων πλατίνας (που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο sputtering), με πλήρωση αυτών με τους υπό μελέτη ηλεκτρολύτες. Τα πειράματα LSV διεξήχθησαν με την χρήση του ποτενσιοστάτη Autolab PGSTAT-30 (Ecochemie), με ρυθμό σάρωσης τα 10 mV sec<sup>-1</sup> και εύρος τάσης από -0.7 έως +0.7 V vs. Pt (-1 έως +1 V vs. Pt στο Κεφάλαιο 8). Ηλεκτροχημικά φάσματα εμπέδησης (EIS) καταγράφηκαν στις ίδιες συμμετρικές



κυψελίδες, με τον ίδιο ποτενσιοστάτη, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με αναλυτή απόκρισης συχνότητας (FRA), σε 0 V vs. Pt υπό συνθήκες σκότους, με εύρος συχνοτήτων από 100 kHz ως 10 mHz. Προκειμένου να προσδιοριστεί με ακρίβεια η σταθερά αγωγιμότητας της κυψελίδας, διεξήχθη βαθμονόμηση χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο διάλυμα (10mM KCl σε νερό) με γνωστή αγωγιμότητα ( $1413 \text{ mScm}^{-1}$ ). Τα φάσματα που ελήφθησαν προσομοιώθηκαν με το λογισμικό της FRA που παρέχεται από την Autolab, χρησιμοποιώντας κατάλληλα ισοδύναμα κυκλώματα.

Οι μετρήσεις Ρεύματος-Τάσης (I-V) πραγματοποιήθηκαν φωτίζοντας την ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα με προσομοιωμένο ηλιακό φως (1 sun,  $1000 \text{ Wm}^{-2}$ ) προερχόμενο από πηγή 300W-Xe (Oriel) σε συνδυασμό με οπτικό φίλτρο AM 1.5G. Η ενεργός επιφάνεια των ηλιακών κυψελίδων ήταν καθορισμένη στα  $0.15 \text{ cm}^2$ , μέσω μιας κατάλληλης μαύρης μάσκας, η οποία τοποθετήθηκε μπροστά από την ηλιακή κυψελίδα για την αποφυγή δημιουργίας «αγωγών» φωτός μέσα στην κυψελίδα. Τα χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V characteristics) των ηλιακών κυψελίδων ελήφθησαν επίσης μέσω Βολταμετρίας Γραμμικής Σάρωσης στον ποτενσιοστάτη της Autolab, σε λειτουργία 2 ηλεκτροδίων και με ρυθμό σάρωσης  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Μετρήσεις εμπέδησης (EIS) σε ολοκληρωμένες κυψελίδες πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες σκότους σε ένα εύρος δυναμικού από 0 έως 0.9 V vs. Pt και οι χρόνοι μεταφοράς ηλεκτρονίων σε διαφορετικές εντάσεις φωτός προσδιορίστηκαν με μετρήσεις φωτορεύματος διαμορφωμένης έντασης της φωτεινής ακτινοβολίας (IMPS) χρησιμοποιώντας το ίδιο σύστημα (Autolab). Ως φωτεινή πηγή τόσο για AC όσο και για DC φωτισμό χρησιμοποιήθηκε μια δίοδος εκπομπής στο κόκκινο ( $\lambda=625\text{nm}$ ), ελεγχόμενη από το FRA. Ο φωτοηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός και ο φωτοβολταϊκός χαρακτηρισμός εκτελέστηκε σε μια παρτίδα τουλάχιστον τριών κυψελίδων DSCs για κάθε ηλεκτρολύτη, και προέκυψε η μέση τιμή (χωρίς σημαντική απόκλιση) των αποτελεσμάτων. Τα αποτελέσματα από τις ηλεκτροχημικές και φωτοηλεκτροχημικές μετρήσεις που παρουσιάζονται προέρχονται από τις κυψελίδες με τη βέλτιστη απόδοση.

Η γήρανση των κυψελίδων πραγματοποιήθηκε με την εισαγωγή τους σε έναν ηλιακό σταθμό ελέγχου της ATLAS (CPS+ / METEK) υπό φωτισμό προσομοίωσης ενός ήλιου 1 sun στους  $60^\circ\text{C}$ .



## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. M. Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 164 (2004) 3–14.
- [2]. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*. 253 (1991) 737–740.
- [3]. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Dye-sensitized solar cells.*, *Chemical Reviews*. 110 (2010) 6595–663.
- [4]. D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J.F. Guillemoles, I. Riess, *Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells*, *J Phys Chem B*. 104 (2000) 2053–2059.
- [5]. M. Grätzel, *Inorganic Chemistry*. 44 (2005) 6841–51.
- [6]. D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J.F. Guillemoles, I. Riess, *Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells*, *J Phys Chem B*. 104 (2000) 2053–2059.
- [7]. J. Muscat, V. Swamy, N.M Harrison, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 224112.
- [8]. S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Nat. Chem.*, 2014, 6, 242.
- [9]. S.-D. Mo, W.Y. Ching, *Physical Review B*. 51 (1995) 23–32.
- [10]. Saito M. Fujihara S. *Energy Environ. Sci*. 1 (2008) 280.
- [11]. B. Onwona-Agyeman, S. Kaneko, A. Kumara, M. Okuya, K. Murakami, A. Konno, K. Tennakone, *Jpn J. Appl. Phys. Part 2* 44 (2005).
- [12]. P. Guo, M.A Aegerter, *Thin Solid Films* 351 (1999) 290.
- [13]. C. Nasr, S. Hotchandani, P. Kamat, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4944.
- [14]. Z. Kedebe, S. –E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 51 (1998) 291.
- [15]. S. A. Haque, Y. Tachibana, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1745.
- [16]. L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4543.
- [17]. C. Nasr, S. Hotchandani, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4944.
- [18]. M. Alebbi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, G. M. Hasselmann, G. J. Meyer, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7577.
- [19]. Brennecke, J.F., Maginn, E.J., *AIChE J.* 2001, 47 (11) 2384-2389.
- [20]. Holbrey, J.D., Seddon, K.R., *Ionic liquids*, *Clean Prod. Proc.* 1999, 1, 223-236
- [21]. Armand M, Endres F, MacFarlane DR, Ohno H, Scrosati B., *Nature Materials* 2009,8:621-629.
- [22]. Earle MJ, Esperanca JMSS, Gilea MA, Canongia Lopes JN, Rebelo LPN, Magee JW, et al. *Nature* 2006,439:831-834.
- [23]. N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, 143, (1996), 3099.

- [24].H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito, Y.Miyazaki, *Chem. Lett.*, (2001), 26.
- [25].W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem Commun.*, (2002), 374.
- [26].W. Kubo, K. Murakoshi, S. Yoshida, T. Kitamura, Y. Wada, H. Shirai, S. Yanagida, *Chemistry Letters* (2002), 948.
- [27].Ding, I. K.; Tétreault, N.; Brillet, J.; Hardin, B. E.; Smith, E. H.; Rosenthal, S. J.; Sauvage, F.; Grätzel, M.; McGehee, M. D. *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 2431– 2436.
- [28].Xu B., Tian H., Lin L., Qian D., Chen H., Zhang J., Vlachopoulos N., Boschloo G., Luo Y., Zhang F., Hagfeldt A., Sun L.(2015) *Adv. Energy Mater.*, 5: 1401185.
- [29].U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature* ,1998, 395, 583-585.
- [30].Xu, B., Sheibani, E., Liu, P., Zhang, J., Tian, H., Vlachopoulos, N., Boschloo, G., Kloo, L., Hagfeldt, A. and Sun, L. 2014.
- [31].A. Mishra, M. Fischer, και P. Bauerle, *Angewandte Chemie Int.*,48, 2474-2499, 2009.
- [32].N. Sekar, V.Y. Gehlot, *Resonance*, 2010.
- [33].S.R. Jang, J. Yum, C. Klein, K.J Kim, P. Wagner, D. Officer, M. Grätzel, M. Nazeeruddin, *J. Phys. Chem.*,113, 1998-2003, (2009).
- [34].Hagfeldt A, Gratzel M. *Molecular photovoltaics. Acc. Chem. Res.* 2000;33:269–277.
- [35].M. Grätzel *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4 (2003) 145–153.
- [36].Wu, K.-L., Ho, S.-T., Chou, C.-C., Chang, Y.-C., Pan, H.-A., Chi, Y. and Chou, P.-T. (2012), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51: 5642–5646.
- [37].A. Islam, H. Sugihara, K. Hara et al., *Inorganic Chemistry*, vol. 40, no. 21, pp. 5371–5380, 2001.
- [38].E. A. M. Geary, L. J. Yellowlees, L. A. Jack et al., *Inorganic Chemistry*, vol. 44, no. 2, pp. 242–250, 2005.
- [39].E. A. M. Geary, K. L. McCall, A. Turner et al., *Dalton Transactions*, no. 28, pp. 3701–3708, 2008.
- [40].E. A. M. Geary, N. Hirata, J. Clifford et al., *Dalton Transactions*, no. 19, pp. 3757–3762, 2003.
- [41].G. M. Hasselmann and G. J. Meyer, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 212, part 1, pp. 39–44, 1999.
- [42].S. Sakaki, T. Kuroki, and T. Hamada, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 6, pp. 840–842, 2002.
- [43].T. Bessho, E. C. Constable, M. Graetzel et al., *Chemical Communications*, no. 32, pp. 3717–3719, 2008.

- [44].S. Ferrere, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 329, no. 1, pp. 79–92, 2002.
- [45].S. Ferrere and B. A. Gregg, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, no. 4, pp. 843–844, 1998.
- [46].S. Ferrere, *Chemistry of Materials*, vol. 12, no. 4, pp. 1083–1089, 2000.
- [47].Wang, Z.-S., Cui, Y., Hara, K., Dan-oh, Y., Kasada, C. and Shinpo, A. (2007) *Adv. Mater.*, 19: 1138–1141.
- [48].Zhong-Sheng Wang, Yan Cui, Yasufumi Dan-oh, Chiaki Kasada, Akira Shinpo, Kohjiro Hara, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112 (43), pp 17011–17017.
- [49].Sandra M. Feldt, Elizabeth A. Gibson, Erik Gabrielsson, Licheng Sun, Gerrit Boschloo, and Anders Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 16714–16724.
- [50].Thomas W. Hamann *Dalton Trans.*, 2012, 41, 3111–3115.
- [51].Jae Hui Rhee, Chih-Chun Chung, Eric We NPG *Asia Materials* (2013) 5, e68
- [52].L. J. Diguna, Q. Shen, J. Kobayashi and T. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* 91, 023116 (2007).
- [53].H. C. Chen, C. W. Lai, I. C. Wu, et al., *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 5451–5455, (2011).
- [54].Y.L. Lee, Y.S. Lo, *Adv. Funct. Mater.* 19, 604–609 (2009).
- [55].R. Plass, S. Pelet, J. Krüger, M. Grätzel, U. Bach, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7578–7580
- [56]. Ip AH, Thon SM, Hoogland S, Voznyy O, Zhitomirsky D, Debnath R, Levina L, Rollny LR, Carey GH, Fischer A, Kemp KW, Kramer IJ, Ning Z, Labelle AJ, Chou KW, Amassian A, Sargent EH. *Nat Nanotechnol.* (2012) 7(9):577-82
- [57].Néstor Guijarro, Mathieu S. Prévot and Kevin Sivula, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2015) 17, 15655-15674.
- [58].Heo JH, Im SH, Kim H-J, Boix PP, Lee SJ, Seok SI, Mora-Sero I, Bisquert J. , *J Phys Chem C.* (2012) 8:20717–20721.
- [59].Y.L. Lee, Y.S. Lo, *Adv. Funct. Mater.* 19, 604–609 (2009)
- [60].Santra P. K. & Kamat P. V. Mn-Doped Quantum Dot Sensitized Solar Cells: A Strategy to Boost Efficiency over 5%. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 2508-2511 (2012)
- [61].J. Wang, I. Mora-Seró, Z. Pan, K. Zhao, H. Zhang, Y. Feng, G. Yang, X. Zhong and J. Bisquert, *J. Am. Chem. Soc.*, (2013) 135, 15913–15922 .
- [62].Zhenxiao Pan, Ke Zhao, Jin Wang, Hua Zhang, Yaoyu Feng, and Xinhua Zhong *ACS Nano* (2013) 7 (6), 5215-5222.
- [63].Ip AH, Thon SM, Hoogland S, Voznyy O, Zhitomirsky D, Debnath R, Levina L, Rollny LR, Carey GH, Fischer A, Kemp KW, Kramer IJ, Ning Z, Labelle AJ, Chou KW, Amassian A, Sargent EH. *Nat Nanotechnol.* (2012) Sep;7(9):577-82.

- [64].Chang, J. A.; Im., S. H.; Lee, Y. H.; Kim, H.-j.; Lim, C.-S.; Heo, J. H.; Seok, S. I. *Nano Lett.* (2012) 12, 1863–1867.
- [65].N.-G.J. Park, *Phys. Chem. Lett.*, 4 (2013), pp. 2423–2429
- [66]. G. Hodes, *Science*, 342 (2013), pp. 317–318
- [67]. J.J. Bisquert *Phys. Chem. Lett.*, 4 (2013), pp. 2597–2598
- [68].Kojima A., Teshima K., Shirai Y. & Miyasaka. T. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050–6051 (2009)
- [69].Im J.-H., Lee C.-R., Lee J.-W., Park S.-W. & Park N.-G. *Nanoscale* 3, 4088–4093 (2011).
- [70].Hui-Seon Kim,Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, Jacques E. Moser, Michael Grätzel, and Nam-Gyu Park, *Sci. Rep.*, 2 (2012), p. 591
- [71].L. J. Diguna, Q. Shen, J. Kobayashi, T. Toyoda. *Appl. Phys.Lett.* 91, 023116 (2007).
- [72].Ball, J. M.; Lee, M. M.; Hey, A.; Snaith, H. J. *Energy Environ. Sci.* (2013) 6, 1739–1743.
- [73].Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Gao,P.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. *Nature* (2013) 499, 316–319
- [74].Liu, D. & Kelly, T. L. *Nature Photon.* 8, 133–138 (2013)
- [75].Liu, M., Johnston, M. B. & Snaith, H. J.. *Nature* 501, 395–398 (2013).
- [76].Jacob Tse-Wei Wang, James M. Ball, Eva M. Barea, Antonio Abate, Jack A. Alexander-Webber, Jian Huang, Michael Saliba, Iván Mora-Sero, Juan Bisquert, Henry J. Snaith, and Robin J. Nicholas pp 724–730 Publication Date (Web): December 16 2013
- [77].N.J. Jeon, Nam Joong Jeon, Hag Geun Lee, Young Chan Kim, Jangwon Seo, Jun Hong Noh, Jaemin Lee, Sang Seok . *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014), pp. 7837–7840.
- [78].W. A. Laban and L. Etgar, *Energy Environ. Sci.* (2013) 6, 3249–3253
- [79].Carnie, M.J., Charbonneau, C., Davies, M.L., Troughton, J., Watson, T.M., Wojciechowski, K., et al., *Chem. Commun. (Camb)* (2013) 49, 7893–7895.
- [80]. N.-G.J. Park , *Phys. Chem. Lett.*, 4 (2013), pp. 2423–2429
- [81]. Meidan Ye, Xiaoru Wen, Mengye Wang, James Icozzia, Nan Zhang, Changjian Lin, Zhiqun Lin, *Materials Today*, 18 3 (2015) 155
- [82]. Y. Mizukoshi, Y. Makise, T. Shuto, J. Hu, A. Tominaga, S. Shironita, S. Tanabe, *Ultrasoni. Sonochem.* 14 (2007) 387
- [83]. N. Strataki, N. Boukos, F. Paloukis, S.G, Neophytides, P. Lianos, *Photochem. Photobiol.Sci.* 8 (2009) 639
- [84]. A. Kay, M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 44 (1996) 99

- [85]. H. Pettersson, T. Gruszecki, R. Bernhard, L. Haggman, m. Gorlow, G. Boschloo, T. Edvinsson, L. Kloo, A. Hagfeldt, Prog. Photovoltaics 15 (2007) 113
- [86]. T.N Murakami, S. Ito, Q. Wang, Md. K. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Liska, R. Humphry-Baker, P. Comte, p. Pechy, m. Grätzel, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A2255
- [87]. K. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Kumagai, S. Yanagida, Chem. Lett. 32 (2003) 28
- [88]. H. Kusama , H. Arakawa, Int. Conf. Photochem., Nara, Japan, (2003) 103
- [89]. G.P. Smestad, “Optoelectronics of Solar Cells”, SPIE Press, Washington 2002
- [90]. Γεώργιος Συρροκόστας, *Ανάπτυξη και μελέτη ημιαγώγιμων και μεταλλικών νανοδομών για εφαρμογή σε φ/β κυψελίδες και φωτοηλεκτροχρωμικές διατάξεις*, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών 2013
- [91]. J.P. Charles, M. Abdelkrim, Y.H. Muoy, P. Mialhe, Solar Cells. 4 (1981) 169–178.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

### Διερεύνηση μιγμάτων δυαδικών ιοντικών υγρών για βελτιστοποίηση του ηλεκτρολύτη

---

Οι μεγαλύτερες αποδόσεις σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες, της τάξης του 13%, έχουν σημειωθεί με ηλεκτρολύτες με βάση οργανικούς διαλύτες [1,2]. Ωστόσο, τα συστήματα αυτά εμφανίζουν πλήθος μειονεκτημάτων, τα σημαντικότερα από τα οποία είναι η εξάτμιση του διαλύτη και η διαρροή του ηλεκτρολύτη από την κυψελίδα, προβλήματα που αποτελούν τροχοπέδη στην διάρκεια ζωής της διάταξης καθώς και στην εφαρμογή αυτού του τύπου φωτοβολταϊκών σε μεγάλη κλίμακα. Ως εναλλακτική λύση σε πολλά από τα προβλήματα που προκύπτουν από την χρήση οργανικών διαλυτών προτείνεται η χρήση ιοντικών υγρών. [3,4]

Στην πραγματικότητα, η χρήση των ιοντικών υγρών ως αγώγιμα μέσα σε ηλεκτροχημικά κελιά χρονολογείται από την πρωτότυπη εργασία που αφορά τήγματα χλωροαργιλικών αλάτων του αλκυλοπυριδινίου (alkylpyridinium chloroaluminate melts) και παρουσιάστηκε από τους Osteryoung et al. το 1975 [5]. Το 1992, η σεμιναριακή εργασία [6] των Wilkes και Zaworotko πάνω στο θέμα των ,σταθερών στον αέρα και το νερό, ιοντικών υγρών αναβίωσε το συγκεκριμένο πεδίο και ανέδειξε επιπλέον εφαρμογές [7-10]. Η πρώτη εισαγωγή των ιοντικών υγρών σε ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών πραγματοποιήθηκε από την ομάδα του Grätzel, οι οποίοι χρησιμοποίησαν το ιωδιούχο ιοντικό υγρό 1-hexyl-3-methylimidazolium iodide [11], του οποίου, ωστόσο, το υπερβολικά μεγάλο ιξώδες (~2100 cP) περιορίζει σημαντικά την μεταφορά των οξειδοαναγωγικών ειδών του ηλεκτρολύτη, οδηγώντας σε μειωμένη απόδοση της αντίστοιχης ηλιακής κυψελίδας. Επιπλέον η χαμηλή ρευστότητα των ιωδιούχων ιοντικών υγρών δεν δύναται να βελτιωθεί αρκετά με τροποποίηση των οργανικών κατιόντων, εξαιτίας της αυξημένης πολικότητας του ιωδίου [12,13]. Για τον λόγο αυτό, τήγματα τα οποία είναι βασισμένα σε λιγότερο πολικά ανιόντα έχουν αναμιχθεί επιτυχώς με άλατα με βάση το ιώδιο, προκειμένου να κατασκευαστούν ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών με αυξημένη ρευστότητα [14,15].

Τα ιοντικά υγρά που είναι ρευστά σε θερμοκρασία δωματίου (γνωστά ως Room Temperature Ionic Liquids-RTILs) τα οποία περιέχουν κατιόντα του 1,3-διαλκυλομιδαζολίου (1,3-dialkylimidazolium) παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω της ικανότητάς τους να επιδιαλυτώνουν ιοντικά και μοριακά είδη, καθώς και επειδή είναι

αναμίξιμα τόσο με οργανικούς διαλύτες, όσο και με τα περισσότερα από τα υπόλοιπα ιοντικά υγρά. Παρ'όλαυτά, οι αποδόσεις μετατροπής ισχύος των διατάξεων που χρησιμοποιούν αυτούς τους ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών παραμένουν μη ικανοποιητικές, συγκριτικά με τις αντίστοιχες των διατάξεων με ηλεκτρολύτες οργανικών διαλυτών [16-18]. Το αυξημένο ιξώδες των RTILs είναι ένα καίριο πρόβλημα για την ανάπτυξη φωτοβολταϊκών διατάξεων που θα χρησιμοποιούν αυτούς τους πολλά υποσχόμενους διαλύτες. Το ιξώδες των τυπικών RTILs είναι περίπου 100 φορές μεγαλύτερο από αυτό του ακετονιτριλίου (σε θερμοκρασία δωματίου), ενός από τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους οργανικούς διαλύτες για ηλεκτρολύτες ηλιακών κυψελίδων ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών [19]. Επιπροσθέτως του αυξημένου ιξώδους των ιοντικών υγρών 1,3-διαλκυλο ιμιδαζολίου (1,3-dialkylimidazolium), η εγγενώς υψηλή συγκέντρωση ιωδίου σε αυτού του είδους τους ηλεκτρολύτες δημιουργεί ένα «κανάλι» απενεργοποίησης των ηλεκτρονίων, μέσω αναγωγικής απόσβεσης της διεγερμένης κατάστασης του ευαισθητοποιητή, το οποίο παρακωλύει την αποδοτική λειτουργία της συσκευής [20]. Προκειμένου να προσπελαστούν τα προβλήματα και οι περιορισμοί στην διάχυση των ιόντων, που προαναφέρθηκαν, μια πολλά υποσχόμενη λύση στο πρόβλημα του ιξώδους και της αγωγιμότητας αποτελούν οι ηλεκτρολύτες με βάση δυαδικά μίγματα ιοντικών υγρών RTILs, τα οποία προκύπτουν μετά από ανάμιξη του 1-methyl-3-propylimidazoliumiodide (PMII), το οποίο είναι το ιοντικό υγρό της οικογένειας των ιωδιούχων αλκυλο-μεθυλο ιμιδαζολίων με το χαμηλότερο ιξώδες, με ένα ιοντικό υγρό χαμηλού ιξώδους και μεγάλης αγωγιμότητας όπως είναι το θειοκυάνιο (NCS), το δικυανοαμίδιο (DCA), τρικυανομεθανίδιο (TCM) και τετρακυανοβορίδιο (TCB) [20-23]. Καθώς το ιξώδες ενός ιοντικού υγρού εξαρτάται άμεσα από την αλληλεπίδραση μεταξύ του κατιονικού και ανιονικού μέλους του, είναι δυνατό να μειωθεί το ιξώδες και, κατ'έπекταση να μειωθούν οι περιορισμοί μεταφοράς, μεταβάλλοντας την δομή του ανιόντος. Βασισμένοι σε αυτό το δεδομένο, διερευνήσαμε ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα, το οποίο βασίζεται στο PMII, όπου και περιέχεται το OA ζεύγος  $I^-/I_3^-$ , και έχει καθορισμένη κατιονική δομή, σε σύζευξη με ένα πλήθος RTILs με διάφορα ανιόντα. Τα συστήματα αυτά, στην συνέχεια, χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρολύτες σε κυψελίδες ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών.

Μελετήθηκαν, χαρακτηρίστηκαν και ενσωματώθηκαν σε κυψελίδες ηλεκτρολύτες στους οποίους τον ρόλο του διαλύτη παίζει το ιοντικό υγρό (solvent free ηλεκτρολύτες). Αρχικά χρησιμοποιήθηκε το ιοντικό υγρό 1-propyl-3-methylimidazolium iodide (PMII) ως σύστημα αναφοράς, καθότι χρησιμοποιείται ευρέως στην βιβλιογραφία επειδή είναι εκείνο που, από την οικογένεια ιοντικών υγρών με ανιόν ιωδίου, έχει το μικρότερο

ιξώδες και την μεγαλύτερη αγωγιμότητα. Έχοντας ήδη πραγματοποιήσει βελτιστοποίηση του συστήματος, προχωρήσαμε στην τροποποίηση του ιοντικού υγρού-διαλύτη, αναμιγνύοντας το PMII με ιοντικά υγρά χαμηλού ιξώδους και μεγάλης αγωγιμότητας, προκειμένου να μειώσουμε το ιξώδες του ηλεκτρολύτη και ταυτόχρονα να αυξήσουμε την αγωγιμότητά του. Πραγματοποιήθηκε πλήρης μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτών με τα μίγματα ιοντικών υγρών που παρουσίασαν τα καταλληλότερα χαρακτηριστικά, δηλαδή χαμηλό ιξώδες και μεγάλη αγωγιμότητα.

Στους ηλεκτρολύτες με μίγματα ιοντικών υγρών έγινε πλήρης ηλεκτροχημική μελέτη, μέσω γραμμικής βολταμετρίας και φασματοσκοπίας εμπέδησης. Τέλος, οι νέοι ηλεκτρολύτες εφαρμόστηκαν σε ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένης τιτανίας, οι οποίες χαρακτηρίστηκαν ως προς τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους μέσω φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης και βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης [24]. Ο συνδυασμός ιοντικών υγρών οδήγησε σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες συνολικής απόδοσης μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική της τάξης του 5,7%, μέγεθος ικανοποιητικό συγκριτικά με τον ηλεκτρολύτη αναφοράς μας ( $\approx 7\%$ ), ο οποίος περιέχει οργανικό διαλύτη.

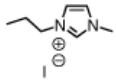
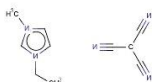
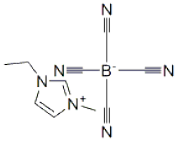
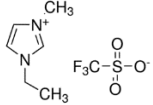
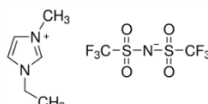

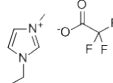
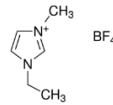
### **3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ**

#### **3.1.1 Υλικά**

Τα ιοντικά υγρά που χρησιμοποιήθηκαν αγοράστηκαν από την εταιρία Iolitec. Η χρωστική με εμπορικό κωδικό όνομα Z907 είναι μία χρωστική με βάση το  $\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{RuLL}'(\text{NCS})_2$  ( $\text{L} = 2,2'$ -bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid;  $\text{L}' = 4,4'$ -dinonyl-2,2'-bipyridine), που αγοράστηκε από την Dyesol UK. Διαφανή υποστρώματα αγωγίμου γυαλιού ελήφθησαν από την Pilkington (Active glass,  $15 \Omega/\text{m}^2$ ). Χρησιμοποιήθηκε πάστα  $\text{TiO}_2$ , Ti Nanoxide D/SP, της εταιρίας Solaronix, Switzerland, αποτελούμενη από μικρά (15-20 nm) και μεγαλύτερα σωματίδια (100 nm). Το  $\text{TiCl}_4$  με το οποίο έγινε η κατεργασία των υμενίων είναι της εταιρίας Fluka.



**Πίνακας 1.** Η δομή και των ιοντικών υγρών που χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία των σύνθετων οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών.

Όνομα	Συντομογραφία	Μοριακός Τύπος	Χημική δομή	Ιξώδες (cP) σε 25° C
1-propyl-3-methylimidazolium iodide	PMII [C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> im]I	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> I		1024 [25]
1-ethyl-3-methyl imidazolium tricyanomethanide	EMImTCM [C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im]TCM	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub>		≈ 15 [26]
1-ethyl-3-methyl imidazolium tetracyanoborate	EMImTCB [C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im]BCN <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> BN <sub>6</sub>		19.8 [27]
1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	EMImTf [C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im]Tf	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S		43 [28]
1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	EMimTFSI [C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im]TFSI	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>		18 [28]
1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide	EMimDCA [C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im]DCA	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub>		17 [28]
1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate	EMImATF [C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im]ATF	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		30 [29]
1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	EMImBF <sub>4</sub> [C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im] BF <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub>		27 [30]

### 3.1.2 Οξειδοαναγωγικοί ηλεκτρολύτες και ηλιακές κυψελίδες

Οι ηλεκτρολύτες που παρασκευάστηκαν με σκοπό την διερεύνηση της επίδρασης ενός δευτερεύοντος ιοντικού υγρού ως διαλύτη περιέχουν 0.1M LiI και 0.2 M I<sub>2</sub> και προέκυψαν διαλύοντας το οξειδοαναγωγικό ζεύγος σε μείγματα του βασικού ιοντικού υγρού [C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>im]I (= 1-propyl-3-methylimidazolium iodide) και ενός δευτερεύοντος ιοντικού υγρού, σε αναλογία 13:7 v/v. 0.4 M 4-tert-butyl pyridine (4-TBP) προστέθηκε σε όλους τους ηλεκτρολύτες για την αύξηση των αποδόσεων των φωτοβολταϊκών [24].

Τα μη-ιωδιούχα ιοντικά υγρά που χρησιμοποιήθηκαν ως δευτερεύοντα, στους ηλεκτρολύτες δυαδικών μιγμάτων ήταν αυτά που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Τα φωτοηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα Υ1, ευαισθητοποιημένα με την χρωστική Ζ907. Ανοιχτές (όχι σφραγισμένες) κυψελίδες κατασκευάστηκαν τοποθετώντας μία μικρή σταγόνα ηλεκτρολύτη πάνω στο ευαισθητοποιημένο φωτοηλεκτρόδιο, στο οποίο συμπιέζεται το αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας. Όλες οι ηλιακές κυψελίδες είχαν επιφάνεια  $0.25\text{cm}^2$  και μελετήθηκαν 1 ώρα μετά την κατασκευή τους

### 3.2 Φωτοχημικές, ηλεκτροχημικές και ιδιότητες μεταφοράς των οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών

Στις κυψελίδες ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών η μεταφορά των ηλεκτρονίων από το εξωτερικό κύκλωμα, που απαιτείται προκειμένου να αναγεννηθεί η οξειδωμένη κατάσταση του απορροφητή (χρωστική), μετά την έγχυση ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό, επιτυγχάνεται μέσω της διαμεσολάβησης του οξειδοαναγωγικού ζεύγους  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ . Συνεπώς, η φυσική διάχυση, ιδιαιτέρως των ανιόντων τριϊωδίου, στους ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών είναι μία καίρια διαδικασία που καθορίζει την φωτοβολταϊκή απόδοση των αντίστοιχων ηλιακών κυψελίδων. Για τον λόγο αυτό τα μεγέθη που μελετήθηκαν πρωτίστως σε αυτή την εργασία είναι η ιοντική αγωγιμότητα και η ιοντική διάχυση, μεγέθη τα οποία έχουν άμεση εξάρτηση με το ιξώδες των ηλεκτρολυτών.

Αυτές οι παράμετροι επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματική συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών σε μία ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα και προσδιορίστηκαν σε συμμετρικές κυψελίδες τύπου Pt /ηλεκτρολύτης/ Pt, με τη χρήση βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης (LSV, Σχ. 2a) και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS, Σχ. 2b). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συνοψίζονται στον Πίνακα 2.

Οι συντελεστές διάχυσης ( $D_{\text{app}}$ ) του ρεύματος κορεσμού του  $\text{I}_3^-$  εκτιμήθηκαν από τα καθοδικά ρεύματα σταθερής κατάστασης (Steady State) των γραμμικών βολταμμογραφήματων σύμφωνα με τη σχέση  $D_{\text{app}} = J_{\text{lim}} l / (2nFC)$ , όπου  $J_{\text{lim}}$  είναι η πυκνότητα ρεύματος κορεσμού,  $l$  είναι η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων,  $F$  είναι η σταθερά Faraday,  $C$  είναι η συγκέντρωση των ιόντων που βρίσκονται σε έλλειψη και περιορίζουν την διάχυση (εν προκειμένω το τριϊώδιο) και  $n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρεται κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση  $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$  [25]. Η σχέση αυτή δείχνει την άμεση συνάρτηση του ρεύματος κορεσμού με τις τιμές του συντελεστή διάχυσης. Εξ'αρχής, από τα γραμμικά βολταμμογραφήματα των 8

διαφορετικών ηλεκτρολυτών που μελετήθηκαν, παρατηρούμε την απόκλιση που παρουσιάζεται στο ρεύμα κορεσμού για το κάθε σύστημα, κάτι που είναι ενδεικτικό και για την απόδοση του εκάστοτε ηλεκτρολύτη, όταν εφαρμοστεί σε ηλιακή κυψελίδα, καθώς μέσω αυτού καθορίζεται το μέγιστο φορτίο που μπορεί να μεταφέρει ο ηλεκτρολύτης. Είναι, επιπλέον, εμφανής η θετική επίδραση των χαμηλού ιξώδους ιοντικών υγρών στους ηλεκτρολύτες με βάση το PMII, το οποίο ήταν αναμενόμενο καθώς οι ηλεκτρολύτες που προκύπτουν μετά την ανάμιξη μπορούν να έχουν έως και 10 φορές χαμηλότερο ιξώδες από το ηλεκτρολύτη με σκέτο PMII [26]. Όλα τα δυαδικά μίγματα ιοντικών υγρών παρουσιάζουν σημαντικά αυξημένες τιμές ρεύματος κορεσμού και κατ'επέκταση συντελεστών διάχυσης. Οι τιμές αυτές, του ρεύματος κορεσμού κυμαίνονται από 0.9 mA για τον ηλεκτρολύτη αναφοράς έως 1.7 mA για το δυαδικό μίγμα με το ιοντικό υγρό EMImBF<sub>4</sub>. Οι διαφορές αυτές προκύπτουν τόσο από το διαφορετικό ιξώδες του κάθε ηλεκτρολύτη όσο και από το διαφορετικό ανιόν του δευτερεύοντος ιοντικού υγρού, κάτι το οποίο είναι και ο βασικότερος παράγοντας, όπως προκύπτει και από τις περαιτέρω μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης, που πραγματοποιήθηκε στους 8 υπό μελέτη ηλεκτρολύτες.

Είναι γνωστό ότι το ιξώδες των ιοντικών υγρών καθορίζεται από την ελκτική ηλεκτροστατική δύναμη (Coulomb) που αναπτύσσεται μεταξύ του ανιόντος και του κατιόντος, από στερεοχημικό «πακετάρισμα» των ιόντων, την τάση να αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου καθώς και την ισχύ των δυνάμεων van der Waals [27], όπου συγκεκριμένα, το ιξώδες των μειώνεται αυξανόμενης της ιοντικής ακτίνας van der Waals.

Η επιλογή του ιοντικού υγρού με το κατάλληλο ανιόν είναι καθοριστική για την επίδοση του αντίστοιχου ηλεκτρολύτη, καθώς η δομή του ανιόντος, όπως η γεωμετρία και η κατανομή φορτίου, καθορίζουν την ισχύ της αλληλεπίδρασης κατιόντος-ανιόντος και τελικά τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, όπως είναι το ιξώδες, των ιοντικών υγρών. Η ικανότητα επίδοσης ανιόντων (anionic donor ability) και η κατανομή του αρνητικού φορτίου στην «ραχοκοκαλιά» του ανιόντος έχουν μεγάλη επίδραση στην ρευστότητα των ιοντικών υγρών. Για παράδειγμα, τα μεγάλα αρνητικά φορτία των ατόμων οξυγόνου, καθώς και η ασυμμετρική τους κατανομή, που παρέχουν θέσεις στις οποίες μπορεί να υπάρξει αλληλεπίδραση με το κατιόν [EMI], όπως στην περίπτωση του ανιόντος [ATF], προσδίδουν αυξημένη ικανότητα ανιονικού δότη στο συγκεκριμένο ιοντικό υγρό. Στο μετρίως δοτικό [TFSI], από την άλλη πλευρά, τα αρνητικά φορτία έχουν κατανομηθεί συμμετρικά στο άζωτο και τα τέσσερα άτομα οξυγόνου, ενώ στα μη δοτικά ανιονικά [BF<sub>4</sub>] και [B(CN)<sub>4</sub>] το αρνητικό φορτίο είναι κατανομημένο εξίσου στα άτομα φθορίου και κυανίου αντίστοιχα [28].

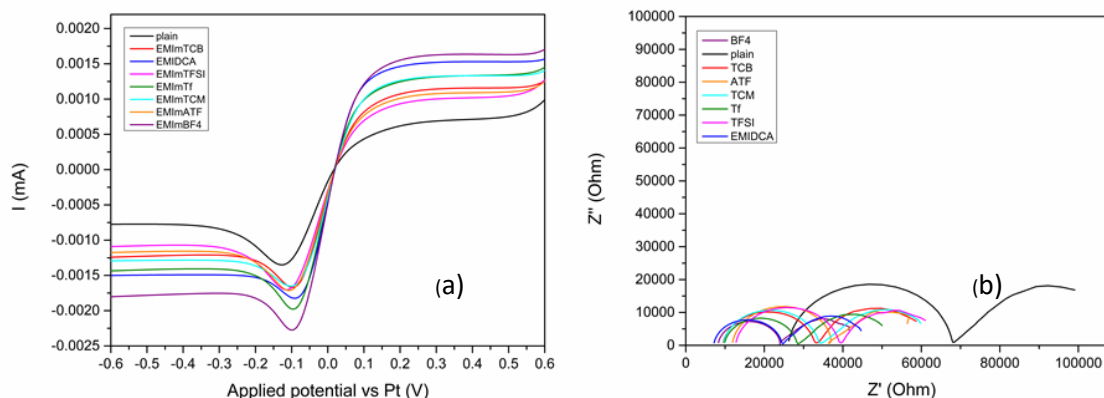
Γενικά, είναι επιθυμητό να έχουμε αυξημένο ρυθμό διάχυσης ιόντων (ion diffusion flux), για να επιτυγχάνεται η γρήγορη αναγέννηση της χρωστικής και η ταυτόχρονη αποφυγή επανασύνδεσης των φορτίων μεταξύ του οξειδωμένο ευαισθητοποιητή και των εγχυόμενων στο υμένιο τιτανίας ηλεκτρονίων. Το αναμενόμενο θα ήταν οι τιμές του συντελεστή διάχυσης των ιόντων  $I_3^-$  να είναι ευθέως εξαρτώμενες των τιμών του ιξώδους [29,30]. Κάτι τέτοιο δεν ισχύει στα υπό μελέτη συστήματά μας, καθώς η σύγκριση των τιμών ιξώδους των ηλεκτρολυτών και των αντίστοιχων συντελεστών διάχυσης δεν δείχνουν σαφή συσχέτιση, ακολουθώντας την κάτωθι σειρά :

- α. Ιξώδες**  $TCM < DCA < TFSI < TCB < BF_4 < ATF < Tf$   
**β. Συντελεστής διάχυσης**  $BF_4 > DCA > Tf > TCM > TCB > ATF > TFSI$

Αυτό είναι κάτι που έχει παρατηρηθεί ξανά στην βιβλιογραφία [31], από το οποίο μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων τριϊωδίου ακολουθεί μη-Στοκεσιανή συμπεριφορά.

Σε αυτό το σημείο, πρέπει να τονιστεί η σημαντική αύξηση των τιμών συντελεστή διάχυσης που παρατηρείται όταν στον ηλεκτρολύτη αναφοράς υπάρξει ανάμιξη με κάποιο άλλο ιοντικό υγρό χαμηλού ιξώδους και μεγάλης αγωγιμότητας. Η μεγαλύτερη αύξηση, της τάξης του 130% (από  $1.9$  σε  $4.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) παρουσιάζεται για το μίγμα με το ιοντικό υγρό  $EMImBF_4$ , το οποίο χαρακτηρίζεται από την μεγαλύτερη αγωγιμότητα μεταξύ των υπό μελέτη ηλεκτρολυτών.

Η αυξημένη ρευστότητα του ηλεκτρολύτη θα μπορούσε να επιτρέψει την χρήση σχετικά χαμηλής συγκέντρωσης τριϊωδίου, χωρίς επακόλουθη μείωση του φωτορεύματος. Η χρήση λιγότερου τριϊωδίου στον ηλεκτρολύτη μειώνει την διάχυτη οπτική απορρόφηση του τριϊωδίου, ενώ παράλληλα επιμηκύνει τον χρόνο ζωής των ηλεκτρονίων στο υμένιο τιτανίας, κάτι το οποίο ευνοεί την αυξημένη απόδοση συλλογής φορτίων.



**Σχήμα 2.** (a) Γραμμικά βολταμμογραφήματα σε λεπτές συμμετρικές κυψελίδες με ενσωματωμένους οξειδοαναγωγικά ενεργούς ηλεκτρολύτες με βάση τα 8 ιοντικά υγρά διμερών αλάτων και (b) Διαγράμματα Nyquist όπως προέκυψαν από τα φάσματα (EIS) χρησιμοποιώντας το παραπάνω συμμετρικό σύστημα.

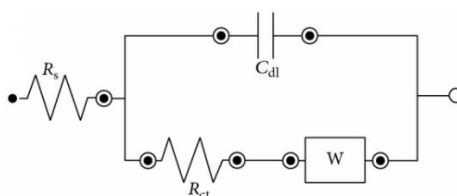
**Πίνακας 2.** Ηλεκτρικές παράμετροι (που προέκυψαν με προσομοίωση των φασμάτων EIS), συντελεστής διάχυσης του τριωδίου ( $D_{I_3^-}$ ) και ειδική αγωγιμότητα όπως προέκυψε από μετρήσεις EIS για τους 8 διαφορετικούς ηλεκτρολύτες (μετρημένα σε θερμοκρασία δωματίου).

Ηλεκτρολύτης (PMII/X)	$R_s$ (Ohm)	$R_{ct}$ (Ohm)	$\beta^2$ (s)	$^a D_{I_3^-}$ ( $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$^b D_{I_3^-}$ ( $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\text{mS cm}^{-1}$ )
Plain PMII	17.99	49	19.61	2.84	1.90	1.05
EMIImTCB	9.45	23.21	14.08	3.96	3.04	2.00
EMIImDCA	7.24	17.03	9.76	5.71	3.66	2.61
EMIImTFSI	12.68	26.15	16.33	3.41	2.65	1.49
EMIImTf	9.82	18.53	12.14	4.92	3.48	1.92
EMIImTCM	9.53	24.49	11.72	4.75	3.16	1.98
EMIImATF	11.9	24.55	13.94	4.00	2.87	1.59
EMIImBF <sub>4</sub>	8.35	15.25	10.82	5.15	4.40	2.26

<sup>a</sup>: προσδιορισμός μέσω EIS; <sup>b</sup>: προσδιορισμός μέσω LSV.

Προκειμένω να διευκρινιστεί περαιτέρω η μεταφορά ηλεκτρονίων (electron transport) στον ηλεκτρολύτη και η μεταφορά φορτίου (charge transfer) στην διεπιφάνεια μεταξύ του αντίθετου ηλεκτροδίου πλατίνας και του ηλεκτρολύτη (electrolyte/Pt) πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) και μελετήθηκαν οι ηλεκτρονιακές διεργασίες υπό σκότος [32-37].

Στο σχήμα 2β παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα Niquist που προέκυψαν από συμμετρικές κυψελίδες επιπλατινωμένου γυαλιού, οι οποίες περιείχαν τους υπό μελέτη ηλεκτρολύτες μιγμάτων ιοντικών υγρών. Γενικά, τα φάσματα αποτελούνται από ένα ημικύκλιο στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων, μια κλίση περίπου 45° που σχετίζεται με την περιοχή συχνοτήτων όπου εμφανίζεται η εμπέδηση Warburg, και ένα ημικύκλιο στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων. Η απόκριση στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων αποδίδεται στην μεταφορά φορτίου στην διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, ενώ η απόκριση στις χαμηλές συχνότητες συνδέεται με τις διεργασίες διάχυσης Warburg στον ηλεκτρολύτη [35,37]. Για την προσομοίωση χρησιμοποιήθηκε το ισοδύναμο κύκλωμα Randles (Σχήμα 3) , ενώ οι τιμές των αντιστάσεων που ελήφθησαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.



**Σχήμα 3.** Το κύκλωμα Randles που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση των διεργασιών ,όπου  $R_s$  = εν σειρά αντίσταση,  $R_{ct}$  = αντίσταση μεταφοράς φορτίου στην διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη,  $C_{dl}$  = χωρητικότητα διπλοστοιβάδας, και  $W$  = εμπέδηση Warburg.

Το ηλεκτρικό ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή των παραμέτρων που υπολογίστηκαν μέσω των αντιστάσεων ήταν του τύπου :  $R_s(C_{dl}[R_{ct}O])$ , όπου  $R_s$  είναι η εν σειρά αντίσταση,  $R_{ct}$  και  $C_{dl}$  η αντίσταση μεταφοράς φορτίου και η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα και  $O$  ένα στοιχείο που καθορίζει την εμπέδηση διάχυσης, που εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση:  $Z_{Dif}(\omega) = R_{Dif} \{ [\coth(j\omega\tau)^{1/2}] / (j\omega\tau)^{1/2} \}$ , με  $R_{Dif} = B/Y_o$  και  $\tau = B^2$  [38]. Τόσο η εν σειρά αντίσταση ( $R_s$ ) όσο και η αντίσταση μεταφοράς φορτίου ( $R_{ct}$ ) στην διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη εμφανίζουν εξάρτηση από την ρευστότητα των ηλεκτρολυτών.

Οι μεγαλύτερες τιμές αντιστάσεων καταγράφησαν για τα μίγματα που περιέχουν τα ιοντικά υγρά EMImTFSI και EMImATF, κάτι που προδιαθέτει για την μειωμένη απόδοσή τους όταν ενσωματωθούν σε ηλιακές κυψελίδες, καθώς και οι δύο αντιστάσεις έχουν επίπτωση στον παράγοντα πλήρωσης, ενώ πολύ μεγάλες τιμές τους μπορεί να επιδράσουν και στο ρεύμα βραχυκύκλωσης. Εν αντιθέσει, τα μίγματα ιοντικών υγρών

με τα EMImBF<sub>4</sub> και EMImDCA παρουσιάζουν τις χαμηλότερες τιμές αντιστάσεων, σε πλήρη συμφωνία και με τις τιμές αγωγιμότητάς τους που υπολογίστηκαν στην συνέχεια, γεγονός ενδεικτικό για την υπεροχή τους ως μέρη ηλιακών κυψελίδων. Οι ηλεκτρολύτες με τις χαμηλότερες τιμές αντίστασης μεταφοράς φορτίου αναμένεται να αποδώσουν τις καλύτερες τιμές παραγόντων πλήρωσης, καθώς το χαρακτηριστικό αυτό συνδέεται άμεσα με την συμβατότητα του ηλεκτρολύτη με την κάθοδο.

Χρησιμοποιώντας την απλή εξίσωση  $\kappa=1/\rho$  (όπου  $\rho= R_s A/l$ ) [39], όπου  $\kappa$  η ειδική αγωγιμότητα,  $\rho$  η ειδική αντίσταση και  $A$  η ενεργή περιοχή της κυψελίδας σε cm<sup>2</sup>, μπορούν να προσδιοριστούν τιμές της τάξης του 1.5 έως 2.6 mS cm<sup>-1</sup>, με μεγαλύτερες εκείνες των ηλεκτρολυτών με τα ιοντικά υγρά EMImBF<sub>4</sub> και EMImDCA, για τα οποία σημειώθηκαν και οι χαμηλότερες τιμές της  $R_s$ .

Παρατηρείται η τάση μείωσης της ειδικής αγωγιμότητας κατά την αύξηση του ιξώδους, η οποία αντικατοπτρίζεται στις παρατηρούμενες διαφορές στους συντελεστές διάχυσης. Θα έπρεπε να σημειωθεί ότι η αγωγιμότητα όλων των ηλεκτρολυτών ήταν σημαντικά βελτιωμένη σε σύγκριση με τον ηλεκτρολύτη αναφοράς.

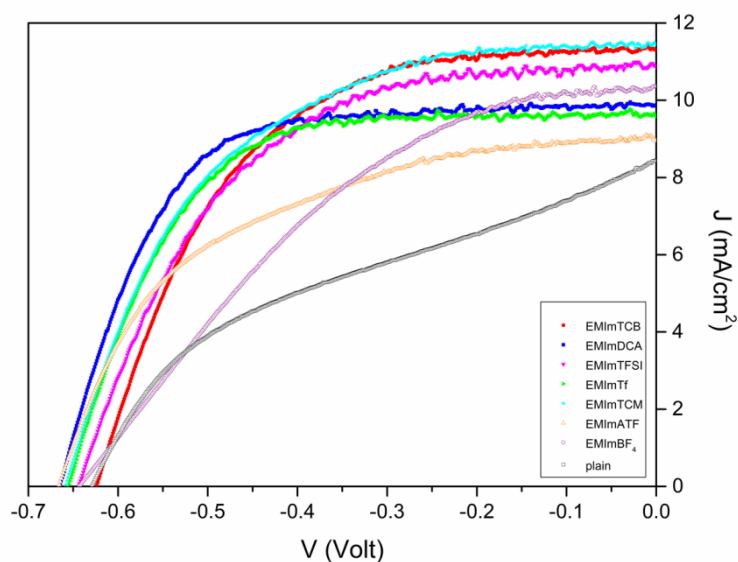
Οι συντελεστές διάχυσης του τριωδίου μπορούν να προσδιοριστούν ανεξάρτητα χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:  $D_{I_3}=(0.5l/B)^2$  [31]. Οι τιμές του  $D_{I_3}$  που προέκυψαν ήταν υψηλότερες (4 έως περίπου  $5.7 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) σε σύγκριση με εκείνες που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης, ωστόσο, η τάση που παρατηρήθηκε στις μετρήσεις πόλωσης, επιβεβαιώθηκε και σε αυτήν την περίπτωση. Αυτό το χαρακτηριστικό δεν είναι ασυνήθιστο καθώς παρόμοιες διαφορές στους συντελεστές διάχυσης είχαν παρατηρηθεί και νωρίτερα, όταν αυτοί είχαν προσδιοριστεί από μετρήσεις πόλωσης ή φασματοσκοπίας εμπέδησης σε συμμετρικές κυψελίδες με βάση το πρότυπο οξειδοαναγωγικό ζεύγος I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub> [31].

Οι τιμές των συντελεστών διάχυσης που προσδιορίστηκαν πειραματικά, ακολουθούν την τάση της ιοντικής αγωγιμότητας των ιοντικών υγρών που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε ηλεκτρολύτη (DCA>BF<sub>4</sub>>TCB>TCM>Tf>ATF>TFSI), γεγονός που επιδεικνύει την σημαντικότητα του χαρακτηριστικού αυτού και την επίδραση που έχει στους ηλεκτρολύτες που παρασκευάστηκαν.

### 3.3 Απόδοση των ηλιακών κυψελίδων

Οι οξειδοαναγωγικοί ηλεκτρολύτες που παρασκευάστηκαν ενσωματώθηκαν σε ηλιακές κυψελίδες νανοσωματιδιακών υμενίων τιτάνιας ευαισθητοποιημένα με την χρωστική Z907 ως φωτοάνοδο και εξετάστηκε η απόδοσή τους. Οι μετρήσεις φωτορεύματος-φωτοτάσης (καμπύλες J-V, Σχ.4) ελήφθησαν με την εφαρμογή εύρους δυναμικού από 0 V (συνθήκες μικρού κυκλώματος) έως την τάση ανοικτού κυκλώματος, υπό σταθερές συνθήκες φωτισμού 0.1, 0.23, 0.5 και 1 sun (AM 1.5 G) και οι ηλεκτρικές παράμετροι περιλαμβάνονται στον Πίνακα 3. Οι κυψελίδες που παρασκευάστηκαν παρέμειναν υπό ακτινοβολία έως ότου κατεγράφησαν σταθερές τιμές φωτορεύματος και φωτοτάσης. Λόγω της φύσης των ηλεκτρολυτών ιοντικών υγρών, αυτή η διαδικασία διαρκεί περίπου 20 λεπτά.

Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι όλες οι αποδόσεις (και τα υπόλοιπα μεμονωμένα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά) των ηλεκτρολυτών με μίγματα ιοντικών υγρών ήταν σε μεγάλο βαθμό ενισχυμένες σε σύγκριση με εκείνες που επιτεύχθηκαν με τον ηλεκτρολύτη αναφοράς (κατά μέσο όρο απόδοση της τάξης του 2.1 % που συνοδεύεται από πυκνότητα φωτορεύματος της τάξης του  $8.45 \text{ mA cm}^{-2}$ , τάση ανοικτού κυκλώματος 630 mV και παράγοντα πλήρωσης 0.39).



**Σχήμα 4.** Χαρακτηριστικά διαγράμματα ρεύματος-τάσης για τα υπό μελέτη συστήματα, υπό φωτισμό 1 ήλιου



**Πίνακας 3.** Ηλεκτρικές παράμετροι που ελήφθησαν από τα διαγράμματα J-V των DSCs με βάση διάφορους ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών, υπό διαφορετικά επίπεδα φωτισμού.

Ηλεκτρολύτης	Ένταση ακτινοβολήσης	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
No blend	1 sun	8.45	0.63	0.39	2.1
	0.5 sun	5.45	0.612	0.54	3.57
	0.23 sun	2.74	0.597	0.67	4.78
	0.1 sun	1.33	0.576	0.7	5.37
EMImTCB	1 sun	11.32	0.625	0.55	3.92
	0.5 sun	5.85	0.612	0.69	4.93
	0.23 sun	2.93	0.595	0.71	5.38
	0.1 sun	1.32	0.574	0.74	5.6
EMIDCA	1 sun	9.88	0.665	0.65	4.31
	0.5 sun	5.18	0.655	0.72	4.85
	0.23 sun	2.58	0.638	0.73	5.23
	0.1 sun	1.19	0.614	0.72	5.26
EMImTFSI	1 sun	10.86	0.645	0.54	3.8
	0.5 sun	5.64	0.636	0.68	4.91
	0.23 sun	2.79	0.621	0.7	5.27
	0.1 sun	1.25	0.598	0.77	5.81
EMImTf	1 sun	9.62	0.659	0.62	3.87
	0.5 sun	5.51	0.649	0.71	5.7
	0.23 sun	2.72	0.631	0.73	5.43
	0.1 sun	1.24	0.607	0.73	5.48
EMImTCM	1 sun	11.43	0.659	0.54	4.07
	0.5 sun	5.92	0.648	0.69	5.3
	0.23 sun	2.93	0.632	0.73	5.84
	0.1 sun	1.33	0.609	0.73	5.93
EMImATF	1 sun	8.96	0.666	0.52	3.12
	0.5 sun	4.87	0.655	0.71	4.52
	0.23 sun	2.46	0.640	0.73	5.02
	0.1 sun	1.13	0.618	0.75	5.21
EMImBF <sub>4</sub>	1 sun	10.37	0.644	0.41	2.73
	0.5 sun	5.45	0.632	0.57	3.92
	0.23 sun	2.73	0.615	0.65	4.78
	0.1 sun	1.25	0.593	0.70	5.17

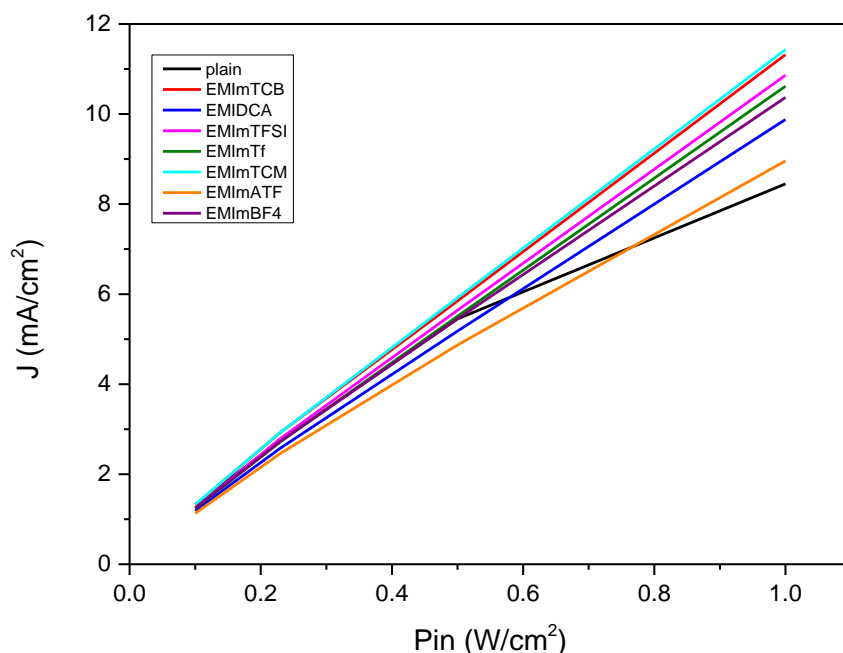
Παρατηρούμε ότι οι μεγαλύτερες αποδόσεις, της τάξης του 4.3 , 4.07 και 3.92% αντιστοίχως, επιτεύχθηκαν με τους ηλεκτρολύτες που περιέχουν τα ιοντικά υγρά EMImDCA, EMImTCM και EMImTCB, το οποίο συνάδει με την υψηλή αγωγιμότητα σε συνδυασμό με το χαμηλό ιξώδες των εν λόγω ιοντικών υγρών. Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί επιπλέον να εξηγηθεί από την γνωστή ικανότητα συντονισμού που έχουν τα συγκεκριμένα ανιόντα (highly coordinating anions), λόγω της παρουσίας της ομάδας CN, γεγονός που διευκολύνει την αλληλεπίδρασή τους με τα προσροφημένα μόρια χρωστικής και το OA ζεύγος, ενώ τα καθιστά ικανά να αλληλεπιδρούν με ευνοϊκό τρόπο και με τα 3 βασικά συστατικά της κυψελίδας (ημιαγωγός/χρωστική/ηλεκτρολύτης) [40].

Σε απόλυτη συμφωνία με τις τιμές αγωγιμότητας, που υπολογίστηκαν μέσω φασματοσκοπίας, χαρακτηριστικό το οποίο καθορίζει τις τιμές του ρεύματος βραχυκύκλωσης που μπορεί να αποδώσει μια κυψελίδα, οι υψηλότερες τιμές ρεύματος, στο οποίο οφείλεται και η αυξημένη απόδοση μετατροπής ηλιακής ενέργειας, εμφανίζεται στους ηλεκτρολύτες με τα ιοντικά υγρά EMImTCM και EMImTCB (11.43 και 11.32 mA/cm<sup>2</sup> αντίστοιχα). Παραδόξως ο ηλεκτρολύτης με το ιοντικό υγρό EMImDCA, ο οποίος κατάφερε την μεγαλύτερη των αποδόσεων μετατροπής, επέδειξε ικανοποιητική τιμή ρεύματος, όχι όμως μία από τις υψηλότερες. Παρ'όλαυτά, η αυξημένη τιμή του παράγοντα πλήρωσης που παρουσιάζει και η οποία ήταν αναμενόμενη, καθώς ο ίδιος ηλεκτρολύτης επέδειξε τις χαμηλότερες τιμές αντιστάσεων φασματοσκοπικά, αντισταθμίζει την μέτρια τιμή φωτορεύματος. Έτσι η κυψελίδα αυτή επιδεικνύει την μεγαλύτερη απόδοση και ο ηλεκτρολύτης αναδεικνύεται ως ο πιο κατάλληλος για εφαρμογή σε ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών. Κατά παρόμοιο τρόπο, ενώ από προηγούμενες μετρήσεις των συντελεστών διάχυσης, όπως και αγωγιμότητας, θα περιμέναμε ο ηλεκτρολύτης με το ιοντικό υγρό EMImBF<sub>4</sub> να είναι μεταξύ των αποδοτικότερων, καθώς εμφανίζει την δεύτερη μεγαλύτερη τιμή αγωγιμότητας και από τις χαμηλότερες τιμές αντιστάσεων, αυτό δεν παρατηρείται. Πράγματι, ο συγκεκριμένος ηλεκτρολύτης εμφανίζει αρκετά υψηλή τιμή φωτορεύματος, της τάξης του 10.37 mA/cm<sup>2</sup>, ωστόσο η απαγορευτικά χαμηλή τιμή του παράγοντα πλήρωσης (0.41) εξηγεί την χαμηλή απόδοση του συγκεκριμένου συστήματος όταν ενσωματώνεται σε ηλιακές κυψελίδες. Παρατηρώντας τις τιμές του παράγοντα πλήρωσης, όλα τα μίγματα ιοντικών υγρών που περιέχουν άτομα φθορίου παρουσιάζουν χαμηλές τιμές, κάτι που εξηγεί την μειωμένη τους απόδοση, παρά τις ικανοποιητικές τιμές φωτορεύματος που παρουσιάζουν. Αυτό αποτελεί μία ένδειξη μειωμένης συμβατότητας των ιοντικών αυτών ενώσεων με την κάθοδο πλατίνας,

καθιστώντας τα ως μη κατάλληλα για εφαρμογή σε ηλιακές κυψελίδες αυξημένης απόδοσης.

Η τάση ανοιχτού κυκλώματος Voc για μια ηλιακή κυψελίδα ορίζεται ως η διαφορά δυναμικού μεταξύ της ενέργειας Fermi του ημιαγωγού (TiO<sub>2</sub>) και το δυναμικό ισορροπίας του οξειδοαναγωγικού ζεύγους ( $I^-/I_3^-$ ) [41]. Εν προκειμένω, εφόσον το OA ζεύγος είναι ίδιο για όλους τους ηλεκτρολύτες, ο μόνος παράγοντας που θα μπορούσε να επηρεάσει την τάση ανοιχτού κυκλώματος είναι η μεταβολή στο επίπεδο Fermi του TiO<sub>2</sub>, μέσω προσκόλλησης φορτίων στην επιφάνειά του, τα οποία θα αλλάξουν τον ρυθμό επανασύνδεσης στην διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/τιτάνιας. Οι τιμές της τάσης ανοιχτού κυκλώματος για τα υπό μελέτη συστήματα κυμαίνεται από 0.625 ως 0.666 V, με μικρή διακύμανση μεταξύ των τιμών, και πολύ κοντά στην τάση ανοιχτού κυκλώματος του ηλεκτρολύτη αναφοράς (0.63 V), κάτι που δείχνει ότι δεν έχουμε αρνητική (upshift) ή θετική (downshift) μετατόπιση της ζώνης αγωγιμότητας του όταν TiO<sub>2</sub>, όταν προχωρήσουμε σε ανάμιξη ιοντικών υγρών στον ηλεκτρολύτη.

Οι κυψελίδες μελετήθηκαν ως προς την απόδοσή τους σε διαφορετικές εντάσεις ακτινοβολίας και τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Όλες οι αποδόσεις είναι σημαντικά αυξημένες σε σχέση με εκείνες που ελήφθησαν σε ακτινοβολία 1 ήλιου, με την μεγαλύτερη από αυτές να πλησιάζει το 6%, στην περίπτωση του ηλεκτρολύτη με το μίγμα ιοντικού υγρού με το EMImTCM, το οποίο ήδη έχει αναδειχθεί ως 1 από τα 3 πιο αποδοτικά. Η αύξηση αυτή οφείλεται κατά κύριο λόγο στην σημαντική βελτίωση του παράγοντα πλήρωσης για όλα τα μίγματα ηλεκτρολυτών που μελετώνται. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται από το αυξημένο ιξώδες των εν λόγω ηλεκτρολυτών, το οποίο καθιστά την απόκρισή τους πιο αργή σε σχέση με εκείνη των οργανικών διαλυτών, καθώς τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας δεν είναι σε αυτή την περίπτωση αμελητέα. Λόγω αυτού, υπάρχει και αυξημένη επανασύνδεση φορτίων σε υψηλές εντάσεις ακτινοβολίας, που σε συνδυασμό με την περιορισμένη διάχυση έχει αρνητικές επιπτώσεις στην απόδοση των κυψελίδων [42]. Παρ'όλαυτά, το αποτέλεσμα αυτό είναι πάρα πολύ σημαντικό, καθώς επιδεικνύει την καταλληλότητα των συγκεκριμένων ηλιακών κυψελίδων σε συνθήκες χαμηλής ακτινοβολίας και βέλτιστης εκμετάλλευσης της διάχυτης ακτινοβολίας.



**Σχήμα 5.** Διάγραμμα πυκνότητας φωτορεύματος ( $J_{sc}$ ) συναρτήσει της ισχύος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ( $P_{inc}$ ) για τις υπό μελέτη κυψελίδες.

Όλοι οι ηλεκτρολύτες παρουσίασαν απόκλιση από την τέλεια γραμμικότητα (Σχ. 5). Θα πρέπει να σημειωθεί, στο σημείο αυτό, ότι όσο υψηλότερη είναι η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, τόσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία στην οποία λειτουργεί η κυψελίδα. Αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει το ιξώδες των ηλεκτρολυτών, μειώνοντας την αντίσταση διάχυσης και αυξάνοντας το συντελεστή διάχυσης [43]. Ωστόσο, όπως μπορεί κανείς να δει από το Σχήμα 5, σε υψηλότερες εντάσεις φωτός ( $> 0.23$  sun) χάνεται η γραμμικότητα, γεγονός που συνεπάγεται σοβαρές απώλειες που προκαλούνται από την επανασύνδεση στο αντίθετο ηλεκτρόδιο, το οποίο μειώνει τον παράγοντα πλήρωσης, όπως επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

### 3.4 Συμπεράσματα Κεφαλαίου

Ένα πλήθος από ιοντικά υγρά χαμηλού ιξώδους και αυξημένης αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκε για την βελτιστοποίηση μίγματος ιοντικών υγρών, άνευ διαλύτη, με βάση το ωδιούχο 1-methyl-3-propyl imidazolium iodide (PMII), το οποίο είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο βιβλιογραφικά ιοντικό υγρό, για χρήση σε ηλιακές κυψελίδες.

Τα δυαδικά μίγματα ιοντικών υγρών χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες για το οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $I^-/I_3^-$  και χαρακτηρίστηκαν ως προς τις φυσικοχημικές τους

ιδιότητες, από το οποίο αναδείχθηκε το μίγμα ιοντικών υγρών με την μεγαλύτερη αγωγιμότητα και τον βέλτιστο συντελεστή διάχυσης. Στην συνέχεια, οι ηλεκτρολύτες ενσωματώθηκαν σε ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών, οι οποίες μελετήθηκαν ως προς τα ηλεκτρικά τους χαρακτηριστικά. Μετά από σύγκριση των μιγμάτων των ιοντικών υγρών που χρησιμοποιήθηκαν, καταλήξαμε στα βέλτιστα συστήματα, αυτά των ιοντικών υγρών EMImDCA και EMImTCM, των οποίων τα χαρακτηριστικά συνδυασμένα μας απέδωσαν κυψελίδες με αποδόσεις 4.31 και 4.07% αντίστοιχα, για ακτινοβολία έντασης 1 ηλίου, ενώ οι αποδόσεις αυτές αυξάνουν άρδην σε 5.26 και 5.93% αντίστοιχα σε χαμηλότερες συνθήκες φωτισμού. Από τα αποτελέσματα αυτά καταλήξαμε στην βελτιστοποίηση της σύνθεσης του ηλεκτρολύτη δυαδικών ιοντικών υγρών, ενώ παράλληλα μας δόθηκε το έναυσμα για περαιτέρω μελέτη των συγκεκριμένων συστημάτων.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1]. A. Yella, HW. Lee, HN Tsao, C. Yi, AK Chandiran, MK Nazeeruddin, EW-D Diau, C-Y Yeh, SM Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science*, (2011) 6056.
- [2]. S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B.F.E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M.K.Nazeeruddin, M. Gratzel, *Nature Chemistry*, **6** , (2014) 242.
- [3]. M. Marszalek, Z. Fei, D-R Zhu, R. Scopelliti, P.J Dyson, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **50**, (2011) 11561.
- [4]. Gorlov, M ; Kloo, L. *Dalton Trans.*, 2008, 2655.
- [5]. H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 3264.
- [6]. J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 965
- [7]. T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 2071.
- [8]. P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, 39, 3772.
- [9]. D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil and E. I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 1165.
- [10]. J. F. Wishart, *Energy Environ. Sci.*, 2009, 2, 956.
- [11]. N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhote, H. Pettersson, A. Azam and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143, 3099.
- [12]. W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada and S. Yanagida, *Chem. Commun.*, 2002, 374.
- [13]. Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel,

- Nat. Mater., 2008, 7, 626.
- [14]. H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito and Y. Miyazaki, Chem. Lett., 2001, 26
- [15]. R. Kawano, H. Matsui, C. Matsuyama, A. Sato, M. A. B. H. Suasn, N. Tanabe and M. Watanabe, J. Photochem. Photobiol., A, 2004, 164, 87
- [16]. R. Kawano and M. Watanabe, Chem. Commun., 2005, 2107.
- [17]. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar and M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 1166.
- [18]. D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 7732.
- [19]. A. Noda, K. Hayamizu and M. Watanabe, J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 4603
- [20]. P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J.-E. Moser, J. Teuscher, W. Kantelehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 6850
- [21]. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser and M. Grätzel, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 13280
- [22]. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker and M. Grätzel, Chem. Mater., 2004, 16, 2694
- [23]. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker and M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 7164.
- [24]. M. Dürr, A. Yasuda and G. Nelles, Appl. Phys. Lett., 2006, 89, 061110
- [25]. A. Hauch and A. Georg, Electrochim. Acta, 2001, 46, 3457.
- [26]. F. Hao, H. Lin, Y. Liu, G. Yang, G. Wang, J. Li, Electrochim. Acta 56, 2011, 56054
- [27]. P. Wasserscheid and T. Weldon, Ionic liquids in synthesis, Wiley Weinheim, Germany, 2002
- [28]. H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 19593
- [29]. F. Mazille, Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. J. Dyson, Inorg. Chem. 2006, 45, 1585
- [30]. C. Comminges, R. Barhdadi, M. Laurent, M. Troupel, J. Chem. Eng. Data, 2006, 51, 680
- [31]. M. Zistler, P. Wachter, P. Wasserscheid, D. Gerhard, A. Hinsch, R. Sastrawan, H. J. Gores, Electrochim. Acta, 2006, 52, 161
- [32]. Q. Wang, J. E. Moser and M. Grätzel, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 14945. 31 A. Hauch and A. Georg, Electrochim. Acta, 2001, 46, 3457.
- [33]. J. Bisquert, Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, 2, 4185.
- [34]. J. Bisquert, J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 325.

- [35]. F. F. Santiago, J. Bisquert, G. G. Belmonte, G. Boschloo and A. Hagfeldt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2005, 87, 117.
- [36]. R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl and J. Luther, *Electrochim. Acta*, 2002, 47, 4213.
- [37]. Q. Wang, S. Ito, M. Grätzel, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, J. Bisquert, T. Bessho and H. Imai, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 25210.
- [38]. T. Stergiopoulos, M. Bidikoudi, V. Likodimos and P. Falaras, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 24430.
- [39]. S.-J. Seo, S.-H. Yun, J.-J. Woo, D.-W. Park, M.-S. Kang, A. Hinsch and S.-H. Moon, *Electrochem. Commun.*, 2011, 13, 1391.
- [40]. R.D. Torres, S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 10742
- [41]. M. Grätzel, *Nature*, 2001, 414, 338
- [42]. M. Liberatore, A. Petrocco, F. Caprioli, C. La Mesa, F. Decker and C. A. Bignozzi, *Electrochim. Acta*, 2010, 55, 4025–4029.
- [43]. J. R. Jennings, Y. Liu, Q. Wang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 6637.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

### Επίδραση της ανθρακικής αλυσίδας του δευτερεύοντος ιοντικού υγρού στις ιδιότητες του ηλεκτρολύτη

---

Ένα μοναδικό χαρακτηριστικό των ιοντικών υγρών είναι ότι απλές αλλαγές στον συνδυασμό κατιόντος-ανιόντος ή τη φύση των τμημάτων που συνδέονται με κάθε ιόν επιτρέπουν στις φυσικές τους ιδιότητες να προσαρμόζονται για ειδικές εφαρμογές[1]. Στις DSCs, χρησιμοποιούνται μείγματα 2 ή 3 ILs, που εξυπηρετούν τόσο ως πηγή ιωδίου όσο και ως διαλύτης[2]. Ένα παράδειγμα της επιτυχούς χρήσης ιοντικών υγρών σε οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες είναι η κατασκευή εύκαμπτων και ελαφριών DSCs, με βάση πλαστικά υποστρώματα, τα οποία είναι ελκυστικά, ακόμη και αν η απόδοσή τους στη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας είναι μέτρια. Σε αυτές τις συσκευές, η χρήση οργανικών διαλυτών δεν είναι δυνατή, καθώς θα διαπερνούσαν όλα τα πλαστικά τοιχώματα της κυψελίδας. Συνήθως, το ιοντικό υγρό που ενεργεί ως πηγή ιωδίου είναι το 1-propyl-3-methylimidazolium iodide (MPII), το οποίο δείχνει μία αξιόλογη αγωγιμότητα της τάξης του  $0.58 \text{ mS cm}^{-1}$  σε θερμοκρασία δωματίου[3]. Για την περαιτέρω αύξηση αυτής της τιμής, είναι απαραίτητη μια καθαρή μείωση του υψηλού του ιξώδους ( $1000 \text{ cP}$  στους  $25^\circ\text{C}$ )[3]. Για το σκοπό αυτό, το MPII συνήθως αναμιγνύεται με ιοντικά υγρά με πολύ χαμηλότερες τιμές ιξώδους, τα οποία έχουν ως βάση το ιμιδαζόλιο και υποκατεστημένο αλκύλιο, που αποτελούνται από ανιόντα πλην του ιωδίου, όπως: τετρακυανοβορίδιο (tetracyanoborate) χωρίς φθόριο  $[\text{B}(\text{CN})_3]^-$ , δικυαναμίδιο (dicyanamide)  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  και τρικυανομεθανίδιο (tricyanomethanide)  $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$  (με τιμές ιξώδους χαμηλότερες από  $25 \text{ cP}$  στους  $25^\circ\text{C}$ )[4].

Η ανάμιξη του MPII με ILs χαμηλού ιξώδους έχει ως αποτέλεσμα μείγματα με πολύ χαμηλότερο ιξώδες από το MPII, ωστόσο, δεν μπορεί κανείς να προβλέψει τις ιδιότητες αγωγιμότητας του μείγματος, δεδομένου ότι στις περισσότερες περιπτώσεις η μεταφορά φορτίου δεν εμφανίζει συμπεριφορά σύμφωνη με την εξίσωση Stokes-Einstein [5]. Αυτή η ασυνήθιστη συμπεριφορά αποδόθηκε στις διαδικασίες ανταλλαγής δεσμών Grotthuss, που συμβάλλει στη φυσική ιοντική διάχυση καθώς και στις διεργασίες σχηματισμού ζευγών ιόντων, εξασφαλίζοντας την παραγωγή υψηλού ρεύματος βραχυκύκλωσης στις DSCs, παρά το υψηλό ιξώδες των ILs σε σύγκριση με τους οργανικούς διαλύτες[6]. Για τη μελέτη της συσχέτισης των ιδιοτήτων ιξώδους - αγωγιμότητας των μειγμάτων με βάση το MPII, με την απόδοση των ηλιακών



κυψελίδων που χρησιμοποιούν αυτό το είδος των ηλεκτρολυτών, έχουν πραγματοποιηθεί μόνο μερικές εργασίες που εστιάζουν κυρίως στην ανάμειξη του MPII με διαφορετικά ILs με βάση το ethyl-methylimidazolium ( $C_2mim$ )[7]. Χρησιμοποιώντας αυτά τα ιόντα, ελήφθησαν πολύ υποσχόμενες αποδόσεις μετατροπής ισχύος της τάξης του 7.4%, οδηγώντας σε αυξημένο ενδιαφέρον για το πεδίο. Αν και έχει πρόσφατα αναφερθεί η επίδραση της φύσης του κατιόντος και η ανιονική υποκατάσταση στο μόριο του IL (τα ILs περιέχουν ιμιδαζόλιο, πυριδίνιο, πυρρολιδίνιο και κατιόντα αμμωνίου, καθώς και τρικυανομεθανιδίου-TCM και ανιόντα τετρακυανοβορίου-TCB)[8], η βιβλιογραφία δεν έχει πληροφορίες σχετικά με το ρόλο και την επίδραση του τμήματος του αλκυλίου στη συμπεριφορά του αντίστοιχου οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη και την εφαρμογή τους στις ευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες.

Καθώς ο αριθμός των ILs που περιέχουν τα παραπάνω ιόντα είναι πολύ περιορισμένος και οι εφαρμογές τους έχουν διερευνηθεί ελάχιστα, είναι σημαντικό να εξεταστούν συστηματικά ιοντικά υγρά θερμοκρασίας δωματίου που αποτελούνται από ογκώδη και μη συμμετρικά οργανικά κατιόντα της οικογένειας των ιμιδαζολίων, και του ανιόντος τρικυανομεθανιδίου (tricyanomethanide)  $[C(CN)_3]^-$ . Σε αυτή την κατεύθυνση, προχωρήσαμε στην σύνθεση μιας σειράς ILs με βάση την ομάδα 1-αλκυλο-μεθυλιμιδαζόλιο, του τύπου  $C_nmimTCM$ , όπου το μήκος της αλυσίδας αλκυλίου προοδευτικά τροποποιείται αυξάνοντας τον αριθμό των ατόμων άνθρακα ( $n=2, 4, 6, 8$ ). Δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στο ρόλο του κατιόντος, σε αυτή την μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τα ιοντικά υγρά  $C_nmimTCM$ , μετά από ανάμειξη με MPII, σε μορφή μειγμάτων, ως οξειδοαναγωγικοί ηλεκτρολύτες χωρίς διαλύτη. Οι νέοι οξειδοαναγωγικοί ηλεκτρολύτες χαρακτηρίστηκαν λεπτομερώς και ενσωματώθηκαν με επιτυχία σε αναγεννητικές ηλιακές κυψελίδες DSCs. Επιπροσθέτως, προκειμένου να καταστούν οι ηλεκτρολύτες μας ακόμα πιο ανθεκτικοί[9-11], χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια πυριτίας για την στερεοποίησή τους [12-14] και η απόδοση των DSCs ημι-στερεάς κατάστασης, που περιέχουν τα εν λόγω συστήματα, διερευνήθηκε λεπτομερώς.

## **4.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ**

### **4.1.1 Υλικά**

Διαφορετικά ιοντικά υγρά με βάση το 1-alkyl-methylimidazolium chloride παρασκευάστηκαν στην εταιρία Iolitec. Η χρωστική με εμπορικό κωδικό όνομα Z907 είναι μία χρωστική με βάση το  $Ru^{2+}$ ,  $RuLL'(NCS)_2$  ( $L=2,2'$ -bipyridyl-4,4'-

dicarboxylic acid; L' = 4,40-dinonyl-2,2' bipyridine), που αγοράστηκε από την Dyesol UK. Διαφανή υποστρώματα αγωγίμου γυαλιού ελήφθησαν από την Pilkington (Active glass, 15 Ω/m<sup>2</sup>). Χρησιμοποιήθηκε πάστα TiO<sub>2</sub>, Ti Nanoxide D/SP, της εταιρίας Solaronix, Switzerland, αποτελούμενη από μικρά (15-20 nm) και μεγαλύτερα σωματίδια (100 nm). Το TiCl<sub>4</sub> με το οποίο έγινε η κατεργασία των υμενίων είναι της εταιρίας Fluka, ενώ τα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου (fumed silica nanoparticles NPs, S-5130, particle size: 7nm, surface area: 390 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) είναι της εταιρίας Sigma και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία (ξήρανση κτλ).

#### 4.1.2 Σύνθεση των ιοντικών υγρών

Τα νέα ιοντικά υγρά με βάση το 1-alkyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide συντέθηκαν σύμφωνα με τις πειραματικές διαδικασίες που καθορίζονται από την Iolitec. Συνοπτικά, 1 mol του αντίστοιχου ιοντικού υγρού χλωρίου με βάση το ιμιδαζόλιο (EMIM Cl, Bmim Cl, HMIM Cl ή OMIM Cl, > 98% , Iolitec ) διαλύθηκε σε 1500ml ξηρού διχλωρομεθανίου. 1,05 mol του τρικυανομεθανιδούχου νατρίου προστέθηκε απευθείας και το μείγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε για 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το μείγμα στη συνέχεια φιλτραρίστηκε μέσω σελίτη, το πρόδρομο υγρό εξατμίστηκε υπό μειωμένη πίεση και το προϊόν ξηράνθηκε υπό υψηλό κενό για 24 h στους 40°C. Η χρωματογραφία ιόντων έδειξε περιεκτικότητα Cl κάτω από 1%, ενώ η απόδοση της αντίδρασης και στις δυο περιπτώσεις υπερέβαινε το 90%. Η καθαρότητα ελέγχθηκε μέσω ιοντικής χρωματογραφίας.

#### 4.1.3 Προετοιμασία των ηλεκτρολυτών με βάση ιοντικά υγρά

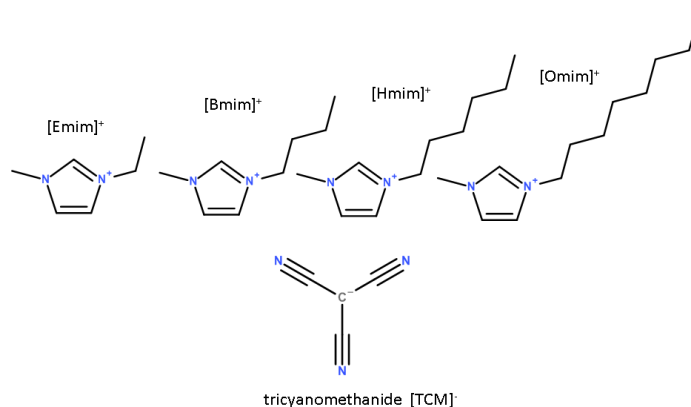
Οι ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών που αποτελούνται από 0.1 M LiI και 0.2 M I<sub>2</sub> παρασκευάστηκαν διαλύοντας το οξειδοαναγωγικό ζεύγος στο MPII (ηλεκτρολύτης αναφοράς) και σε ένα μείγμα από MPII/C<sub>n</sub>mimTCM [MPII=1-methyl-3-propylimidazolium iodide και C<sub>n</sub>mimTCM=1-alkyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide (n= 2, 4, 6, 8)], σε αναλογία 13:7 v/v. Επιπλέον, στο τελικό μείγμα προστέθηκε 0.4M 4-tert-butyl pyridine (4-TBP) για την αύξηση των αποδόσεων των φωτοβολταϊκών[15]. Για λόγους απλότητας οι

παραπάνω ηλεκτρολύτες θα αναφέρονται ως C2, C4, C6 και C8 ανάλογα με τις πιο πάνω συνθέσεις. Για τα τελικά πειράματα, οι παραπάνω ηλεκτρολύτες στερεοποιήθηκαν προσθέτοντας ποσότητα νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub> (5% w/w), υπό συνεχή ανάδευση (στη συνέχεια θα αναφέρονται ως C2-SiO<sub>2</sub>, C4-SiO<sub>2</sub>, C6-SiO<sub>2</sub>, C8-SiO<sub>2</sub>).

Τα φωτοηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα Υ1, ευαισθητοποιημένα με την χρωστική Z907. Ανοιχτές (όχι σφραγισμένες) κυψελίδες κατασκευάστηκαν τοποθετώντας μία μικρή σταγόνα ηλεκτρολύτη πάνω στο ευαισθητοποιημένο φωτοηλεκτρόδιο, στο οποίο συμπιέζεται το αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας. Όλες οι ηλιακές κυψελίδες είχαν επιφάνεια 0.25cm<sup>2</sup> και μελετήθηκαν 1 ώρα μετά την κατασκευή τους

## 4.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών

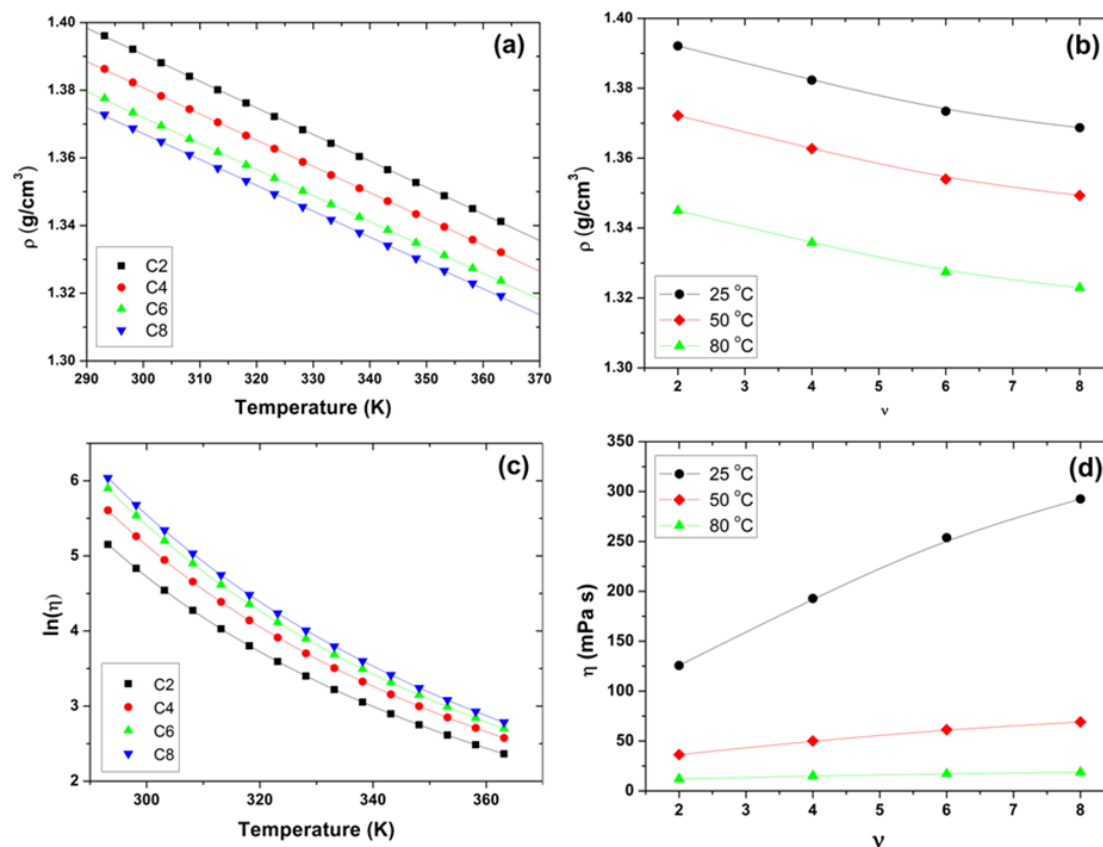
Οι μοριακές δομές των νέων ιοντικών υγρών (ILs) C<sub>n</sub>mimTCM που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη σύνθετων οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών φαίνονται στο Σχ. 1.



**Σχήμα 1.** Η δομή των νέων ιοντικών υγρών (ILs) C<sub>n</sub>mimTCM που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη σύνθετων οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών.

Τα ιοντικά υγρά C<sub>n</sub>mimTCM αναμίχθηκαν με MPII (σε σταθερή αναλογία 7: 13 v/v) και τα μείγματα που προέκυψαν χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών με την προσθήκη του LiI, I<sub>2</sub> και 4TBP[16]. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες και οι ιδιότητες μεταφοράς ιόντων των προκύπτων τεσσάρων νέων ηλεκτρολυτών είναι απαραίτητες για τη διερεύνηση και βελτιστοποίηση της λειτουργίας τους ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων με

χρωστική. Ο προσδιορισμός της πυκνότητας ( $\rho$ ) και του ιξώδους ( $\eta$ ) των νέων οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών διεξήχθη σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 298 έως 363 K. Οι πειραματικές τιμές (συμπεριλαμβανομένου του κινηματικού ιξώδους  $k_{\text{visc}}$ ) αναφέρονται στους Πίνακες S1 - S4



**Σχήμα 2.** (α) Θερμοκρασιακή εξάρτηση των δεδομένων πυκνότητας για τους ηλεκτρολύτες με βάση διαφορετικά ιοντικά υγρά. (β) Οι πυκνότητες των διαφόρων ηλεκτρολυτών συναρτήσει του αριθμού των ατόμων άνθρακα ( $v$ ) στα 4 διαφορετικά ιοντικά υγρά EMiTCM. (γ) VTF του ιξώδους των ηλεκτρολυτών με βάση διάφορα ιοντικά υγρά. (δ) Τα ιξώδη των διαφορετικών ηλεκτρολυτών συναρτήσει του αριθμού των ατόμων άνθρακα στα 4 διαφορετικά ιοντικά υγρά EMiTCM.

Τόσο η πυκνότητα όσο και το ιξώδες των νέων οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών με βάση τα μείγματα MPII/C<sub>*n*</sub>mimTCM έδειξαν μια σαφή εξάρτηση από τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στο ιοντικό υγρό C<sub>*n*</sub>mimTCM (Σχ. 2). Η υψηλότερη πυκνότητα και το χαμηλότερο ιξώδες αντιστοιχεί στον ηλεκτρολύτη C2, με βάση το μείγμα MPII/C<sub>2</sub>mimTCM που περιέχει το ιοντικό υγρό με το μικρότερο μήκος ανθρακικής αλυσίδας. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της πυκνότητας των νέων ηλεκτρολυτών

συσχετίζονται γραμμικά με η θερμοκρασία (T), ακολουθώντας την εμπειρική εξίσωση  $\rho = D_\rho + F_\rho T$  (Σχ. 2α), όπου ο  $D_\rho$  είναι η πυκνότητα στους 0 K και το  $F_\rho$  συμβολίζει το συντελεστή αύξησης του όγκου[18]. Αυτή η εξίσωση επιτρέπει την έκφραση της πυκνότητας των ηλεκτρολυτών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και η προσομοίωση επέτρεψε τον προσδιορισμό των αντίστοιχων παραμέτρων  $D_\rho$  και  $F_\rho$  (συνοψίζονται στον Πίνακα 1). Και οι δύο παράμετροι ακολουθούν την ίδια τάση όπως και στην περίπτωση των τιμών της πυκνότητας (που μειώνεται καθώς ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στο  $C_n\text{mimTCM}$  αυξάνεται). Ομοίως, η εξάρτηση από τη θερμοκρασία του ιξώδους μπορεί να προσομοιωθεί με ακρίβεια με την εξίσωση Vogel-Tammann-Fulcher (VTF):  $\eta = \eta_0 e^{[E/(T-T_v)]}$  εκφρασμένη στο μορφή  $\ln(\eta) = A + B/(T-C)$ , όπου  $A = \ln(\eta_0)$ ,  $B = E$  (E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης), και  $C = T_v$  (όπου  $T_v$  αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία Vogel)[19].

Η θερμοκρασία Vogel ( $T_v$ ) αντιστοιχεί στη θερμοκρασία στην οποία το ιξώδες είναι άπειρο και δεν μπορεί πλέον να σημειωθεί ροή (είναι σχετικά κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ ). Όταν η  $T_v$  τείνει στο 0, η εξίσωση VTF μειώνεται στην απλή μορφή Arrhenius. Από την ανάλυση και το προσδιορισμό όλων των παραμέτρων A, B και C, το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό είναι ότι ο ηλεκτρολύτης που αντιστοιχεί για το στοιχείο  $C_2\text{mimTCM}$  στο μείγμα MP11/  $C_n\text{mimTCM}$  παρουσιάζει τη χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης B ( Πίνακας 1).

### 4.3 Φασματοσκοπικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών

Οι δομικές ιδιότητες των καθαρών ιοντικών υγρών  $C_n\text{mimTCM}$  καθώς και των δυαδικών μειγμάτων τους με MP11 και οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες ερευνήθηκαν με τη φασματοσκοπία Raman. Το Σχ.3 παρουσιάζει τα φάσματα Raman των καθαρών αλάτων  $C_n\text{mimTCM}$  στην υγρή κατάσταση. Η σύγκριση ανάμεσα στα φάσματα Raman των διαφορετικών ILs που περιέχουν το ίδιο ανιόν επέτρεψε την αναγνώριση των κορυφών Raman του ανιόντος tricyanomethanide και του  $[C_n\text{mim}]^+$ . Παρατηρήθηκαν πέντε διακριτές κορυφές Raman που οφείλονται στο  $[\text{TCM}]^-$ , συμπεριλαμβανομένης της έντονης κορυφής στα  $158\text{cm}^{-1}$  που οφείλεται στις εντός επιπέδου (in plane) ταλαντώσεις κάμψης του CCN, της ασθενικής εκτός επιπέδου (out-of-plane) ταλάντωσης κάμψης στα  $483\text{cm}^{-1}$ , και των ισχυρών συμμετρικών CC και CN δονήσεων στα  $648$  και  $2.212\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα, μαζί με μία ανομοιογενώς διευρυμένη αλλά έντονη κορυφή στα  $2.165\text{cm}^{-1}$ , που αποδόθηκε στον αντισυμμετρικό τρόπο δόνησης CN (ένθετο A του Σχ.3)[20]. Αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας του  $[C_n\text{mim}]^+$  οδήγησε σε μια μικρή αλλά προοδευτική μετατόπιση προς χαμηλότερες συχνότητες των

ισχυρών κορυφών στα 158 και 2.212  $\text{cm}^{-1}$  του  $[\text{TCM}]^-$  κατά περίπου 1-2 $\text{cm}^{-1}$ , γεγονός που συνεπάγεται μια ασθενή επίδραση των υποκατεστημένων αλκυλικών αλυσίδων στη δομική διάταξη του TCM.

Ομοίως, οι κορυφές Raman του αντισταθμιστικού κατιόντος ταυτοποιήθηκαν ακολουθώντας προηγούμενες μελέτες των αλάτων 1-alkyl-3-methylimidazolium[21]. Συγκεκριμένα, το  $\text{C}_2\text{mimTCM}$  παρουσίασε τη χαρακτηριστική σύνθετη κορυφή στα  $\sim 440\text{cm}^{-1}$  που απορρέει από την υπέρθεση δύο κορυφών στα 430 και  $448\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες αποδόθηκαν στα μη επίπεδα και επίπεδα  $[\text{C}_2\text{mim}]^+$  διαμορφομερή, αντίστοιχα[22]. Επιπλέον, μια μάλλον ευρεία ζώνη Raman παρατηρήθηκε στα  $1.341\text{cm}^{-1}$ , της οποίας το ευρύ πλάτος (πλήρες εύρος του μισό του μεγίστου ύψους,  $\text{FWHM}=18\text{cm}^{-1}$ ) μπορεί να σχετίζεται με τις εισφορές των δύο διαμορφομερών  $[\text{C}_2\text{mim}]^+$  στην υγρή κατάσταση[22b]. Ισομέρεια διαμορφωμερών προσδιορίστηκε περαιτέρω στο  $\text{C}_4\text{mimTCM}$  από την παρατήρηση των τεσσάρων διακριτών κορυφών Raman στα 809, 827, 884 και  $908\text{cm}^{-1}$ , που προβλέπονται για τους τέσσερις συνδυασμούς των ακατέργαστων (gauche (G)) και αντι (A)  $[\text{C}_4\text{mim}]^+$  καταστάσεων διαμορφομερών, GG, GA, AG και AA, αντίστοιχα[23].

Μία επιπλέον κορυφή παρατηρήθηκε στα  $324\text{cm}^{-1}$  που οφείλεται στη συνεισφορά των δύο διαμορφομερών GA και AA, μαζί με δύο διακριτές ζώνες στα 601 και  $624\text{cm}^{-1}$  που είναι πιθανό να σχετίζεται με την υπέρθεση των ομάδων διαμορφομερών GG/GA και AG/AA, αντίστοιχα[24]. Οι τελευταίες δονήσεις επίσης παρατηρήθηκαν και στα δύο ιοντικά υγρά  $\text{C}_6\text{mimTCM}$  και  $\text{C}_8\text{mimTCM}$ , υποστηρίζοντας την άποψη ότι η αντίστοιχη ισομέρεια είναι ένα κοινό χαρακτηριστικό των κατιόντων methylimidazolium μακράς αλκυλικής αλυσίδας[25]. Συγκρινόμενο με το βουτυλικό του ανάλογο, το  $\text{C}_6\text{mimTCM}$  παρουσίασε μια σειρά από νέες κορυφές στα 820, 852, 869, 893 και  $916\text{cm}^{-1}$  που αποδίδονται στις δονήσεις παραμόρφωσης της αλυσίδας αλκυλίου[25], οι περισσότεροι από τις οποίες εξακολουθούν να υφίστανται και για το  $\text{C}_8\text{mimTCM}$ . Επιπλέον, μια νέα φασματική ζώνη εμφανίστηκε στα  $1.311\text{cm}^{-1}$  και για τα δύο ιοντικά υγρά, εξυλο και οκτυλο μεθυλιμιδαζολίου, η οποία ταυτοποιήθηκε ως ο συνδυασμός της αλυσίδας συστροφής  $\text{CH}_2$  με την δόνηση κάμψης εντός επιπέδου του δακτυλίου ιμιδαζολίου[26].

**Πίνακας 1.** Παράμετροι ( $D_p$  και  $F_p$ ) που προέρχονται από τη γραμμική προσομοίωση της εξάρτησης της πυκνότητας των ηλεκτρολυτών από τη θερμοκρασία μαζί με τις παραμέτρους της εξίσωσης VTF (A, B και C) του ιξώδους (βλέπε το κείμενο για λεπτομέρειες) για τα ίδια συστήματα.

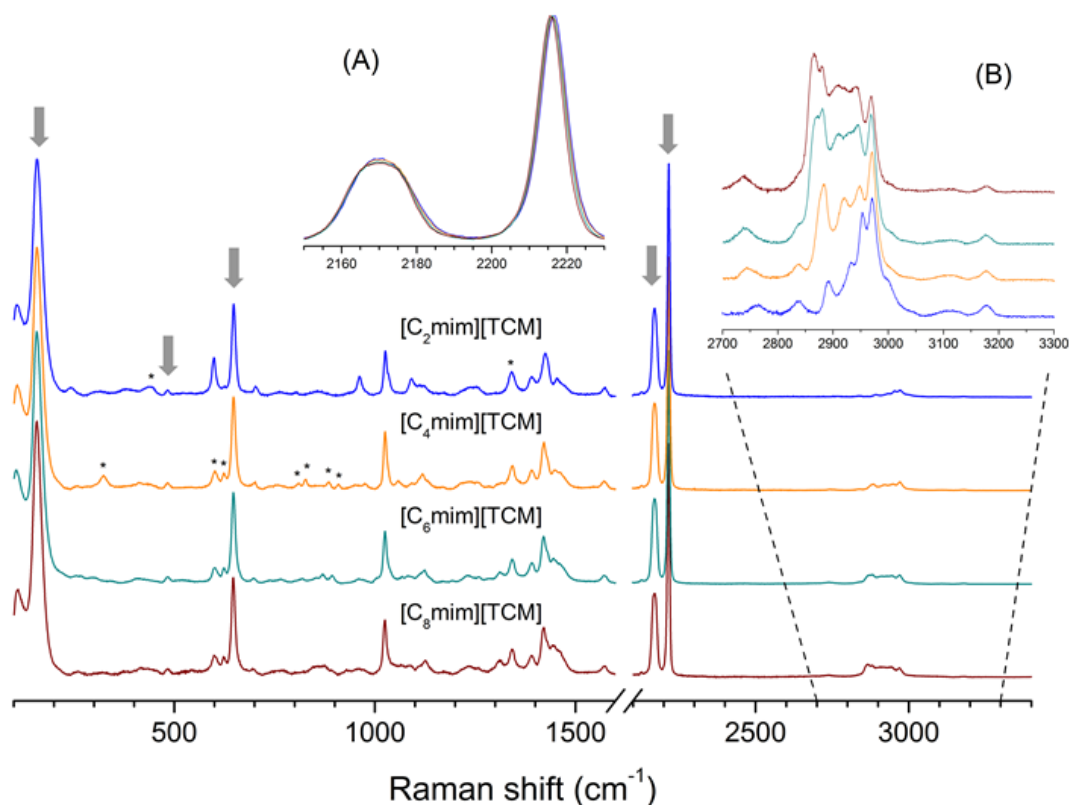
Ηλεκτρολύτης	$D_p$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$F_p$ ( $10^{-4} \text{g cm}^{-3} \text{K}^{-1}$ )	A ( $10^{-1} \text{mPa s}$ )	B (K)	C (K)
C2	1.63	-7.86	-1.8	693.2	-191.7
C4	1.61	-7.75	-1.8	758.0	-191.3
C6	1.61	-7.79	-2.0	821.4	-189.6
C8	1.60	-7.65	-2.2	877.2	-186.6

Η σύγκριση των φασμάτων Raman για το  $C_n\text{mimTCM}$  στην περιοχή δόνησης του CH ( $2700\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ ) αποκάλυψε σημαντικές διαφορές στους τρόπους ταλάντωσης της αλυσίδας αλκυλίου CH (κάτω από τα  $3050\text{cm}^{-1}$ ), όπως φαίνεται στο ένθετο Β του Σχ. 3. Ειδικότερα, αύξηση του αριθμού των ομάδων μεθυλενίου στις αλκυλικές αλυσίδες οδήγησε σε σημαντική μετατόπιση των κορυφών CH προς χαμηλότερες συχνότητες (blue shift) μαζί με την αύξηση του φασματικού βάρους σε χαμηλότερες συχνότητες, λόγω της συνεισφοράς επιπρόσθετων κανονικών τρόπων ταλάντωσης από τις μακρύτερες αλκυλικές αλυσίδες. Από την άλλη, η υψηλότερης συχνότητας ταλάντωση CH στα  $2964\text{cm}^{-1}$  επηρεάζεται ελάχιστα από τη διακύμανση της ομάδας αλκυλίου, επιβεβαιώνοντας την ταυτοποίησή της κυρίως με τη τερματική ομάδα μεθυλίου του δακτυλίου ιμιδαζολίου[22b]. Επιπλέον, οι τρόποι ταλάντωσης του δακτυλίου ιμιδαζολίου CH παρουσιάζονται ως μια ευρεία σύνθετη κορυφή με κέντρο στα  $3.103\text{cm}^{-1}$  και μία στενότερη και πιο έντονη κορυφή στα  $3171\text{cm}^{-1}$ . Αυτοί οι τρόποι ταλάντωσης που θεωρούνται ως οι πιο ευαίσθητοι στην αλληλεπίδραση ανιόντων κατιόντων μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ του ανιόντος και των ατόμων H, δεν άλλαξαν σημαντικά για τη σειρά  $C_n\text{mimTCM}$  με την αύξηση του  $n$ . Αυτό συνεπάγεται περαιτέρω σχετικά ασθενείς μεταβολές της δύναμης σύζευξης μεταξύ των κατιόντων  $[\text{C}_n\text{mim}]^+$  και του  $[\text{TCM}]^-$  καθώς το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας αυξάνει.

Το Σχ. 4 παρουσιάζει τα φάσματα Raman των μειγμάτων  $\text{MPII}/C_n\text{mimTCM}$  και των ηλεκτρολυτών για  $n=2$  και 4, σε σύγκριση με τα καθαρά τους συστατικά. Τα φάσματα Raman των διμερών μειγμάτων κυριαρχούνται από τις ταλαντώσεις του πιο άφθονα ( $13:7 \text{v/v}$ ) και σημαντικά πυκνότερου ( $1.54 \text{g cm}^{-3}$ ) συστατικού MPII, ενώ μόνο οι ισχυρές κορυφές στα 158, 648, 2212 και  $2165 \text{cm}^{-1}$  του ανιόντος tricyanomethanide παρατηρούνται από το  $C_n\text{mimTCM}$ . Επιπλέον, ο θεωρητικός υπολογισμός των φασμάτων Raman για τα καθαρά MPII και  $C_n\text{mimTCM}$ , αναπαράγει όλα τα χαρακτηριστικά των πειραματικών φασμάτων Raman, όπως φαίνεται από τις

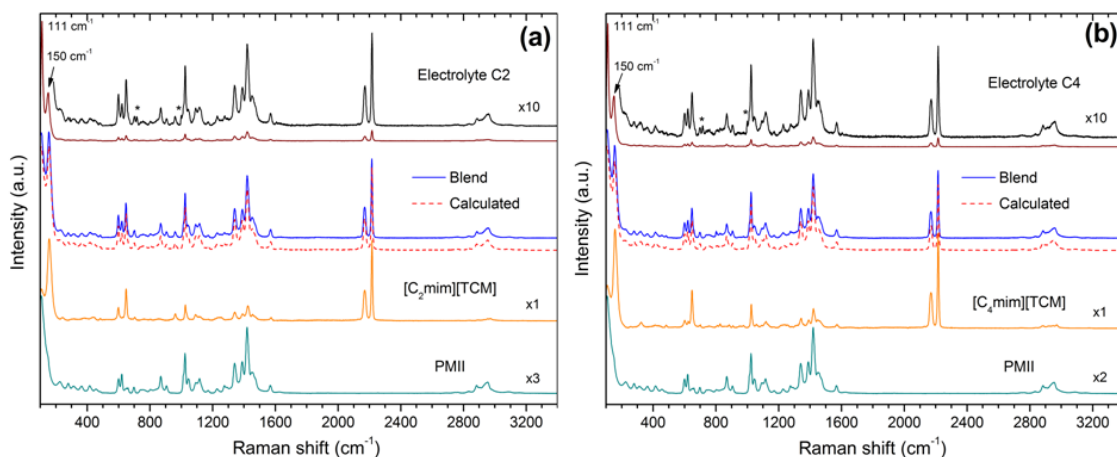


διακεκομμένες γραμμές στο Σχ.4. Παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν για τα μείγματα που περιέχουν το hexyl και octylmethylimidazolium ILs (Σχ. S1 και S2), επαληθεύοντας ότι τα φάσματα Raman των δυαδικών μειγμάτων MPII/C<sub>n</sub>mimTCM είναι προσθετικά, ανεξάρτητα από το μήκος της αλυσίδας του αλκυλίου[17,27]. Αυτό συνεπάγεται περαιτέρω, ιδανική μίξη χωρίς να παρατηρείται δομική ετερογένεια στην υπό μελέτη περιοχή συγκεντρώσεων του συστήματος MPII/C<sub>n</sub>mimTCM. Τα φάσματα Raman των αντίστοιχων ηλεκτρολυτών εμφάνισαν μια πολύ έντονη, απότομη κορυφή στα 111 cm<sup>-1</sup>, χαρακτηριστική των συμμετρικών ταλαντώσεων των διακριτών ιόντων I<sub>3</sub><sup>-</sup>[28], η οποία υπερβαίνει κατά πολύ την ένταση των κορυφών Raman του MPII/C<sub>n</sub>mimTCM. Μία ισχυρή μπάντα παρατηρείται επίσης στα 150cm<sup>-1</sup> που απορρέει από τον αντισυμμετρικό τρόπο ταλάντωσης του τριωδίου, ενδεικτικό του σχηματισμού ασύμμετρων ιόντων I<sub>3</sub><sup>-</sup>[29]. Δύο επιπλέον ασθενικοί τρόποι ταλάντωσης παρατηρήθηκαν στα 715 και 998cm<sup>-1</sup> που προκύπτουν από τις πιο έντονες δονήσεις Raman (out of-plane παραμόρφωση δαχτυλίου και stretching ταλαντώσεις του δαχτυλίου)[30] του πρόσθετου ηλεκτρολύτη 4-tert-butyl pyridine (4-TBP) (Σχ. S3).



**Σχήμα 3.** Φάσματα Raman των ιοντικών υγρών [C<sub>n</sub>mim][TCM] (n=2,4,6,8). Τα σκιασμένα βέλη υποδηλώνουν τις κορυφές Raman των ανιόντων tricyanomethanide. Τα ένθετα (A) και (B) δείχνουν με λεπτομέρεια τις συμμετρικές και αντισυμμετρικές κορυφές CN του ιόντος [TCM]<sup>-</sup> και την περιοχή δονήσεων του CH για τα διάφορα ILs, αντίστοιχα.

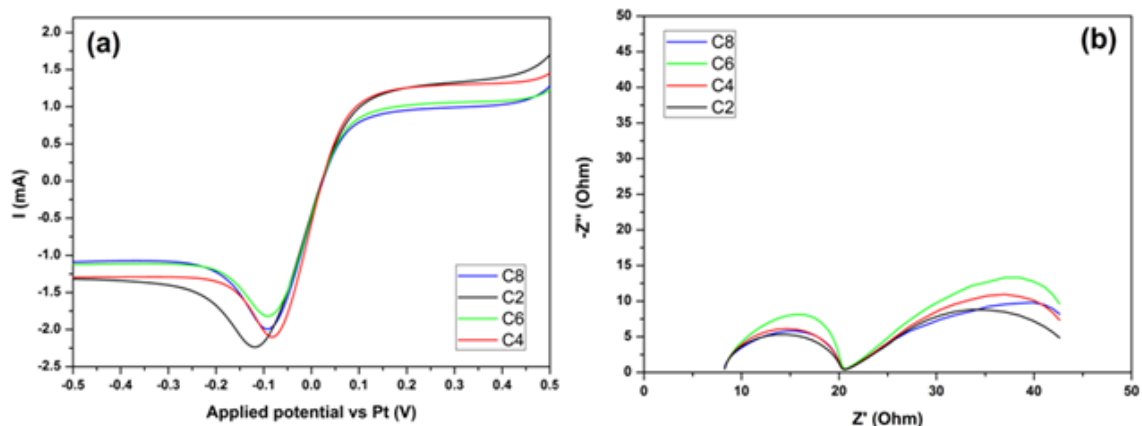




**Σχήμα 4.** Φάσματα Raman των διμερών μειγμάτων MPII/[C<sub>n</sub>mim][TCM] και οι αντίστοιχοι ηλεκτρολύτες για  $n=2$  (a) και 4 (b), σε σύγκριση με τα καθαρά συστατικά του ιοντικού υγρού. Η διακεκομμένη καμπύλη αντιστοιχεί στο θεωρητικά υπολογισμένο φάσμα Raman των καθαρών συστατικών του IL.

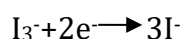
#### 4.4 Ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών

Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών με βάση τα μείγματα C<sub>n</sub>mimTCM/MPII ερευνήθηκαν με σκοπό να προσδιοριστεί η αγωγιμότητά τους και οι ιδιότητες ιοντικής διάχυσης. Αυτές οι παράμετροι, που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματική συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών σε μία ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα με χρωστική, προσδιορίστηκαν σε συμμετρικές κυψελίδες του τύπου Pt/ηλεκτρολύτης/Pt με χρήση βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης (LSV-Σχ.5α) και με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS-Σχ.5β), και τα αποτελέσματα που ελήφθησαν συνοψίζονται στον Πίνακα 2.



**Σχήμα 5.** (α) Μετρήσεις βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης (LSV) σε λεπτές συμμετρικές κυψελίδες που ενσωματώνουν τους τέσσερις διαφορετικούς (C2, C4, C6 και C8) ηλεκτρολύτες και (β) Φάσματα Nyquist που προέρχονται από μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) χρησιμοποιώντας την παραπάνω συμμετρική κυψελίδα.

Αρχικά, οι συντελεστές διάχυσης ( $D_{app}$ ) των ιόντων  $I_3^-$ , που είναι και το είδος που καθορίζει το ρεύμα κορεσμού, εκτιμήθηκαν από τα καθοδικά ρεύματα σταθερής κατάστασης των γραμμικών βολταμμογραφημάτων σύμφωνα με τη σχέση  $D_{app} = |j_{lim}| / (2nFC)$  [31], όπου  $j_{lim}$  είναι η πυκνότητα ρεύματος κορεσμού (limiting current),  $l$  είναι η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων,  $F$  είναι η σταθερά Faraday,  $C$  είναι η συγκέντρωση των ιόντων που βρίσκονται σε έλλειψη και περιορίζουν την διάχυση (εν προκειμένω το τριωδίο) και  $n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρεται κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση



Οι συντελεστές διάχυσης όλων των μειγμάτων (C2-C8) βρέθηκαν να είναι περίπου  $2.5-4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας [32], σημαντικά υψηλότεροι από εκείνους του ηλεκτρολύτη αναφοράς (μόνο MPII), τονίζοντας την ανάγκη για τη συνύπαρξη (μαζί με MPII) ενός δεύτερου ιοντικού υγρού με πολύ χαμηλότερο ιξώδες (όπως το νέο  $C_{n,mim}TCM$ ). Οι τιμές του συντελεστή διάχυσης  $D_{I_3^-}$  μειώθηκαν με την αύξηση του ιξώδους, το οποίο με τη σειρά του μειώνεται με τη μείωση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας. Ωστόσο, τα παραπάνω μείγματα δεν εμφανίζει συμπεριφορά σύμφωνη με την εξίσωση Stokes-Einstein, τουλάχιστον υπό θερμοκρασία δωματίου, καθώς οι τιμές της αναλογίας Einstein-Stokes των συντελεστών διάχυσης του  $I_3^-$  ( $D_{I_3^-} \eta / T$ ) των μειγμάτων δεν παρέμειναν σταθερές όπως αναμενόταν, ακολουθώντας την τροποποιημένη εξίσωση Stokes-Einstein:  $D_{I_3^-} \eta / T = k_B / 6\pi r_H$ , όπου  $k_B$  είναι η σταθερά Boltzmann και το  $r_H$  αντιπροσωπεύει την ενεργή υδροδυναμική ακτίνα του τριωδίου (Σχ. S4). Τα

αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία με παρόμοιες μελέτες της βιβλιογραφίας[32]. Αυτή η ανώμαλη συμπεριφορά μεταφοράς έχει ποιοτικά εξηγηθεί από τον μηχανισμό ανταλλαγής Grotthus, η οποία συμβάλλει στην φυσική ιοντική διάχυση, αυξάνοντας τους συντελεστές διάχυσης των οξειδοαναγωγικών ειδών, παρά το σχετικά μεγάλο ιξώδες των συστημάτων (που είναι περίπου 125-300mPas σε θερμοκρασία δωματίου για τα μείγματα ιοντικών υγρών C2 έως C8, Πίνακες S1-S4).

**Πίνακας 2.** Συντελεστές διάχυσης του τριωδίου ( $D_{I3^-}$ ) και ειδικές αγωγιμότητες για τους υπό μελέτη διαφορετικούς ηλεκτρολύτες. Παρουσιάζονται επίσης οι ηλεκτρικές παράμετροι που προέρχονται από την προσομοίωση των φασμάτων EIS, για σύγκριση. Οι τιμές των  $D_{I3^-}$  που προέκυψαν από μετρήσεις EIS παρουσιάζονται επίσης σε παρένθεση.

<b>Ηλεκτρολύτης</b>	$R_s$ (Ohm)	$R_{ct}$ (Ohm)	B ( $s^{1/2}$ )	$D_{I3^-}$ ( $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} (\text{mS cm}^{-1})$ ) 1)	$\kappa$
αναφορά	18.09	76.70	5.29	1.98 (2.84)	1.05
C2	8.25	12.20	3.14	3.91 (5.66)	2.29
C4	10.02	13.48	3.69	3.18 (4.10)	1.88
C6	11.07	17.81	3.85	2.72 (3.76)	1.71
C8	12.56	13.04	3.90	2.67 (3.70)	1.50

Η παρατηρούμενη τάση στους συντελεστές διάχυσης επιβεβαιώθηκε περαιτέρω με την καταγραφή φασμάτων EIS στις ίδιες συμμετρικές κυψελίδες. Τα φάσματα αποτελούνται από δυο πεπλατυσμένα ημικύκλια (Σχ.5β) που αποδίδονται στην μεταφορά φορτίου από τη διεπιφάνεια Pt-ηλεκτρολύτη και τη διάχυση των ιόντων στον ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα[33]. Χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρικό ισοδύναμο κύκλωμα του τύπου:  $R_s(C_{dl}[R_{ct}O])$ [34], όπου  $R_s$  είναι η εν σειρά αντίσταση,  $R_{ct}$  και  $C_{dl}$  η αντίσταση μεταφοράς φορτίου και η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα και O ένα στοιχείο που καθορίζει την εμπέδηση διάχυσης, που εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$Z_{Dif}(\omega) = R_{Dif} \{ [\coth(j\omega\tau)^{1/2}] / (j\omega\tau)^{1/2} \}$$

με  $R_{Dif} = B/Y_0$  και  $\tau = B^2$ . Όλες οι βασικές παράμετροι, που προσδιορίστηκαν με προσομοίωση των φασμάτων, συνοψίζονται στον Πίνακα 2. Οι συμμετρικές κυψελίδες, οι οποίες περιλαμβάνουν τους τέσσερις διαφορετικούς ηλεκτρολύτες, διαφέρουν ως προς την ωμική αντίσταση και δεδομένου ότι τα δυο ηλεκτρόδια (και τα καλώδια) είναι πανομοιότυπα και για τα δυο συστήματα, αυτή η διαφορά πρέπει να αντικατοπτρίζεται

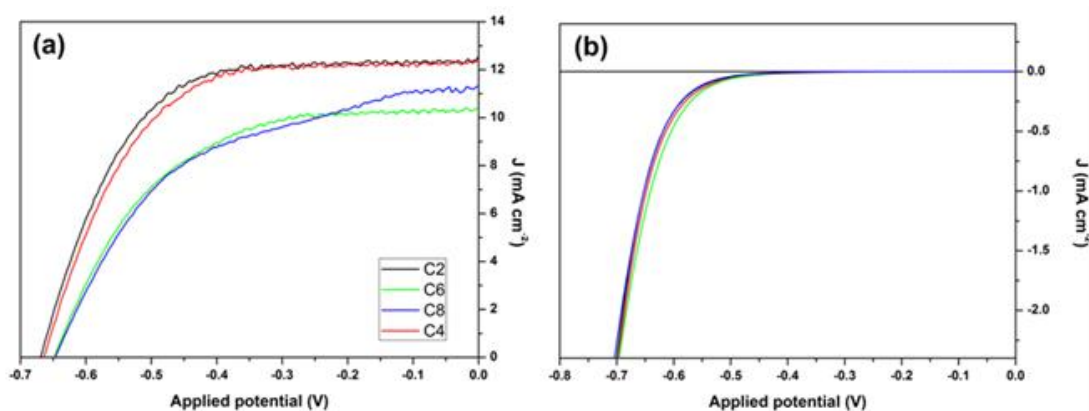
στην αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών. Χρησιμοποιώντας την απλή εξίσωση  $\kappa=1/\rho$  (όπου  $\rho= R_s A/l$ )[35], όπου  $\kappa$  η ειδική αγωγιμότητα,  $\rho$  η ειδική αντίσταση και  $A$  η ενεργή περιοχή της κυψελίδας σε  $\text{cm}^2$ , μπορούν να προσδιοριστούν τιμές της τάξης του 1.5 έως  $2.3 \text{ mS cm}^{-1}$ , σε συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας[36]. Η παρατηρούμενη τάση, δηλαδή μείωση της ειδικής αγωγιμότητας κατά την αύξηση του ιξώδους (Σχ.55), συσχετίζεται πολύ καλά με τις παρατηρούμενες διαφορές στους συντελεστές διάχυσης. Θα έπρεπε να σημειωθεί και πάλι εδώ ότι η αγωγιμότητα όλων των ηλεκτρολυτών ήταν σημαντικά βελτιωμένη σε σύγκριση με τον ηλεκτρολύτη αναφοράς. Οι συντελεστές διάχυσης του τριωδίου μπορούν να προσδιοριστούν ανεξάρτητα χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:  $D_{I_3}=(0.5l/B)^2$  [37]. Οι τιμές του  $D_{I_3}$  που προέκυψαν ήταν υψηλότερες ( $3.7$  έως περίπου  $5.7 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) σε σύγκριση με εκείνες που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης, ωστόσο, η τάση που παρατηρήθηκε στις μετρήσεις πόλωσης, επιβεβαιώθηκε και σε αυτήν την περίπτωση. Αυτό το χαρακτηριστικό δεν είναι ασυνήθιστο καθώς παρόμοιες διαφορές στους συντελεστές διάχυσης είχαν παρατηρηθεί και νωρίτερα, όταν αυτοί είχαν προσδιοριστεί από μετρήσεις πόλωσης ή φασματοσκοπίας εμπέδησης σε συμμετρικές κυψελίδες με βάση το πρότυπο οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $I^-/I_3^-$ .

Ένα άλλο σημαντικό ζήτημα είναι η διακύμανση της αντίστασης μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη ( $R_{ct}$ ) με την αλλαγή του ηλεκτρολύτη ιοντικού υγρού. Διαπιστώθηκε ότι η  $R_{ct}$  αυξάνεται σταδιακά κατά τη μετακίνηση από τον ηλεκτρολύτη C2 στον C6 (Πίνακας 2) . Αυτά τα ευρήματα είναι σε απόλυτη συμφωνία με τη προοδευτική μείωση του παράγοντα πλήρωσης των DSCs (βλέπε παρακάτω παράγραφο). Από την άλλη πλευρά, ο ηλεκτρολύτης C8 παρουσίασε μια μάλλον χαμηλή  $R_{ct}$  (πολύ κοντά στο  $R_{ct}$  που επιτεύχθηκε από τον ηλεκτρολύτη C4), επίσης σε συμφωνία με την υψηλότερη τιμή του FF που επιτεύχθηκε όταν συγκρίθηκε με τον ηλεκτρολύτη C6. Η καλύτερη συμβατότητα του C8 με την κάθοδο σε σύγκριση με τον C6 είναι αποτέλεσμα του χαμηλότερου  $R_{ct}$ , ωστόσο, δεν είμαστε σε θέση να εξηγήσουμε αυτή τη στιγμή το λόγο για αυτή τη συμπεριφορά.

#### 4.5 Απόδοση των ηλιακών κυψελίδων

Οι οξειδοαναγωγικοί ηλεκτρολύτες που παρασκευάστηκαν ενσωματώθηκαν σε ηλιακές κυψελίδες νανοσωματιδιακών υμενίων τιτάνιας ευαισθητοποιημένα με την χρωστική Z907 ως φωτοάνοδο και εξετάστηκε η απόδοσή τους. Οι μετρήσεις φωτορεύματος-φωτοτάσης (καμπύλες J-V, Σχ.6α) ελήφθησαν με την εφαρμογή εύρους δυναμικού από  $0 \text{ V}$  (συνθήκες μικρού κυκλώματος) έως την τάση ανοικτού κυκλώματος, υπό σταθερές συνθήκες φωτισμού  $1 \text{ sun}$  (AM 1.5 G) και οι ηλεκτρικές

παράμετροι περιλαμβάνονται στον Πίνακα 3. Όλες οι αποδόσεις (και τα υπόλοιπα μεμονωμένα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά) ήταν σε μεγάλο βαθμό ενισχυμένες σε σύγκριση με εκείνες που επιτεύχθηκαν με τον ηλεκτρολύτη αναφοράς MPII (κατά μέσο όρο απόδοση της τάξης του 2.8 % που συνοδεύεται από πυκνότητα φωτορεύματος της τάξης του  $9.53 \text{ mA cm}^{-2}$ , τάση ανοιχτού κυκλώματος 660 mV και παράγοντα πλήρωσης 0.44).



**Σχήμα 6.** Χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος-τάσης υπό φωτισμό 1 sun AM 1.5G (α) και στο σκοτάδι (β) για τις DSCs με βάση διαφορετικούς ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών.

Ο ηλεκτρολύτης ιοντικών υγρών που παρουσίασε το χαμηλότερο ιξώδες, το οποίο συνοδεύεται παράλληλα από τη μεγαλύτερη αγωγιμότητα και τον υψηλότερο συντελεστή διάχυσης, αποδείχθηκε ότι είναι ο πιο αποτελεσματικός όταν ενσωματώνεται σε μία κυψελίδα DSCs. Ο ηλεκτρολύτης C2 επέδειξε την υψηλότερη πυκνότητα φωτορεύματος ( $J_{sc}$ ) της τάξης των  $12.48 \text{ mA cm}^{-2}$  και μία συνολική απόδοση μετατροπής ισχύος ( $\eta$ ) της τάξης του 5.23%, ενώ οι άλλοι τρεις ηλεκτρολύτες C4, C6 και C8, παρουσιάζουν χαμηλότερες αποδόσεις, 4.94, 3.63 και 3.70 % αντίστοιχα. Εκτός από την υψηλότερη απόδοση, ο ηλεκτρολύτης C2 επιτυγχάνει επίσης τις μέγιστες τιμές του  $J_{sc}$ , φωτοτάσης ανοικτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) και παράγοντα πλήρωσης (FF). Πηγαίνοντας από τον ηλεκτρολύτη C4 στον C8, θα μπορούσε κανείς να παρατηρήσει ότι οι σχετικές ηλεκτρικές παράμετροι ακολουθούν γενικά πτωτική τάση. Μια μικρή απόκλιση υπάρχει στην περίπτωση της φωτοτάσης όπου οι ηλεκτρολύτες C2 και C4 επιτυγχάνουν παρόμοια  $V_{oc}$  της τάξης των 664-670 mV και οι άλλοι 2 ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν παρόμοιο φωτοδυναμικό της τάξης των 648 mV σε συμφωνία με την βιβλιογραφία<sup>[31]</sup>. Οι σχετικά χαμηλές τιμές  $V_{oc}$  σε σχέση με εκείνες που επιτυγχάνονται από τα ηλιακές κυψελίδες με βάση ηλεκτρολύτες υψηλών αποδόσεων που με συμβατικούς οργανικούς διαλύτες, αποδίδονται στην υψηλή συγκέντρωση των φορέων

επανασύνδεσης ( $0.2M I_2$ ), τα οποία είναι αναγκαία για την αποτελεσματική μεταφορά των φορτίων σε ένα μέσο με υψηλό ιξώδες.

Οι μικρές μεταβολές που παρατηρούνται στην τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$  για τους διάφορους ηλεκτρολύτες προσδιορίστηκαν περαιτέρω με μετρήσεις του ρεύματος σκότους στις ηλιακές κυψελίδες (Σχ.6β). Παρατηρήθηκε ότι όλες οι κυψελίδες είχαν παρόμοιες τιμές έναρξης του καθοδικού ρεύματος, περίπου 0.42 V, ενώ οι τιμές του ρεύματος σκότους ήταν παρόμοιες. Η κύρια διαφορά τους προκύπτει από οριακές μετατοπίσεις του ρεύματος σκότους προς αρνητικά δυναμικά (10-20mV) που θα μπορούσαν να οφείλονται σε διαφορές στο δυναμικό επανασύνδεσης ή/και λόγω διαφορετικής θέσης του επιπέδου Fermi στο εσωτερικό του ημιαγωγού.

Οι αντίστοιχες καμπύλες J-V κάτω από διαφορετικές συνθήκες φωτισμού με προσομοιωμένο ηλιακό φως (από 0.5 έως 0.1 sun) έχουν επίσης ληφθεί υπόψη (δεν παρουσιάζονται) και οι αντίστοιχες ηλεκτρικές παράμετροι περιλαμβάνονται στον Πίνακα 3. Τότε ανακαλύφθηκε ότι μειώνοντας την ένταση του φωτισμού, ο ηλεκτρολύτης C2 αύξησε την απόδοση από 5.23% έως και 6.62% για φωτισμό 0.1 sun. Αντίστοιχα, όλοι οι άλλοι ηλεκτρολύτες παρουσίασαν μια παρόμοια (αυξητική) συμπεριφορά. Τα φαινόμενα αυτά παρατηρούνται συχνά στην βιβλιογραφία[38] και αποδίδονται στην περιορισμένη διάχυση των ιόντων ή σε θέματα αναγέννησης υπό φωτισμό από ισχυρό φως, δηλαδή συνθήκες όπου η χρωστική εγχείει πολλά ηλεκτρόνια και χρειάζεται πολύ ιωδίδιο ( $I^-$ ) για την αποτελεσματική αναγέννηση[39]. Οι περιορισμοί επιβεβαιώθηκαν περαιτέρω από τα διαγράμματα του φωτορεύματος συναρτήσει της προσπίπτουσας πυκνότητας ισχύος (Σχ. S6). Όλοι οι ηλεκτρολύτες παρουσίασαν απόκλιση από την τέλεια γραμμικότητα, ενώ το πιο εμφανές πρόβλημα εμφανίστηκε για τους δύο ηλεκτρολύτες, που έδωσαν την υψηλότερη τιμή ιξώδους (C6 και C8). Σε κάθε περίπτωση, θα πρέπει να τονίσουμε ότι οι ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών που παρασκευάστηκαν θα μπορούσαν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά υπό συνθήκες χαμηλού φωτισμού, μεταφέροντας τα φορτία πιο εύκολα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, επιτυγχάνοντας αποδόσεις της τάξης του 5.5-6.6%, υπό φωτισμό 0.1 sun.

**Πίνακας 3.** Ηλεκτρικές παράμετροι που ελήφθησαν από τις καμπύλες J–V των DSCs με βάση διάφορους ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών, υπό διαφορετικά επίπεδα φωτισμού.

Ηλεκτρολύτης	Ένταση ακτινοβολήσης	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> ) 2)	$V_{oc}$ (mV)	FF	η (%)
C2	1 sun	12.48	670	0.63	5.23
	0.5 sun	6.45	662	0.70	6.00
	0.23 sun	3.19	647	0.73	6.52
	0.1 sun	1.45	624	0.73	6.62
C4	1 sun	12.34	664	0.60	4.94
	0.5 sun	6.39	656	0.70	5.88
	0.23 sun	3.18	641	0.72	6.39
	0.1 sun	1.45	616	0.73	6.50
C6	1 sun	11.30	648	0.50	3.63
	0.5 sun	5.88	642	0.66	5.00
	0.23 sun	2.95	631	0.72	5.75
	0.1 sun	1.38	613	0.70	5.97
C8	1 sun	10.29	648	0.55	3.70
	0.5 sun	5.43	644	0.68	4.76
	0.23 sun	2.73	632	0.70	5.25
	0.1 sun	1.27	612	0.71	5.49

#### 4.6 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των ηλιακών κυψελίδων

Για να κατανοήσουμε καλύτερα τη φωτοβολταϊκή συμπεριφορά των διαφόρων DSCs και για να τη συσχετίσουμε με τη σύνθεση του ηλεκτρολύτη, διερευνήθηκε η δυναμική επανασύνδεσης των κυψελίδων μέσω EIS[40]. Τα φάσματα (δεν παρουσιάζονται) εμφάνισαν τυπικά τρία εξέχοντα ημικύκλια, παρουσιάζοντας την κλασική συμπεριφορά που στο παρελθόν είχε παρατηρηθεί για τις πρότυπες κυψελίδες με βάση ηλεκτρολύτη ιωδίου[41]. Το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση των φασμάτων ήταν παρόμοιο με εκείνο που χρησιμοποιήθηκε για τις συμμετρικές κυψελίδες με την απλή προσθήκη σε σειρά ενός επιπλέον κυκλώματος RC, το οποίο λειτουργεί σε ενδιάμεσες συχνότητες, που αντιπροσωπεύει τη διεπιφάνεια TiO<sub>2</sub>-ηλεκτρολύτη. Εδώ, επικεντρωθήκαμε στην αντίσταση επανασύνδεσης φορτίου στη διεπιφάνεια TiO<sub>2</sub>-ηλεκτρολύτη ( $R_{rec}$ ) και τη χημική χωρητικότητα ( $C_{\mu}$ ) που αντιστοιχεί στην αλλαγή της πυκνότητας ηλεκτρονίων συναρτήσει του επιπέδου Fermi [42].



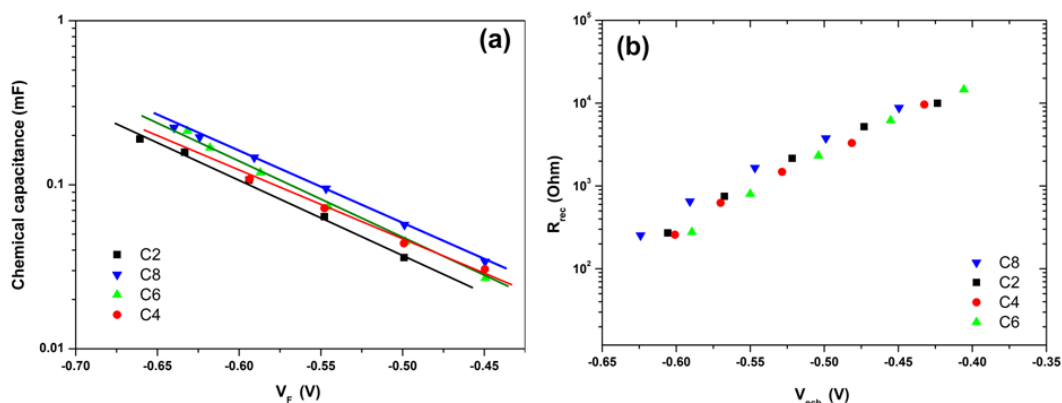
Πρώτα θα πρέπει να επισημάνουμε ότι οι τιμές των αντιστάσεων σειράς ( $R_{series}$ ) δεν έδειξαν καμία διαφορά μεταξύ των κυψελίδων, και κυμαίνονταν μεταξύ 7 και 7.5 Ohm  $cm^{-2}$ . Στη συνέχεια, η χημική χωρητικότητα εκτιμήθηκε μέσω προσομοίωσης και σχεδιάστηκε (Σχ.7α) συναρτήσει της πραγματικής πτώσης τάσης στο φωτοηλεκτρόδιο ( $V_F$ ). Η  $V_F$  προσδιορίζεται ως  $V_F = V_{applied} - V_{series}$ , όπου  $V_F$  η διορθωμένη τάση,  $V_{applied}$  η τάση που εφαρμόζεται κατά τη διάρκεια της μέτρησης και  $V_{series}$  η πτώση τάσης στη συνολική αντίσταση σειράς,  $R_{series}$ [43]. Η χημική χωρητικότητα έδειξε, όπως ήταν αναμενόμενο, μια εκθετική συμπεριφορά επιβεβαιώνοντας την εκθετική κατανομή της ενέργειας παγίδευσης κάτω από τη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας[44]. Αν υποθέσουμε ότι οι δυο ηλιακές κυψελίδες έχουν παρόμοιες κατανομές παγίδευσης (δεδομένου ότι χρησιμοποιούν το ίδιο ηλεκτρόδιο εργασίας  $TiO_2$ ), οι παρατηρούμενες μετατοπίσεις μπορεί να αποδοθούν στην μετατόπιση της στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας ( $E_c$ )[45]. Οι μικρές μετατοπίσεις της  $E_c$ , που παρατηρήθηκαν με μεταβολή της αλκυλικής αλυσίδας του ιοντικού υγρού EMITCM, θα μπορούσαν να εξηγηθούν από τις διαφορετικές διπολικές ροπές των τεσσάρων διαφορετικών οργανικών αλάτων, που επηρεάζουν το φορτίο της επιφάνειας  $TiO_2$  κατά την επαφή με τον ηλεκτρολύτη.

Λαμβάνοντας ως αναφορά την ενέργεια της στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας για την ευαίσθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα με βάση τον ηλεκτρολύτη C2 και μετατοπίζοντας τις καμπύλες ( $R_{rec} - V_F$ ) των άλλων 3 DSCs, μπορέσαμε να σχεδιάσουμε την  $R_{rec}$  συναρτήσει της  $V_{ecb}$  (Σχ.7b), που είναι η τάση στη θέση ισοδύναμης ζώνης[40]. Με αυτόν τον τρόπο είμαστε σε θέση να συγκρίνουμε άμεσα τις αντιστάσεις επανασύνδεσης των κυψελίδων ανεξάρτητα από τις μετατοπίσεις της στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας. Τότε έγινε προφανές, ότι ο ρυθμοί επανασύνδεσης όλων των ηλιακών κυψελίδων ήταν αρκετά παρόμοιοι και οι παρατηρούμενες διαφορές στις τιμές του  $V_{oc}$  θα μπορούσε να οφείλονται σε μικρές μεταβολές του  $E_c$ . Για παράδειγμα, παρά το γεγονός ότι η κυψελίδα C8 έχει μία ελαφρώς μεγαλύτερη  $R_{rec}$  από εκείνη που επιτυγχάνεται με τις άλλες κυψελίδες, παρήγαγε το χαμηλότερο  $V_{oc}$  λόγω της θετικής μετατόπισης της ενέργειας Fermi σε σύγκριση με τις άλλες DSCs.

Προκειμένου να προκύψουν συμπληρωματικές πληροφορίες σχετικά με την εσωτερική δυναμική των αντίστοιχων DSCs, διεξήχθησαν πειράματα IMPS και προσδιορίστηκαν οι χρόνοι μεταφοράς ηλεκτρονίων ( $\tau$ ) σε διαφορετικές τιμές  $J_{sc}$  για τους διάφορους ηλεκτρολύτες (Σχ.57). Με αυτόν τον τρόπο, διαπιστώθηκε ότι η μεταφορά φορτίου ήταν παρόμοια (οι κλίσεις ήταν σχεδόν ίσες δείχνοντας την παρουσία της εκθετικής κατανομής των παγίδων με ίσα πλάτη διανομής)[46] για όλα τα συστήματα, επιβεβαιώνοντας την απουσία οποιουδήποτε αισθητού αποτελέσματος των ηλεκτρολυτών με διαφορετικό ιοντικό υγρό στη μεταφορά ηλεκτρονίων. Από τα



αποτελέσματα πιστεύουμε ότι οι χρόνοι μεταφοράς θα ήταν ίδιοι αν τα φωτοηλεκτρόδια είχαν το ίδιο επίπεδο Fermi.



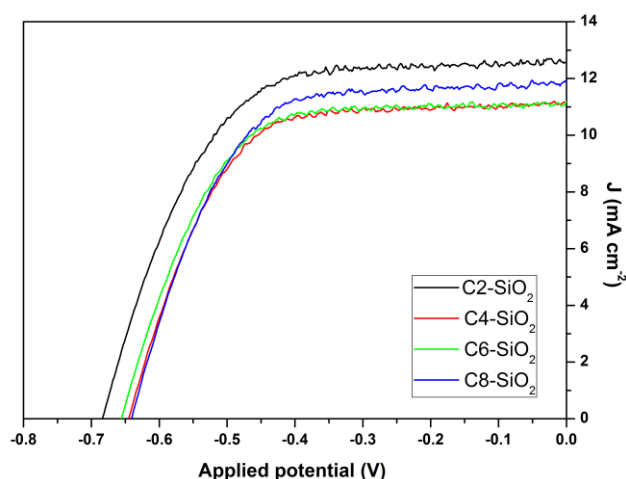
**Σχήμα 7.** (α) Η χημική χωρητικότητα ( $C_{\mu}$ ) του ημιαγωγού  $TiO_2$  συναρτήσει του πραγματικού δυναμικού του φωτοηλεκτροδίου  $V_F$  (β) Η αντίσταση επανασύνδεσης ( $R_{rec}$ ) συναρτήσει της τάσης στην θέση ισοδύναμης ζώνης  $V_{ecb}$ . Για λεπτομέρειες βλέπε το κείμενο.

#### 4.7 Στερεοποίηση με νανοσωματίδια πυριτίας /Απόδοση των ημιστερεών DSCs

Στις προηγούμενες ενότητες, είδαμε ότι η απόδοση των DSCs με βάση τα ιοντικά υγρά ακολουθεί τη γενική τάση μείωσης του φωτορεύματος (και επακόλουθα της απόδοσης) κατά την αύξηση του ιξώδους (και κατά συνέπεια τη μείωση της αγωγιμότητας και της διάχυσης) του μείγματος με βάση τα ιοντικά υγρά. Σε ένα τελικό βήμα, προχωρήσαμε στην στερεοποίηση των παραπάνω ηλεκτρολυτών χρησιμοποιώντας πρότυπα νανοσωματίδια πυριτίας[34] με σκοπό να διερευνηθεί αν η τάση αυτή ισχύει και για στερεοποιημένους ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών. Πολλές προσπάθειες έγιναν στο παρελθόν, προκειμένου να στερεοποιηθεί ο ηλεκτρολύτης είτε με οργανικό[8,9] ή / και οργανικό – ανόργανο[10] σύστημα ή με ενσωμάτωση των ανόργανων νανοσωματιδίων[11] προκειμένου να αυξηθεί η ανθεκτικότητα και έτσι η σταθερότητα της παρασκευασμένης ηλιακής κυψελίδας. Πρόσφατα, αναφέρθηκε μια σχετική βελτίωση της απόδοσης μετατροπής των DSCs έως και 20%, όταν νανοσωματίδια προστέθηκαν στον ηλεκτρολύτη IL, παρόλο που ο ηλεκτρολύτης ήταν στερεοποιημένος[11]. Η βελτίωση αυτή θα μπορούσε να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι η διάταξη της δομής του ηλεκτρολύτη είναι ευεργετική για τη μεταπήδηση ηλεκτρονίων (αντίδραση ανταλλαγής) καθώς τα κατιόντα ιμιδαζολίου προσροφώνται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, τα οποία περιβάλλονται από συνεχείς αλυσίδες ανιόντων  $I^-$  και  $I_3^-$  [13].

Οι νέοι οξειδoαναγωγικοί ηλεκτρολύτες (Σχ.58) παρασκευάστηκαν με προσθήκη άμορφων νανοσωματιδίων πυριτίας (5% w/w) στους ηλεκτρολύτες αναφοράς C2 - C8. Στη συνέχεια, ενσωματώθηκαν στις ηλιακές κυψελίδες και οι καμπύλες J-V των DSCs καταγράφηκαν υπό φωτισμό 1 sun (AM 1.5 G) (Σχ.8). Οι αντίστοιχες ηλεκτρικές παράμετροι συνοψίζονται στον Πίνακα 4.

Οι ηλεκτρολύτες C2 και C4 βρέθηκε ότι έχασαν μόνο 4.5 έως 7% της αρχική τους απόδοσης κατά τη στερεοποίηση, το οποίο είναι ένα πολύ ελπιδοφόρο αποτέλεσμα αν λάβουμε υπόψη το στερεό, μη πτητικό και σταθερό χαρακτήρα αυτού του είδους ηλεκτρολύτη[47]. Ωστόσο, το πιο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό της στερεοποίησης παρατηρήθηκε για τους δύο ηλεκτρολύτες (C6 και C8) που αρχικά είχαν το μέγιστο ιξώδες. Συγκεκριμένα, ο C6 - SiO<sub>2</sub> ηλεκτρολύτης διατηρεί σχεδόν όλο το φωτορεύμα του αρχικού ηλεκτρολύτη με το ιοντικό υγρό C6, σε συνδυασμό με μια μικρή προσαύξηση του V<sub>oc</sub> (κατά 12 mV) και μια ταυτόχρονη βελτιστοποίηση του παράγοντα πλήρωσης FF (από 0.50 σε 0.63), με τελικό αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης της κυψελίδας κατά 22%. Παρόμοια αποτελέσματα επιτεύχθηκαν επίσης από το C8 - SiO<sub>2</sub> ηλεκτρολύτη, του οποίου η απόδοση αυξήθηκε από 3.70 σε 4.72 %.



**Σχήμα 8.** Διαγράμματα J-V των DSCs με βάση τους στερεοποιημένους ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών, που ελήφθησαν υπό φωτισμό 1 sun AM 1.5 G.

Με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση της φωτοβολταϊκής συμπεριφορά των ημιστερεάς κατάστασης DSCs, καταγράφηκαν και προσομοιώθηκαν φάσματα EIS, ομοίως με την περίπτωση των υγρών ηλεκτρολυτών. Διαγράμματα του C<sub>μ</sub> με το V<sub>F</sub> και της R<sub>rec</sub> συναρτήσει του V<sub>ecb</sub> φαίνονται στο Σχ.59. Παρατηρήθηκαν αμελητέες μετατοπίσεις του E<sub>c</sub> (μέγιστη μεταβολή μόνο 10 mV μεταξύ των C2-SiO<sub>2</sub> και C8-SiO<sub>2</sub> ηλεκτρολυτών) κατά την αλλαγή του ηλεκτρολύτη ενώ πιο σημαντική επίδραση παρατηρήθηκε στο

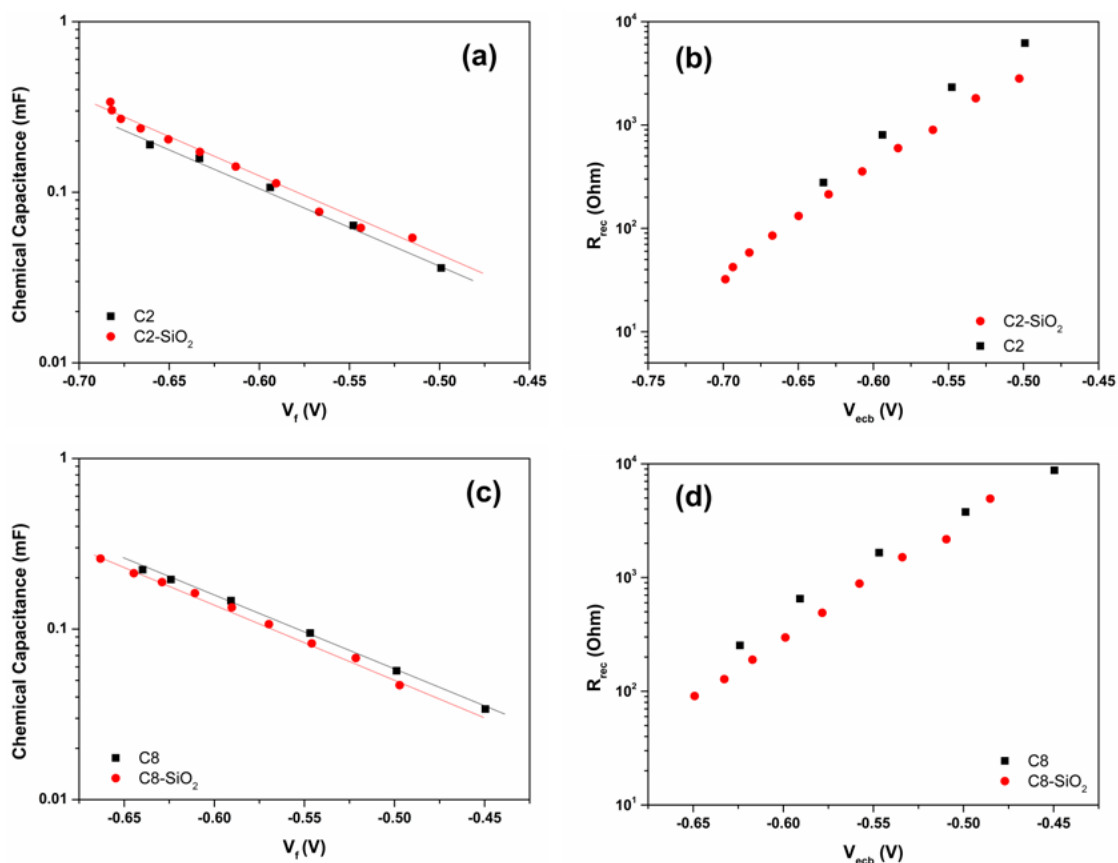
δυναμικό επανασύνδεσης. Η  $R_{rec}$  μειώνεται κατά τη μετακίνηση από τον C2 - SiO<sub>2</sub> ηλεκτρολύτη στον C8 - SiO<sub>2</sub>.

Στην προσπάθειά μας να κατανοήσουμε καλύτερα τις διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των υγρών και των στερεοποιημένων ηλεκτρολυτών, σχεδιάσαμε παρόμοια γραφήματα με τα παραπάνω συγκρίνοντας τώρα τα διαφορετικά δυναμικά των ηλιακών κυψελίδων με βάση υγρούς και στερεοποιημένους ηλεκτρολύτες. Χαρακτηριστικά διαγράμματα για τις κυψελίδες C2 και C8 (πριν και μετά τη στερεοποίηση) παρουσιάζονται στο Σχ.9 (σημειώστε ότι παρόμοια αποτελέσματα επιτυγχάνονται με τις C4 και C6 DSCs). Από τα αποτελέσματα αυτά, είναι προφανές ότι η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub> στους ηλεκτρολύτες οδηγεί σε μικρές μετατοπίσεις στις στάθμες της ζώνης αγωγιμότητας ( $E_c$ ) σε σχέση με τον αρχικό ηλεκτρολύτη. Μια ανοδική μετατόπιση περίπου 16mV πραγματοποιήθηκε για την κυψελίδα C2 μετά την στερεοποίηση που οδήγησε σε μικρή αύξηση του  $V_{oc}$ , παρά την ελαφρώς χαμηλότερη  $R_{rec}$ . Αντίθετα, καθοδική μετατόπιση των 10mV σημειώθηκε για τον C8 ηλεκτρολύτη μετά την προσθήκη του διοξειδίου του πυριτίου, η οποία, μαζί με μια μείωση της  $R_{rec}$ , μείωσε ελαφρώς την φωτοτάση της κυψελίδας. Παρόμοιες μεταβολές και διαφορές στα δυναμικά επανασύνδεσης παρατηρήθηκαν στο εργαστήριό μας σε ηλεκτρολύτες κοβαλτίου, όταν στερεοποιήθηκαν με πυριτία[34]. Δεν μπόρεσαν να εξαχθούν συγκεκριμένες πληροφορίες από τις μετρήσεις EIS για τον υποκείμενο μηχανισμό πίσω από την ενίσχυση του φωτορεύματος του ηλεκτρολύτη C8 - SiO<sub>2</sub>. Τέτοια αύξηση της  $J_{sc}$  πολύ πρόσφατα αποδόθηκε στη βελτιωμένη διάχυση τριωδίου στους στερεοποιημένους με τροποποιημένα νανοσωματίδια πυριτίας[48] ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών.

**Πίνακας 4.** Ηλεκτρικές παράμετροι όπως προέκυψαν από τις καμπύλες J-V σε DSCs με βάση διάφορους ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών (υπό φωτισμό 1 sun AM1.5 G) που στερεοποιήθηκαν με 5% w/w νανοσωματίδια πυριτίας. Η τελευταία στήλη παρουσιάζει το ποσοστό της απόδοσης του υγρού ηλεκτρολύτη που μειώνεται (ή αυξάνεται) κατά τη στερεοποίηση με νανοσωματίδια πυριτίας.

Ηλεκτρολύτης	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)	$\Delta\eta$ ( $\pm$ %)
C2-SiO <sub>2</sub>	12.34	680	0.59	5.04	-3.63
C4-SiO <sub>2</sub>	11.14	640	0.64	4.58	-7.29
C6-SiO <sub>2</sub>	11.20	660	0.63	4.66	+22,10
C8-SiO <sub>2</sub>	11.86	640	0.62	4.72	+21,61

Σε αντίθεση με το  $J_{sc}$ , οι μετρήσεις EIS θα μπορούσαν να παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη διακύμανση του FF κατά τη στερεοποίηση, η οποία φαίνεται να είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος για τον έλεγχο της συνολικής απόδοσης (ο FF μειώνεται για τον ηλεκτρολύτη C2, ενώ αυξάνεται σημαντικά για σύστημα C8 κατά τη στερεοποίηση). Εκτός από τις  $R_{rec}$  και  $C_{\mu}$ , προσδιορίστηκαν επίσης οι τιμές των διεπιφανειακών αντιστάσεων μετά την προσομοίωση των φασμάτων EIS. Τότε, παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές ιδιαίτερα στην αντίσταση στη διεπιφάνεια Pt-ηλεκτρολύτη ( $R_{Pt/el}$ ) όταν δοκιμάστηκαν οι χαρακτηριστικές κυψελίδες C2 ή C8 (Σχ. S10). Η  $R_{Pt/el}$  αυξήθηκε κατά τη στερεοποίηση για την κυψελίδα C2 ενώ μειώθηκε για την κυψελίδα C8. Παρόμοια αποτελέσματα με την κυψελίδα C8 παρατηρήθηκαν επίσης και για την κυψελίδα C6 (τα δεδομένα δεν παρουσιάζονται εδώ). Η τάση αυτή είναι σε απόλυτη συσχέτιση με την αύξηση και μείωση του FF, αντίστοιχα, στις δύο κυψελίδες. Φαίνεται ότι δημιουργείται μια καλύτερη επαφή στη διεπιφάνεια μεταξύ καθόδου και ηλεκτρολύτη ανάλογα με τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Ένας ηλεκτρολύτης με ιοντικό υγρό (IL) με ένα μεγάλο μήκος αλυσίδας που στερεοποιείται με διοξείδιο του πυριτίου συνδέεται ιδανικότερα με την κάθοδο σε σύγκριση με έναν στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη IL με πολύ μικρότερο μήκος αλυσίδας. Σε κάθε περίπτωση, σίγουρα είναι απαραίτητη επιπλέον διερεύνηση για να κατανοήσουμε καλύτερα τη συμπεριφορά των στερεοποιημένων συστημάτων. Παρ'όλα αυτά, τα συγκεκριμένα αποτελέσματα σαφώς καταδεικνύουν ότι μπορούν να κατασκευαστούν πολύ αποδοτικοί στερεοποιημένοι ηλεκτρολύτες με ιοντικά υγρά απευθείας, χωρίς να είναι απαραίτητο τα ιοντικά υγρά αυτά να έχουν το ελάχιστο ιξώδες.



**Σχήμα 9.** Η χημική χωρητικότητα ( $C_{\mu}$ ) και η αντίσταση επανασύνδεσης ( $R_{rec}$ ) συναρτήσεως των  $V_f$  και  $V_{ecb}$ , αντίστοιχα, για τις ηλιακές κυψελίδες με βάση τους C2 και C8 ηλεκτρολύτες, πριν και μετά τη στερεοποίηση.

#### 4.8 Συμπεράσματα Κεφαλαίου

Παρασκευάστηκαν ιοντικά υγρά με βάση το 1-alkyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide ( $C_n\text{mimTCM}$ ), μεταβάλλοντας την αλκυλική αλυσίδα (αιθύλιο, βουτύλιο, εξύλιο και οκτύλιο). Αυτά τα ILs επέτρεψαν μια συστηματική διερεύνηση της επίδρασης του μήκους του αλκυλίου στις φυσικοχημικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών ιοντικού υγρού με βάση μείγματα ωδιούχου 1-methyl-3-propylimidazolium και τη φωτοβολταϊκή απόδοσή τους κατά την ενσωμάτωση σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες. Μετρήσεις πυκνότητα και ιξώδους ως συνάρτηση της θερμοκρασίας έδειξαν ότι το ιξώδες των μειγμάτων ηλεκτρολύτη ακολούθησε το κλασικό νόμο Vogel-Tammann-Fulcher (VTF), ενώ η φασματοσκοπία Raman έδειξε ότι σημειώθηκε ιδανική μίξη χωρίς δομική ετερογένεια στο μεικτό σύστημα MP11 /  $C_n\text{mimTCM}$ . Πειράματα Γραμμικής Βολταμμετρίας και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης απέδειξαν ότι και η διάχυση και η αγωγιμότητα μειώθηκαν με την

αύξηση του ιξώδους, παρόλο που η μεταφορά φορτίου δεν εμφανίζει συμπεριφορά σύμφωνη με την εξίσωση Stokes-Einstein, γεγονός που οφείλεται στην ενεργοποίηση του μηχανισμού ανταλλαγής Grotthus στα ιοντικά υγρά. Επιπλέον, αποδείξαμε ότι το μήκος της αλυσίδας του αλκυλίου στο συστατικό  $C_{2mim}TCM$  του μείγματος  $MPII / TCM-IL$  επηρεάζει τη συνολική απόδοση μετατροπής ενέργειας και τις ηλεκτρικές παραμέτρους των αντίστοιχων DSCs. Η καλύτερη επίδοση παρατηρήθηκε για τις κυψελίδες με βάση το μείγμα  $MPII/C_{2mim}TCM$ , όπου η απόδοση μετατροπής ενέργειας ( $\eta$ ) ανήλθε σε 5.23%. Το φωτορεύμα των DSCs μειώθηκε προοδευτικά με την μείωση της αγωγιμότητας / διάχυσης του ηλεκτρολύτη, ενώ βρέθηκε ότι η  $V_{oc}$  εξαρτάται κυρίως από τη θέση της στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας και σε πολύ μικρότερο βαθμό από τις διαφορετικές δυναμικές επανασύνδεσης που υπαγορεύονται από το συγκεκριμένο συστατικό  $C_{2mim}TCM$ . Μεταβολές στον παράγοντα πλήρωσης αποδόθηκαν στις διαφορές στις αντιστάσεις στη διεπιφάνεια Pt-ηλεκτρολύτη. Στερεοποίηση των ηλεκτρολυτών ιοντικών υγρών με άμορφα νανοσωματίδια πυριτίας αποκάλυψε ότι οι ηλεκτρολύτες με το χαμηλότερο ιξώδες χάνουν μόνο ένα οριακό ποσοστό της αρχικής τους απόδοσης, και το πιο σημαντικό ότι αυτά με το μεγαλύτερο ιξώδες αυξάνουν την απόδοσή τους κατά πάνω από 20%. Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν τις υψηλές δυνατότητες των μειγμάτων ιοντικών υγρών και ανοίγουν νέες οδούς για την περαιτέρω βελτιστοποίηση και την πρακτική εφαρμογή των υλικών αυτών στη βιομηχανία των συσκευών μετατροπής ηλιακής ενέργειας (δηλαδή ευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες με χρωστική) και άλλων εφαρμογών που σχετίζονται με την ενέργεια.

## **BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1]. R. L. Gardas and J. A. P. Coutinho, *AIChE J.*, 2009, 55, 1274.
- [2]. (a) S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 2187; (b) M. Zhang, J. Zhang, Y. Bai, Y. Wang, M. Su and P. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 3788; (c) F. Hao, H. Lin, Y. Liu and J. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 6416; (d) Y. Bai, J. Zhang, Y. H. Wang, M. Zhang and P. Wang, *Langmuir*, 2011, 27, 4749; (e) F. Hao, H. Lin, J. Zhang and J. B. Li, *J. Power Sources*, 2011, 196, 1645;

- (f) F. Hao, H. Lin, Y. Liu, G. Yang, G. Wang and J. Li, *Electrochim. Acta*, 2011, 56, 56.
- [3]. Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Nat. Mater.*, 2008, 7, 626.
- [4]. (a) Z. Yu, M. Gorlov, J. Nissfolk, G. Boschloo and L. Kloo, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 10612; (b) Z. Yu, M. Gorlov, G. Boschloo and L. Kloo, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 22330; (c) V. Armel, J. M. Pringle, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, D. L. Officer and P. Wagner, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 3146; (d) P. Cheng, W. Wang, T. Lan, R. Chen, J. Wang, J. Yu, H. Wu, H. Yang, C. Deng and S. Guo, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2010, 212, 147; (e) D. Zhou, Y. Bai, J. Zhang, N. Cai, M. Su, Y. Wang, M. Zhang and P. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 816.
- [5]. R. Kawano and M. Watanabe, *Chem. Commun.*, 2005, 2107.
- [6]. (a) V. K. Thorsmølle, G. Rothenberger, D. Topgaard, J. C. Brauer, D.-B. Kuang, S. M. Zakeeruddin, B. Lindman, M. Grätzel and J.-E. Moser, *ChemPhysChem*, 2011, 12, 145; (b) V. K. Thorsmølle, J. C. Brauer, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel and J.-E. Moser, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 7989.
- [7]. (a) F. Hao, H. Lin, Y. Liu and J. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 6416; (b) K. Fredin, M. Gorlov, H. Pettersson, M. Grätzel and N.-G. Park, *Sci. Rep.*, 2012, 2, 591. A. Hagfeldt, L. Kloo and G. Boschloo, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 13261; (c) P. Cheng, W. Wang, T. Lan, R. Chen, J. Wang, J. Yu, H. Wu, H. Yang, C. Deng and S. Guo, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2010, 212, 147; (d) D. Kuang, C. Klein, Z. Zhang, S. Ito, J.-E. Moser, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Small*, 2007, 3, 2094.
- [8]. M. Marszalek, Z. Fei, D.-R. Zhu, R. Scopelliti, P. J. Dyson, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 11561.
- [9]. W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada and S. Yanagida, *Chem. Commun.*, 2002, 374.
- [10]. W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 4374.
- [11]. (a) E. Stathatos, P. Lianos, M. S. Zakeeruddin, P. Liska and M. Grätzel, *Chem. Mater.*, 2003, 15, 1825; (b) T. Stergiopoulos, I. M. Arabatzis, G. Katsaros and P. Falaras, *Nano Lett.*, 2002, 2, 1259; (c) A. G. Kontos, M. Fardis, M. Prodromidis, T. Stergiopoulos, E. Chatzivasiloglou, G. Papavasiliou and P. Falaras, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, 767; (d) P. Falaras, T. Stergiopoulos and D. S. Tsoukleris, *Small*, 2008, 4, 770; (e) T. Stergiopoulos, R. Hahn, P. Schmuki and P. Falaras, *Adv. Energy Mater.*, 2011, 1, 569.
- [12]. S. Yanagida, M. Watanabe, H. Matsui, K. Okada, H. Usui, T. Ezure and N. Tanabe, *Fujikura Tech. Rev.*, 2005, 59.
- [13]. R. Kawano and M. Watanabe, *Chem. Commun.*, 2003, 330.

- [14]. M. Marszalek, Z. Fei, D.-R. Zhu, R. Scopelliti, P. J. Dyson, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 2011, 50(22), 11561–11567.
- [15]. M. Dörr, A. Yasuda and G. Nelles, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, 061110.
- [16]. Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Miyashita, S. Mori and K. Hara, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 2810.
- [17]. D. Xiao, J. R. Rajian, L. G. Hines, S. Li, R. A. Bartsch and E. L. Quitevis, *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112, 13316.
- [18]. T.-Y. Wu, L. Hao, C.-W. Kuo, Y.-C. Lin, S.-G. Su, P.-L. Kuo and I.-W. Sun, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, 7, 2047.
- [19]. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 16593.
- [20]. (a) K.W. Hipps and A. T. Aplin, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 5459; (b) D. A. Dixon, J. C. Calabrese and J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 2582; (c) D. Weidinger, C. Houchins and J. C. Owrutsky, *Chem. Phys. Lett.*, 2012, 60, 525.
- [21]. (a) E. R. Talaty, S. Raja, V. J. Storhaug, A. Dolle and W. R. Carper, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 13177; (b) N. E. Heimer, R. E. del Sesto, Z. Meng, J. S. Wilkes and W. R. Carper, *J. Mol. Liq.*, 2006, 124, 84.
- [22]. (a) Y. Umebayashi, T. Fujimori, T. Sukizaki, M. Asada, K. Fujii, R. Kanzaki and S.-I. Ishiguro, *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 8976; (b) J. C. Lassègues, J. Grondin, R. Holomb and P. Johansson, *J. Raman Spectrosc.*, 2007, 38, 551.
- [23]. R. Holomb, A. Martinelli, I. Albinsson, J. C. Lassègues, P. Johansson and P. Jacobsson, *J. Raman Spectrosc.*, 2008, 39, 793.
- [24]. R. W. Berg, M. Deetlefs, K. R. Seddon, I. Shim and J. M. Thompson, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 19018.
- [25]. J. Kiefer and C. C. Pye, *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 6713.
- [26]. (a) J.-C. Lassègues, J. Grondin, D. Cavagnat and P. Johansson, *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 6419; (b) A. Wulf, K. Fumino and R. Ludwig, *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 685; (c) J.-C. Lassègues, J. Grondin, D. Cavagnat and P. Johansson, *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 687.
- [27]. S. Aparicio and M. Atilhan, *J. Phys. Chem. B*, 2012, 116, 2526.
- [28]. V. Likodimos, T. Stergiopoulos, P. Falaras, R. Harikisun, J. Desilvestro and G. Tulloch, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 9412.
- [29]. P. H. Svensson and L. Kloo, *Chem. Rev.*, 2003, 103, 1649.
- [30]. M. Kurt, M. Yurdakul and S. Yurdakul, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2003, 663, 127.
- [31]. A. Hauch and A. Georg, *Electrochim. Acta*, 2001, 46, 3457.



- [32]. (a) P. Wachter, C. Schreiner, M. Zistler, D. Gerhard, P. Wasserscheid and H. J. Gores, *Microchim. Acta*, 2008, 160, 125; (b) M. Zistler, P. Wachter, C. Schreiner and H. J. Gores, *J. Mol. Liq.*, 2010, 156, 52.
- [33]. J. D. Roy-Mayhew, G. Boschloo, A. Hagfeldt and I. A. Aksay, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4, 2794.
- [34]. T. Stergiopoulos, M. Bidikoudi, V. Likodimos and P. Falaras, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 24430.
- [35]. S.-J. Seo, S.-H. Yun, J.-J. Woo, D.-W. Park, M.-S. Kang, A. Hinsch and S.-H. Moon, *Electrochem. Commun.*, 2011, 13, 1391.
- [36]. P. Wachter, M. Zistler, C. Schreiner, M. Fleischmann, D. Gerhard, P. Wasserscheid, J. Barthel and H. J. Gores, *J. Chem. Eng. Data*, 2009, 54, 491.
- [37]. M. Zistler, P. Wachter, P. Wasserscheid, D. Gerhard, A. Hinsch, R. Sastrawan and H. J. Gores, *Electrochim. Acta*, 2006, 52, 161.
- [38]. P. Wang, B. Wenger, R. Humphrey-Baker, J.-E. Moser, J. Teuscher, W. Kantelehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 6850.
- [39]. M. Liberatore, A. Petrocco, F. Caprioli, C. La Mesa, F. Decker and C. A. Bignozzi, *Electrochim. Acta*, 2010, 55, 4025.
- [40]. F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Seró and J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 9083.
- [41]. Q. Wang, S. Ito, M. Grätzel, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, J. Bisquert, T. Bessho and H. Imai, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 19406.
- [42]. S. R. Raga, E. M. Barea and F. Fabregat-Santiago, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 1629.
- [43]. F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 6550.
- [44]. J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5, 5360.
- [45]. V. Pedro-González, X. Xu, I. Mora-Seró and J. Bisquert, *ACS Nano*, 2010, 4, 5783.
- [46]. H. Wang and L. M. Peter, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 10468.
- [47]. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 1166.
- [48]. Y. Fang, J. Zhang, X. Zhou, Y. Lin and S. Fang, *Electrochem. Commun.*, 2012, 16, 10.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

### Επίδραση της ανθρακικής αλυσίδας του πρωτεύοντος ιοντικού υγρού στις ιδιότητες του ηλεκτρολύτη

---

Μεταξύ όλων των ιωδιούχων ιοντικών υγρών θερμοκρασίας δωματίου το ιωδιούχο άλας ιμιδαζολίου 1-propyl-3-methyl imidazolium iodide (PMII) παρουσιάζει το χαμηλότερο ιξώδες (1024cP, Πίνακας 1) και την υψηλότερη αγωγιμότητα (0.54mS cm<sup>-1</sup>) σε θερμοκρασία δωματίου και έχει για αυτό το λόγο χρησιμοποιηθεί ευρέως σε DSCs με ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών, ενώ βέλτιστα αποτελέσματα έχουν επιτευχθεί με τη χρήση ιωδιούχων ευτηκτικών τηγμάτων[1]. Ωστόσο, το ιξώδες του εξακολουθεί να είναι αρκετά μεγάλο με αποτέλεσμα οι ηλεκτρολύτες να στερούνται ρευστότητας, γεγονός που καθιστά δύσκολη τη διάχυση των ιόντων προκαλώντας επανασύνδεση των ηλεκτρονίων. Μειώνοντας το ιξώδες του δυαδικού ηλεκτρολύτη IL υπάρχει ταυτόχρονη διευκόλυνση της διάχυσης του οξειδοαναγωγικού ζεύγους εντός του ηλεκτρολύτη και επιβράδυνση της αντίδρασης επανασύνδεσης μεταξύ των εγχυόμενων στο ηλεκτρόδιο TiO<sub>2</sub> ηλεκτρονίων και των ανιόντων τριωδίου στον ηλεκτρολύτη[2]. Προκειμένου να μειωθεί το ιξώδες και, ταυτόχρονα, να αυξηθεί η αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών με βάση ιοντικά υγρά χωρίς διαλύτη συνήθως αναμειγνύονται ιωδιούχα άλατα με ένα σχετικά χαμηλού ιξώδους, μη ιωδιούχο ιοντικό υγρό για το σχηματισμό ενός ηλεκτρολύτη χωρίς διαλύτες για DSCs υψηλών αποδόσεων[2-7]. Σε ένα τέτοιο σύστημα τα προκύπτοντα "διαλύματα" είναι εντελώς διαφορετικά από τα μείγματα μοριακών διαλυτών και οι αντίστοιχες φυσικές, θερμικές και χημικές ιδιότητες μπορούν να ρυθμιστούν με ακρίβεια και λεπτομέρεια, επιτρέποντας τη βελτίωση της μεταφοράς των ιωδίων και τη βελτιστοποίηση των διεπιφανειών ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη[8].

Έχοντας αυτά κατά νου, σε προηγούμενο στάδιο της διατριβής (βλ. Κεφάλαιο 4) προχωρήσαμε στη σύνθεση μιας σειράς ILs του τύπου [C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im]TCM, με βάση κατιόντα αλκυλ-μεθυλιμιδαζολίου (1-alkyl-3-methylimidazolium ([C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im]<sup>+</sup>) και ανιόντα τρικυανομεθανιδίου [C(CN<sub>3</sub>)]<sup>-</sup> (tricyanomethanide-TCM), όπου το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας σταδιακά μεταβάλλεται με την αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα (n =2, 4, 6, 8). Τα ιοντικά υγρά [C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im]TCM (παράγων μείωσης τιμής ιξώδους) χρησιμοποιήθηκαν μετά από ανάμιξή τους με ιωδιούχο προπυλο-μεθυλ-ιμιδαζόλιο (1-propyl-3-methyl imidazolium PMII-διαλύτης) σε μορφή μειγμάτων, σε χαμηλού ιξώδους οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες με βάση ιοντικά υγρά, χωρίς διαλύτη. Δίνοντας

ιδιαίτερη έμφαση στο ρόλο του μη ιωδιούχο συστατικού του ιοντικού υγρού και κρατώντας σταθερό το συστατικό που περιέχει ιώδιο, οι νέοι οξειδοαναγωγικοί ηλεκτρολύτες χαρακτηρίστηκαν διεξοδικά και ενσωματώθηκαν με επιτυχία σε αναγεννημένες DSCs[9].





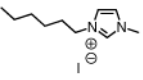

Η παραπάνω ιδέα επεκτάθηκε σε περισσότερα προηγμένα μείγματα ιοντικών υγρών (ιοντικά υγρά διπλού άλατος), όπου διατηρήσαμε σταθερό το μη ιωδιούχο ιοντικό υγρό (παράγων μείωσης ιξώδους), με επίκεντρο την επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του ιωδιούχου συστατικού του ιοντικού υγρού. Με αυτόν τον τρόπο αναπτύξαμε και εξετάσαμε συστηματικά καινοτόμους οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες με βάση το συνδυασμό 1-ethyl-3-methylimidazoliumdicyanamide - EMimDCA [ένα ιοντικό υγρό χαμηλού ιξώδους (21cP) με αξιοσημείωτα υψηλή αγωγιμότητα ( $\geq 2 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ )], με μια σειρά από αλκυλ-μεθυλ ιμιδαζολικά ιωδίδια (1-alkyl-3-methylimidazolium iodides [ $C_nC_{1im}$ ]I (n=1, 2, 3, 4, 6)). Οι ηλεκτρολύτες που αναπτύχθηκαν παρουσίασαν μοναδικές ιδιότητες και στη συνέχεια ενσωματώθηκαν σε ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών DSCs που χαρακτηρίστηκαν διεξοδικά προκειμένου να καθοριστεί η εξάρτηση της απόδοσης των συσκευών από το μέγεθος του κατιόντος του ιοντικού υγρού [ $C_nC_{1im}$ ]I του ηλεκτρολύτη. Ακολουθώντας τη νέα προσέγγιση, οι νέοι ηλεκτρολύτες με βάση τα ιοντικά υγρά του διπλού άλατος [ $C_nC_{1im}$ ]I-EMimDCA παρουσιάζουν χαμηλότερο ιξώδες, σημαντικά υψηλότερες τιμές για το συντελεστή διάχυσης του τριωδίου ( $DI_3^-$ ), υψηλότερη αγωγιμότητα ( $\kappa$ ), χαμηλότερη εν σειρά αντίσταση ( $R_s$ ) και αντίσταση μεταφοράς φορτίου ( $R_{ct}$ ), χαρακτηριστικές ιδιότητες που οδηγούν στην αυξημένη απόδοση των αντίστοιχων συσκευών DSC.

## 5.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ

### 5.1.1 Υλικά

Μια σειρά ιοντικών υγρών με βάση το 1-alkyl-methylimidazolium chloride αγοράστηκε από την εταιρία Iolitec. Η χρωστική Z907 είναι μία χρωστική με βάση το  $Ru^{[20]}$ ,  $RuLL'(NCS)_2$  (L= 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid; L'= 4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridine), που αγοράστηκε από την Dyesol UK. Διαφανή υποστρώματα αγωγίμου γυαλιού οξειδίου του κασσιτέρου εμπλουτισμένο με F (FTO) ελήφθησαν από την Pilkington ( $8 \Omega/m^2$ ). Χρησιμοποιήθηκε πάστα  $TiO_2$ , Ti Nanoxide D/SP, της εταιρίας Solaronix, Switzerland, αποτελούμενη από μικρά (15-20nm) και μεγαλύτερα σωματίδια (100nm). Το  $TiCl_4$  αγοράστηκε από την εταιρία Fluka.

**Πίνακας 1.** Η δομή και το ιξώδες των  $[C_nC_{1im}]X$  ILs και EMimDCA που χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία των σύνθετων οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών.

Όνομα $[C_nC_{1im}]X$	Συντομογραφία	Μοριακός Τύπος	Χημική δομή	Ιξώδες (cP) σε 25° C
1,3-Dimethylimidazolium iodide	DMII [C <sub>1</sub> C <sub>1im</sub> ]I	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> I		Solid
1-ethyl-3-methylimidazolium iodide	EMII [C <sub>2</sub> C <sub>1im</sub> ]I	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> I		Solid
1-propyl-3-methylimidazolium iodide	PMII [C <sub>3</sub> C <sub>1im</sub> ]I	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> I		1024
1-butyl-3-methylimidazolium iodide	BMI [C <sub>4</sub> C <sub>1im</sub> ]I	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> I		1110
1-hexyl-3-methylimidazolium iodide	HMI [C <sub>6</sub> C <sub>1im</sub> ]I	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> I		1800
1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide	EMimDCA [C <sub>2</sub> C <sub>1im</sub> ]DCA	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub>		21

### 5.1.2 Οξειδοαναγωγικοί ηλεκτρολύτες

Οι ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών που περιέχουν 0.1M LiI και 0.2M I<sub>2</sub> παρασκευάστηκαν διαλύοντας το οξειδοαναγωγικό ζεύγος σε ένα μείγμα EMimDCA-[C<sub>n</sub>C<sub>1im</sub>]I [EMimDCA = 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide και [C<sub>n</sub>C<sub>1im</sub>]I = 1-alkyl-3-methylimidazolium iodide (n = 1, 2, 3, 4, 6)], σε αναλογία 7: 13 v/v. 0.4M 4-tert-butyl pyridine (4-TBP) προστέθηκε στο τελικό μείγμα για την αύξηση των αποδόσεων των φωτοβολταϊκών[10]. Για λόγους απλότητας οι παραπάνω ηλεκτρολύτες θα αναφέρονται ως C1, C2, C3, C4 και C6 ανάλογα με τις ανωτέρω συνθέσεις τόσο στο κείμενο όσο και τους πίνακες.

Τα φωτοηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα Υ1, ευαισθητοποιημένα με την χρωστική Z907. Ανοιχτές (όχι σφραγισμένες) κυψελίδες κατασκευάστηκαν τοποθετώντας μία μικρή σταγόνα ηλεκτρολύτη πάνω στο ευαισθητοποιημένο φωτοηλεκτρόδιο, στο οποίο συμπίεζεται το αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας. Όλες οι

ηλιακές κυψελίδες είχαν επιφάνεια  $0.25\text{cm}^2$  και μελετήθηκαν 1 ώρα μετά την κατασκευή τους

## 5.2 Φωτοχημικές, ηλεκτροχημικές και ιδιότητες μεταφοράς των οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών (ILs) μπορούν να ρυθμιστούν με ακρίβεια από την μεμονωμένη επιλογή των κατιόντων και ανιόντων. Αυτή η προσέγγιση μπορεί να αξιοποιηθεί περαιτέρω με τη χρήση μειγμάτων ιοντικών υγρών (Πίνακας 1), όπου το προϊόν είναι ένα εντελώς νέο ιοντικό υγρό[11].

Τα  $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}]^+$  I ιοντικά υγρά αναμίχθηκαν με EMimDCA (διαλύτης χαμηλού ιξώδους, Πίνακας 1) σε αναλογία 13:7 v/v και τα μείγματα που προέκυψαν (ιοντικά υγρά διπλού άλατος) χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών με την προσθήκη του LiI,  $\text{I}_2$  και 4TBP. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες και οι ιδιότητες μεταφοράς των πέντε νέων ηλεκτρολυτών που προέκυψαν είναι απαραίτητες για την έρευνα και τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας τους σε μία ευαίσθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα. Ο προσδιορισμός της πυκνότητας ( $\rho$ ) και του ιξώδους ( $\eta$ ) των νέων οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών πραγματοποιήθηκε σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 288 έως 368K.

Γενικά σε ένα στενό εύρος θερμοκρασιών η πυκνότητα  $\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη εξίσωση 1:

$$\rho = D_\rho + F_\rho T \quad (1)$$

όπου  $D_\rho$ ,  $F_\rho$  και  $T$  είναι η πυκνότητα στους 0K ( $\text{g cm}^{-3}$ ), ο συντελεστή αύξησης του όγκου ( $\text{g cm}^{-3} \text{K}^{-1}$ ) και η θερμοκρασία (K), αντίστοιχα. Αυτή η εξίσωση επιτρέπει την έκφραση της πυκνότητας των ηλεκτρολυτών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και η προσομοίωση επέτρεψε τον προσδιορισμό των αντίστοιχων παραμέτρων  $D_\rho$  και  $F_\rho$  (συνοψίζονται στον Πίνακα 2).

Και οι δύο παράμετροι ακολουθούν την ίδια τάση όπως και στην περίπτωση των τιμών της πυκνότητας, με το C1 να παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές το οποίο συνεπάγεται ότι ο δυαδικός ηλεκτρολύτης έχει την πυκνότερη δομή. Μία ισχυρή γραμμική σχέση με τη θερμοκρασία εμφανίστηκε για όλα τα υπό μελέτη συστήματα, όπως φαίνεται στο Σχ. 1[12].

Ο ηλεκτρολύτης C1 είναι το μόνο σύστημα που δείχνει τη μεγαλύτερη απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων και για την πυκνότητα και το ιξώδες. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στη στερεή φύση του ιοντικού υγρού EMII, το οποίο γίνεται υγρό αφού αναμιχθεί με ένα μη ιωδιούχο ιοντικό υγρό σε υγρή κατάσταση ή μετά από θέρμανση.

Το ιξώδες ενός ιοντικού υγρού σχετίζεται με την ικανότητα των σωματιδίων που το απαρτίζουν να κινούνται ως απόκριση σε μία εφαρμοζόμενη δύναμη. Οι τιμές του ιξώδους,  $\eta$ , προσομοιώθηκαν χρησιμοποιώντας την εξίσωση Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) και την τροποποιημένη εξίσωση Vogel-Tammann-Fulcher (modified VTF). Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη εξίσωση που συσχετίζει τη μεταβολή του ιξώδους με τη θερμοκρασία είναι η εξίσωση τύπου Arrhenius, αλλά σύμφωνα με τους Seddon *et al.*[13] ο νόμος Arrhenius μπορεί να εφαρμοστεί γενικά όταν τα κατιόντα παρουσιάζουν μόνο μία περιορισμένη συμμετρία. Σε αντίθετη περίπτωση, προτείνονται οι εξισώσεις Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) και modified Vogel-Tammann-Fulcher (modified VTF)[13]. Η εξίσωση μπορεί να εκφραστεί ως :

$$\eta = \eta_0 e^{[E/T - T_v]} \quad (2)$$

όπου  $E$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης και το  $T_v$  αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία Vogel. Η θερμοκρασία Vogel ( $T_v$ ) αντιστοιχεί στη θερμοκρασία στην οποία το ιξώδες είναι άπειρο και δεν μπορεί πλέον να σημειωθεί ροή (είναι σχετικά κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης). Όταν η  $T_v$  τείνει στο 0, η εξίσωση VTF μειώνεται στην απλή μορφή Arrhenius. Από την ανάλυση και το προσδιορισμό όλων των παραμέτρων, το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό είναι ότι ο ηλεκτρολύτης που αντιστοιχεί για το στοιχείο  $[C_1C_{1im}]I$  στο μείγμα  $[C_nC_{1im}]I-EMimDCA$  παρουσιάζει τη χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης (Πίνακας 2) με μόνο μικρές διαφορές από το  $[C_2C_{1im}]I$ . Αυτά τα συστήματα παρουσιάζουν επίσης τις χαμηλότερες τιμές ιξώδους, τις χαμηλότερες από όλα τα συστήματα που εξετάστηκαν, δικαιολογώντας τις υψηλότερες ολικές αποδόσεις που σημείωσαν όταν ενσωματώθηκαν σε ηλιακές κυψελίδες. Όταν η θερμοκρασία ανεβαίνει, η θερμική διέγερση και ως εκ τούτου η συνεισφορά της εντροπίας στην ελεύθερη ενέργεια αυξάνει, καθιστώντας την υγρή κατάσταση σταθερότερη και τη ρευστότητα μεγαλύτερη[14a,b]. Ως αποτέλεσμα, η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται την ταυτόχρονη μείωση του ιξώδους (Σχ. 1). Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 350K, όλοι οι ηλεκτρολύτες τείνουν προς την ίδια τιμή ιξώδους.

**Πίνακας 2.** Οι παράμετροι ( $D_p$  and  $F_p$ ) όπως προέκυψαν από τη γραμμική προσομοίωση της εξάρτησης της πυκνότητας των ηλεκτρολυτών από τη θερμοκρασία μαζί με τις παραμέτρους της εξίσωσης VTF (A, B και C) για το ιξώδες του ίδιου συστήματος (βλέπε κείμενο για λεπτομέρειες).  $A=\ln(\eta_0)$ ,  $B=E$  (E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης και  $C=T_v$ , όπου το  $T_v$  αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία Vogel).

Ηλεκτρολύτης	A( $10^{-1}$ mPa s)	B(K)	C(K)	$D_p$ (g cm <sup>-3</sup> )	$F_p$ ( $10^{-4}$ g cm <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>C1</b>	-1.64	677.4	180.7	1.71	-7.92
<b>C2</b>	-1.62	686.9	170.1	1.59	-7.54
<b>C3</b>	-1.86	757.9	181.3	1.63	-7.57
<b>C4</b>	-1.95	784.1	176.7	1.58	-7.46
<b>C6</b>	-1.99	820.4	177.2	1.52	-7.22

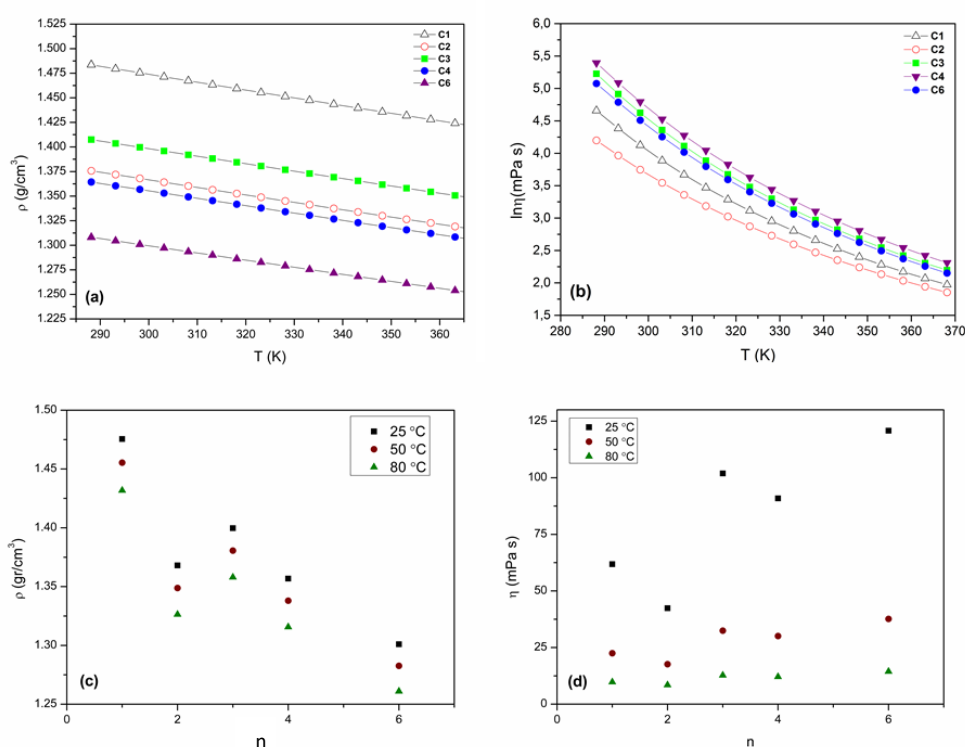
Τόσο η πυκνότητα όσο και το ιξώδες των νέων οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών με βάση τα μείγματα  $[C_nC_{1im}]I-EMimDCA$  έδειξαν μια σαφή εξάρτηση από τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στο συστατικό  $[C_nC_{1im}]I$ , όπως φαίνεται στο Σχ. 1. Ως γενική τάση, η μείωση της αλκυλικής αλυσίδας των συστατικών  $C_nC_{1im}$  έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας και τη επακόλουθη μείωση του ιξώδους του αντίστοιχου ηλεκτρολύτη με βάση τα μείγματα  $[C_nC_{1im}]I-EMimDCA$  (μη γραμμική συμπεριφορά). Το EMimDCA ιοντικό υγρό είναι ένας εξαιρετικός διαλύτης τόσο για τα στερεά όσο και για τα υγρά  $[C_nC_{1im}]I$  υλικά, δίνοντας ηλεκτρολύτες χαμηλής πυκνότητας και μετρίου ιξώδους, σημαντικά χαμηλότερου από αυτούς με βάση τα μείγματα  $[C_nC_{1im}]TCM-PMII^{[30]}$ . Ένα τέτοιο σχετικά χαμηλό ιξώδες μπορεί να αντισταθμίσει αποτελεσματικά τους περιορισμούς μεταφοράς μάζας με τη συμβολή του μηχανισμού ανταλλαγής φορτίου τύπου Grotthuss[15], που επηρεάζει τόσο το συντελεστή διάχυσης του τριωδίδιο ( $D_{I_3^-}$ ) όσο και την αγωγιμότητα ( $\kappa$ ) του ηλεκτρολύτη.

Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών με βάση τα μείγματα  $[C_nC_{1im}]I-EMimDCA$  διερευνήθηκαν προκειμένου να προσδιοριστεί η αγωγιμότητά τους και οι ιδιότητες ιοντικής διάχυσης. Αυτές οι παράμετροι που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματική συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών σε μία ευαίσθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα προσδιορίστηκαν σε συμμετρικές κυψελίδες τύπου Pt/ηλεκτρολύτης/Pt, με τη χρήση βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης (LSV, Σχ. 2a) και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS, Σχ. 2b), και τα αποτελέσματα που προέκυψαν συνοψίζονται στον Πίνακα 3.

Αρχικά, οι συντελεστές διάχυσης ( $D_{app}$ ) του ρεύματος κορεσμού του  $I_3^-$  εκτιμήθηκαν από τα καθοδικά ρεύματα σταθερής κατάστασης (Steady State) των γραμμικών βολταμμογραφημάτων σύμφωνα με τη σχέση  $D_{app}=J_{lim}/(2nFC)$ , όπου  $J_{lim}$  είναι η

πυκνότητα ρεύματος κορεσμού,  $l$  είναι η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων,  $F$  είναι η σταθερά Faraday,  $C$  είναι η συγκέντρωση των ιόντων που βρίσκονται σε έλλειψη και περιορίζουν την διάχυση (εν προκειμένω το τριώδιο) και  $n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρεται κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση  $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$  [16].

Οι συντελεστές διάχυσης διαφέρουν σημαντικά, παρουσιάζοντας τιμές μεταξύ  $3.5$  και  $10.7 \times 10^7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , ανάλογα με το διμερές μείγμα ιοντικού υγρού.

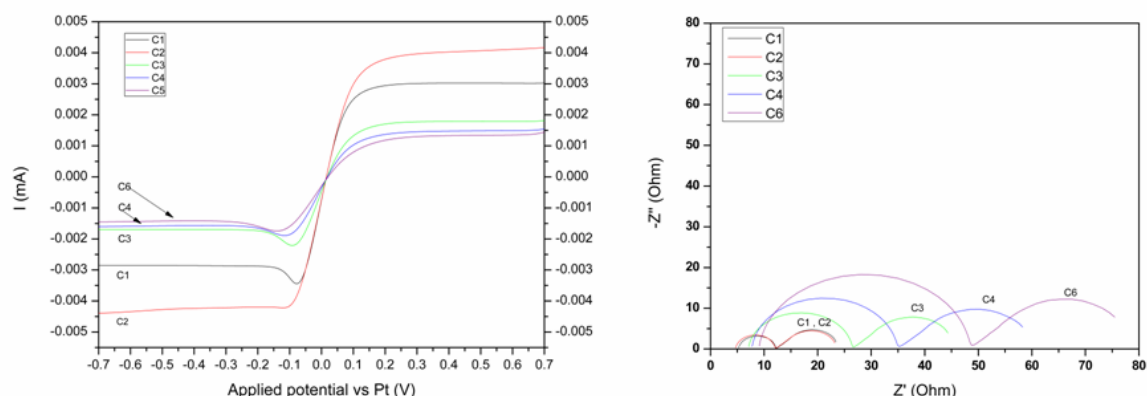


**Σχήμα 1.** Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της πυκνότητας (a) και του ιξώδους (b) για τα διάφορα ιοντικά υγρά με βάση οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες διμερών αλάτων  $[C_nC_{1m}]I$ -EMimDCA. Διαγράμματα της πυκνότητας (c) και του ιξώδους (d) συναρτήσει του αριθμού των ατόμων άνθρακα ( $n$ ) στο συστατικό  $[C_nC_{1m}]I$ .

Αναμένεται ότι, με την αύξηση του αριθμού των ατόμων στην ανθρακική αλυσίδα του ιοντικού υγρού  $C_n\text{mim}I$ , ο συντελεστής διάχυσης του  $I_3^-$  θα μειωθεί, δεδομένου ότι μια τέτοια αύξηση του μήκους της αλυσίδας θα οδηγούσε στην αύξηση του ιξώδους του ηλεκτρολύτη ιοντικού υγρού. Η τάση αυτή είναι εμφανής κατά τη μετακίνηση από τον C3 ηλεκτρολύτη στον C4 και C6. Ωστόσο, όταν κινούμαστε από τον ηλεκτρολύτη C1 στο C2, τα 2 συστήματα που περιέχουν τα ιοντικά υγρά EMII και DMII, τα οποία είναι σε στερεή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσιάζεται μια αξιοσημείωτη αύξηση στο ρεύμα κορεσμού,  $J_{lim}$ , και επομένως και το συντελεστή διάχυσης του  $I_3^-$ . Το αποτέλεσμα αυτό θα μπορούσε να σημαίνει ότι, μετά την ανάμιξη με το EMimDCA και την μετάπτωση στην υγρή φάση, το EMII έχει χαμηλότερο ιξώδες από το DMII, παρόλο που η αλκυλική του αλυσίδα είναι μεγαλύτερη. Μικρότερες τιμές του ιξώδους



επιτρέπουν στον ηλεκτρολύτη να μεταφέρει αυξημένη ποσότητα φορτίου, εξηγώντας τις υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος που λαμβάνονται όταν ο ηλεκτρολύτης C2 ενσωματώνεται σε ηλιακές κυψελίδες. Τα παραπάνω μείγματα δεν εμφανίζουν συμπεριφορά σύμφωνη με την εξίσωση Stokes-Einstein, τουλάχιστον σε θερμοκρασία δωματίου, καθώς οι τιμές των λόγων Einstein-Stokes του συντελεστή διάχυσης του  $I_3^-$ ,  $D_{I_3^-}\eta/T=k_B/6\pi\eta r_H$  των μειγμάτων δεν παρέμειναν σταθερές όπως αναμενόταν, ακολουθώντας την τροποποιημένη εξίσωση Stokes-Einstein:  $D_{I_3^-}\eta/T=k_B/6\pi\eta r_H$  όπου  $k_B$  είναι η σταθερά Boltzmann και το  $r_H$  αντιπροσωπεύει την ενεργή υδροδυναμική ακτίνα του τριωδίου. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία με παρόμοιες μελέτες της βιβλιογραφίας[17]. Αυτή η ανώμαλη συμπεριφορά μεταφοράς έχει ποιοτικά εξηγηθεί από τον μηχανισμό ανταλλαγής Grotthuss, η οποία συμβάλλει στην φυσική ιοντική διάχυση, αυξάνοντας τους συντελεστές διάχυσης των οξειδοαναγωγικών ειδών, παρά το σχετικά μεγάλο ιξώδες των συστημάτων.



**Σχήμα 2.** (α) Γραμμικά βολταμμογραφήματα σε λεπτές συμμετρικές κυψελίδες με ενσωματωμένους ενεργούς οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες με βάση ιοντικά υγρά διμερών αλάτων  $[C_nC_{1im}]I-EMimDCA$  και (β) Διαγράμματα Nyquist όπως προέκυψαν από τα φάσματα (EIS) χρησιμοποιώντας το παραπάνω συμμετρικό σύστημα.

**Πίνακας 3.** Ηλεκτρικές παράμετροι, συντελεστής διάχυσης του τριωδίου ( $D_{I_3^-}$ ) και ειδική αγωγιμότητα όπως προέκυψε από μετρήσεις EIS για τους ηλεκτρολύτες με βάση το  $[C_nC_{1im}]I-EMimDCA$

Ηλεκτρολύτης	$R_s$ (Ohm)	$R_{ct}$ (Ohm)	B ( $s^{1/2}$ )	$^aD_{I_3^-}$ ( $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$^bD_{I_3^-}$ ( $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\text{mS cm}^{-1}$ )
C1	5.40	6.75	2.53	8.68	6.99	3.50
C2	4.85	7.20	2.35	10.09	10.73	3.89
C3	7.20	19.18	3.05	5.98	4.15	2.62
C4	7.82	27.00	3.21	5.40	3.92	2.41
C6	9.15	39.2	3.54	4.46	3.55	2.06

<sup>a</sup>: προσδιορισμός μέσω EIS; <sup>b</sup>: προσδιορισμός μέσω LSV.

Η τάση που παρατηρήθηκε στους συντελεστές διάχυσης επιβεβαιώθηκε περαιτέρω με την καταγραφή φασμάτων EIS στις ίδιες συμμετρικές κυψελίδες. Τα φάσματα αποτελούνται από δυο πεπλατυσμένα ημικύκλια (Σχ. 2b) που αποδίδονται στην μεταφορά φορτίου από τη διεπιφάνεια Pt-ηλεκτρολύτη και τη διάχυση των ιόντων στον ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα[18]. Χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρικό ισοδύναμο κύκλωμα του τύπου:  $R_s(C_{dl}[R_{ct}O])$ [19], όπου  $R_s$  είναι η αντίσταση σειράς,  $R_{ct}$  και  $C_{dl}$  η αντίσταση μεταφοράς φορτίου και η χωρητικότητα διπλής στρώσης στη διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα και  $O$  ένα στοιχείο που καθορίζει την εμπέδηση διάχυσης, που εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$Z_{Dif}(\omega)=R_{Dif} \{ [\coth(j\omega\tau)^{1/2}]/(j\omega\tau)^{1/2} \} , \quad \text{με } R_{Dif}=B/Y_o \text{ και } \tau=B^2.$$

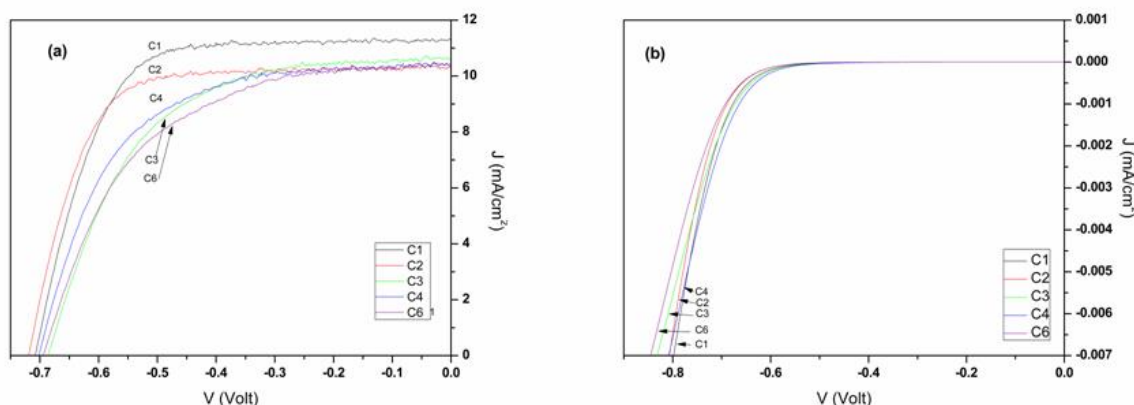
Όλες οι βασικές παράμετροι, που προσδιορίστηκαν με προσομοίωση των φασμάτων, συνοψίζονται στον Πίνακα 3. Οι συμμετρικές κυψελίδες, οι οποίες περιλαμβάνουν τους πέντε διαφορετικούς ηλεκτρολύτες, διαφέρουν ως προς την ωμική αντίσταση και δεδομένου ότι τα δυο ηλεκτρόδια (και τα καλώδια) είναι πανομοιότυπα και για τα δυο συστήματα, αυτή η διαφορά πρέπει να αντικατοπτρίζεται στην αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών. Χρησιμοποιώντας την απλή εξίσωση  $\kappa=1/\rho$  (όπου  $\rho= R_s A/l$ )[20], όπου  $\kappa$  η ειδική αγωγιμότητα,  $\rho$  η ειδική αντίσταση και  $A$  η ενεργή περιοχή της κυψελίδας σε  $\text{cm}^2$ , μπορούν να προσδιοριστούν τιμές της τάξης του 2 έως  $3.9 \text{ mS cm}^{-1}$ , σε συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας[21]. Η παρατηρούμενη τάση, δηλαδή μείωση της ειδικής αγωγιμότητας κατά την αύξηση του ιξώδους, με τη διακριτική μοναδικότητα του ηλεκτρολύτη C2, συσχετίζεται πολύ καλά με τις παρατηρούμενες διαφορές στους συντελεστές διάχυσης. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη εργασία αύξηση του μήκους της αλυσίδας οδηγεί σε αύξηση και των δυο αντιστάσεων, γεγονός που οφείλεται στο αυξημένο ιξώδες. Το μεγαλύτερο ιξώδες παρεμποδίζει την κινητικότητα των ιόντων, με αποτέλεσμα τη βραδύτερη διάχυση. Τα παραπάνω αποτελέσματα αντικατοπτρίζονται στις τιμές των συντελεστών διάχυσης καθώς και στις τιμές του  $J_s$  που ελήφθησαν από τις DSCs που κατασκευάστηκαν με κάθε έναν ηλεκτρολύτη (δείτε την παρακάτω παράγραφο). Οι συντελεστές διάχυσης του τριωδίου μπορούν να προσδιοριστούν ανεξάρτητα χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:  $D_{I_3^-}=(0.5l/B)^2$ . Οι τιμές του  $D_{I_3^-}$  που προέκυψαν ήταν ελαφρώς διαφορετικές (3.4 έως περίπου  $10.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) σε σύγκριση με εκείνες που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης, ωστόσο, η τάση που παρατηρήθηκε στις μετρήσεις πόλωσης, επιβεβαιώθηκε και σε αυτήν την περίπτωση. Κάτι τέτοιο δεν είναι ασυνήθιστο καθώς παρόμοιες διαφορές στους συντελεστές διάχυσης είχαν παρατηρηθεί και νωρίτερα, όταν προσδιορίστηκαν από μετρήσεις πόλωσης ή

φασματοσκοπίας εμπέδησης σε συμμετρικές κυψελίδες με βάση το πρότυπο οξειδοαναγωγικό ζεύγος I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>[22].

Ένα άλλο σημαντικό ζήτημα είναι η διακύμανση της αντίστασης μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη ( $R_{ct}$ ) με την αλλαγή του ηλεκτρολύτη ιοντικού υγρού. Διαπιστώθηκε ότι η  $R_{ct}$  αυξάνεται σταδιακά κατά τη μετακίνηση από τον ηλεκτρολύτη C1 στον C6 (Πίνακας 3). Αυτά τα ευρήματα είναι σε απόλυτη συμφωνία με τη προοδευτική μείωση του παράγοντα πλήρωσης των DSCs (βλέπε παρακάτω παράγραφο). Από την άλλη πλευρά, οι ηλεκτρολύτες με βάση ιοντικά υγρά διμερών αλάτων [C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im]I-EMimDCA παρουσίασαν σημαντικά υψηλότερες τιμές για το συντελεστή διάχυσης του τριωδίου D<sub>I3<sup>-</sup></sub>, χαμηλότερη αντίσταση σειράς ( $R_s$ ) και υψηλότερη ειδική αγωγιμότητα ( $\kappa$ ) σε σύγκριση με αυτούς με βάση τα μείγματα [C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im]TCM-PMII.

### 5.3 Απόδοση των ηλιακών κυψελίδων

Οι οξειδοαναγωγικοί ηλεκτρολύτες που ετοιμάστηκαν ενσωματώθηκαν σε ηλιακές κυψελίδες χρησιμοποιώντας νανοσωματιδιακά υμένια τιτάνιας ευαισθητοποιημένα με την χρωστική Z907 ως φωτοάνοδο και εξετάστηκε η απόδοσή τους. Οι μετρήσεις ρεύματος-τάσης (καμπύλες J-V, Σχ. 3) ελήφθησαν με την εφαρμογή ενός δυναμικού από 0V (συνθήκες βραχυκύκλωσης) έως την τάση ανοικτού κυκλώματος, υπό σταθερές συνθήκες φωτισμού 1 sun (AM 1.5 G) και οι ηλεκτρικές παράμετροι περιλαμβάνονται στον Πίνακα 4.



**Σχήμα 3.** Χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος-τάσης υπό φωτισμό 1 sun AM 1.5G (a) και στο σκοτάδι (b) για τις βέλτιστες DSCs χρησιμοποιώντας οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες με βάση ιοντικά υγρά διμερών αλάτων [C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im]I-EMimDCA.

Πρέπει να τονιστεί ότι ο ηλεκτρολύτης C2 που παρουσίασε τη μεγαλύτερη αγωγιμότητα και τον υψηλότερο συντελεστή διάχυσης σημείωσε τη μεγαλύτερη τάση

ανοικτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) της τάξης των 720mV και τον υψηλότερο παράγοντα πλήρωσης (FF) της τάξης του 0.7 με μία ολική απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE) της τάξης του 5.27%. Ωστόσο, η πυκνότητα φωτορεύματος ( $J_s$ ) ήταν χαμηλότερη από ότι η αντίστοιχη του ηλεκτρολύτη C1. Τότε, αποδείχτηκε ότι ο ηλεκτρολύτης C1 ήταν ο πιο αποτελεσματικός όταν ενσωματώθηκε στις DSCs, επιτυγχάνοντας ολική απόδοση μετατροπής ισχύος της τάξης του 5.5%. Κατά την μετακίνηση από το C1 ηλεκτρολύτη στον C6, θα μπορούσε κανείς να παρατηρήσει ότι δεν υπάρχει καμία τυπική τάση που ακολουθείται από τις σχετικές ηλεκτρικές παραμέτρους. Υπάρχει μία αισθητή πτώση της πυκνότητας φωτορεύματος και του παράγοντα πλήρωσης, η οποία είναι υπεύθυνη για την χαρακτηριστική χαμηλή απόδοση που επιτεύχθηκε με τους ηλεκτρολύτες C3-C6. Μια μικρή απόκλιση υπάρχει στην περίπτωση της φωτοτάσης όπου οι ηλεκτρολύτες C1, C2 και C4 σημείωσαν παρόμοια  $V_{oc}$  των 702-710mV ενώ οι ηλεκτρολύτες C3 και C6 παρουσίασαν παρόμοια φωτοτάση των 691mV (μέση τιμή). Οι μεταβολές που παρατηρήθηκαν στη  $V_{oc}$  για τους διάφορους ηλεκτρολύτες προσδιορίστηκαν περαιτέρω με μετρήσεις του ρεύματος σκότους στις ηλιακές κυψελίδες (Σχ. 3b).

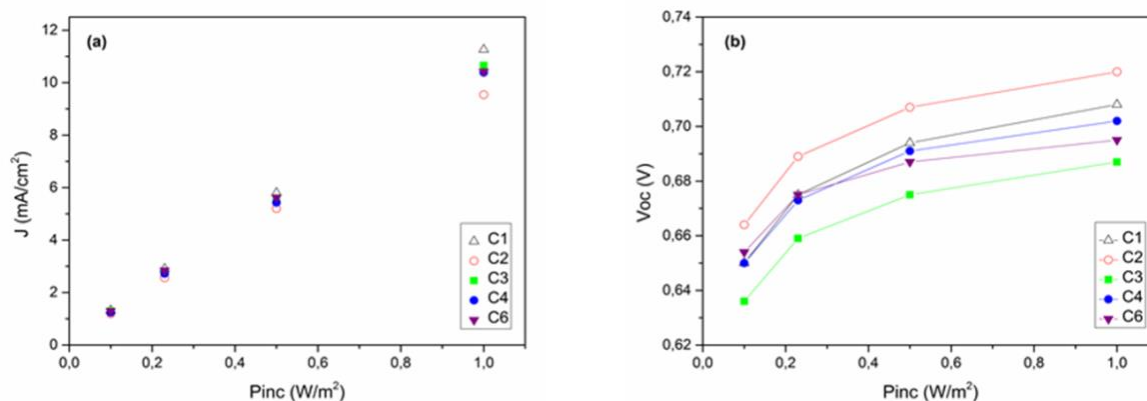
Οι αντίστοιχες καμπύλες J-V κάτω από διαφορετικές συνθήκες φωτισμού με ηλιακό φως (από 0.5 έως 0.1 sun) έχουν επίσης ληφθεί υπόψη (δεν παρουσιάζονται) και οι αντίστοιχες ηλεκτρικές παράμετροι περιλαμβάνονται στον Πίνακα 4. Τότε παρατηρήθηκε ότι μειώνοντας την ένταση του φωτισμού, ο ηλεκτρολύτης C1 αύξησε την απόδοση από 5.53% σε 6.56% για φωτισμό 0.1 sun. Αντίστοιχα, όλοι οι άλλοι ηλεκτρολύτες παρουσίασαν μια παρόμοια (αυξητική) συμπεριφορά. Αξίζει να αναφερθεί ότι καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα η απόδοση παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση όταν μειώνεται η ένταση φωτισμού. Αυτό είναι πιο εμφανές για τον ηλεκτρολύτη C6 όπου η απόδοση αυξάνει κατά 60% (6.34% από 3.97%), γεγονός που σημαίνει ότι ο ηλεκτρολύτης μπορεί να δουλέψει αποδοτικά υπό χαμηλότερες συνθήκες φωτισμού.

Τα φαινόμενα αυτά παρατηρούνται συχνά στην βιβλιογραφία[23] και αποδίδονται στην περιορισμένη διάχυση των ιόντων υπό ισχυρό φωτισμό, δηλαδή συνθήκες όπου η χρωστική εγγχεί πολλά ηλεκτρόνια και χρειάζεται πολύ ιώδιο για την αποτελεσματική αναγέννηση[24]. Περιορισμός στη μεταφορά μάζας επιβεβαιώθηκε περαιτέρω από τα διαγράμματα του φωτορεύματος συναρτήσει της προσπίπτουσας πυκνότητας ισχύος. Όλοι οι ηλεκτρολύτες παρουσίασαν απόκλιση από την τέλεια γραμμικότητα (Σχ. 4). Θα πρέπει να σημειωθεί, στο σημείο αυτό, ότι όσο υψηλότερη είναι η προσπίπτουσα πυκνότητα ισχύος, τόσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία στην οποία λειτουργεί η κυψελίδα. Αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει το ιξώδες των ηλεκτρολυτών, μειώνοντας την αντίσταση διάχυσης και αυξάνοντας το συντελεστή διάχυσης[25].

Ωστόσο, όπως μπορεί κανείς να δει από το Σχ. 4b, σε υψηλότερες εντάσεις φωτός ( $> 0.23 \text{ sun}$ ) χάνεται η γραμμικότητα, γεγονός που συνεπάγεται σοβαρές απώλειες που προκαλούνται από την επανασύνδεση μέσω της καθόδου[26]. Σε κάθε περίπτωση, θα πρέπει να τονίσουμε ότι οι ηλεκτρολύτες μας με ιοντικό υγρό θα μπορούσαν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά υπό συνθήκες χαμηλού φωτισμού μεταφέροντας τα φορτία πιο εύκολα ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια, επιτυγχάνοντας αποδόσεις της τάξης του 5.9-6.6%, υπό φωτισμό 0,1 sun.

**Πίνακας 4.** Παράμετροι της κυψελίδας όπως προέκυψαν από τα καμπύλες J-V σε DSCs που χρησιμοποιούν οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες με βάση ιοντικά υγρά διπλού άλατος  $[\text{C}_n\text{C}_{1m}]\text{I}-\text{EMimDCA}$ , σε διαφορετικά επίπεδα φωτισμού.

Ηλεκτρολύτης	Ένταση ακτινοβολήσης	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)
		( $\pm 0.2 \text{ mA cm}^{-2}$ )	( $\pm 0.01 \text{ V}$ )	( $\pm 0.01$ )	( $\pm 0.2 \%$ )
C1	1 sun	11.26	0.708	0.69	5.53
	0.5 sun	5.80	0.694	0.74	5.97
	0.23 sun	2.90	0.675	0.75	6.39
	0.1 sun	1.32	0.650	0.76	6.56
C2	1 sun	10.39	0.720	0.70	5.27
	0.5 sun	5.36	0.707	0.74	5.58
	0.23 sun	2.64	0.689	0.74	5.89
	0.1 sun	1.21	0.664	0.74	5.94
C3	1 sun	10.66	0.687	0.57	4.17
	0.5 sun	5.60	0.675	0.69	5.21
	0.23 sun	2.77	0.659	0.72	5.70
	0.1 sun	1.29	0.636	0.73	6.00
C4	1 sun	10.39	0.702	0.59	4.32
	0.5 sun	5.43	0.691	0.71	5.33
	0.23 sun	2.72	0.673	0.73	5.78
	0.1 sun	1.24	0.650	0.73	5.88
C6	1 sun	10.42	0.695	0.55	3.97
	0.5 sun	5.62	0.687	0.70	5.45
	0.23 sun	2.84	0.675	0.73	6.10
	0.1 sun	1.29	0.654	0.75	6.34



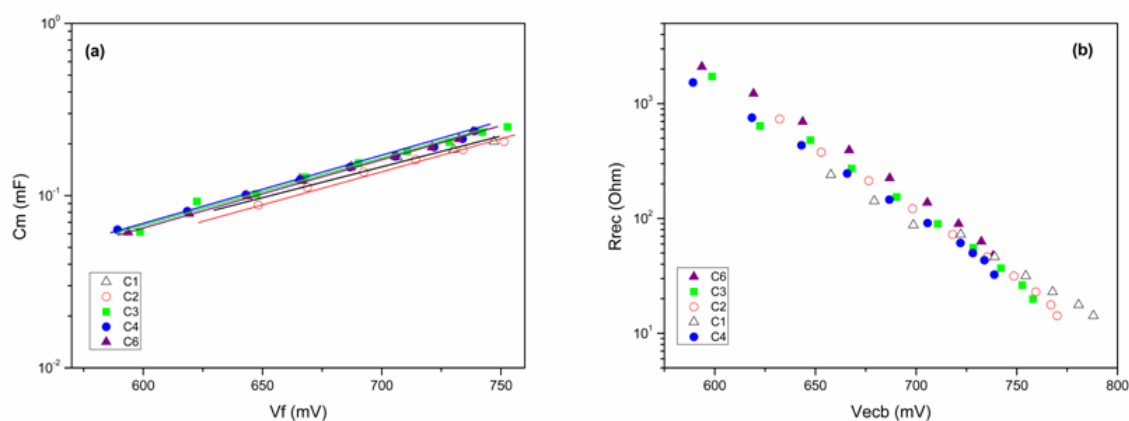
**Σχήμα 4.** Διαγράμματα της πυκνότητας φωτορεύματος βραχυκύκλωσης ( $J_{sc}$ ) (a) και φωτοτάσης ανοικτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) (b) συναρτήσει της προσπίπτουσας πυκνότητας ισχύος ( $P_{inc}$ ) για τις βέλτιστες DSCs με ενσωματωμένους οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών διπλού άλατος [C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im]I-EMimDCA.

## 5.4 Χαρακτηρισμός των ηλιακών κυψελίδων με μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης

Για να κατανοήσουμε καλύτερα τη φωτοβολταϊκή συμπεριφορά των διαφόρων DSCs και για να τη συσχετίσουμε με τη σύνθεση του ηλεκτρολύτη, διερευνήθηκε η δυναμική επανασύνδεσης των κυψελίδων μέσω EIS[27]. Τα φάσματα (δεν φαίνονται) τυπικά εμφάνισαν τρία εξέχοντα ημικύκλια, παρουσιάζοντας την κλασική συμπεριφορά που στο παρελθόν είχε παρατηρηθεί για τις πρότυπες κυψελίδες με βάση ηλεκτρολύτη ιωδίου[28]. Το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση των φασμάτων ήταν παρόμοιο με εκείνο που χρησιμοποιήθηκε για τις συμμετρικές κυψελίδες με την απλή προσθήκη σε σειρά ενός επιπλέον κυκλώματος RC, το οποίο λειτουργεί σε ενδιάμεσες συχνότητες, που αντιπροσωπεύει τη διεπιφάνεια TiO<sub>2</sub>-ηλεκτρολύτη. Εδώ, επικεντρωθήκαμε στην αντίσταση επανασύνδεσης φορτίου στη διεπιφάνεια TiO<sub>2</sub>-ηλεκτρολύτη ( $R_{rec}$ ) και τη χημική χωρητικότητα ( $C_{\mu}$ ) που αντιστοιχεί στην αλλαγή της πυκνότητας ηλεκτρονίων συναρτήσει του επιπέδου Fermi [29].

Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό είναι ότι υπήρχε μια χαρακτηριστική διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν για τους ηλεκτρολύτες C1 και C2, των οποίων τα κύρια συστατικά είναι τα ιοντικά υγρά 1-ethyl-3-methylimidazolium iodide και 1,3-dimethylimidazolium iodide, τα οποία είναι στερεά σε θερμοκρασία δωματίου και γίνονται υγρά μετά από θέρμανση ή μετά από ανάμειξη με ένα υγρό σε θερμοκρασία δωματίου μη ιωδιούχο ιοντικό υγρό, και τα αποτελέσματα ελήφθησαν με τους ηλεκτρολύτες C3, C4 και C6, όπου όλα τα ιοντικά υγρά που χρησιμοποιήθηκαν είναι σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου.

Η χημική χωρητικότητα εκτιμήθηκε μέσω προσομοίωσης και το διάγραμμα της συναρτήσεως της πραγματικής πτώσης τάσης στο φωτοηλεκτρόδιο (που υποδηλώνεται ως  $V_F$ ) παρατίθεται στο Σχ. 5a. Η  $V_F$  εκτιμήθηκε ως  $V_F = V_{\text{applied}} - V_{\text{series}}$ , όπου  $V_F$  είναι η διορθωμένη τάση,  $V_{\text{applied}}$  είναι η εφαρμοζόμενη τάση κατά τη διάρκεια της μέτρησης και  $V_{\text{series}}$  είναι η πτώση τάσης κατά την συνολική αντίσταση σειράς  $R_{\text{series}}$ [30]. Η χημική χωρητικότητα έδειξε, όπως ήταν αναμενόμενο, μια εκθετική συμπεριφορά επιβεβαιώνοντας την εκθετική κατανομή της ενέργειας παγίδευσης κάτω από τη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας[31]. Αν υποθέσουμε ότι όλες οι κυψελίδες έχουν παρόμοιες κατανομές παγίδευσης (δεδομένου ότι χρησιμοποιούν τα ίδια ηλεκτρόδια εργασίας  $\text{TiO}_2$ ), οι παρατηρούμενες μετατοπίσεις μπορούν να αποδοθούν σε μετατοπίσεις στη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας ( $E_c$ )[32]. Οι μικρές μετατοπίσεις της  $E_c$ , που παρατηρήθηκαν μεταβάλλοντας την αλυσίδα του αλκυλίου του  $[\text{C}_n\text{C}_{1m}]\text{I}$  ιοντικού υγρού, θα μπορούσαν να εξηγηθούν από τις διαφορετικές διπολικές ροπές των πέντε διαφορετικών οργανικών αλάτων, που επηρεάζουν το φορτίο της επιφάνειας του  $\text{TiO}_2$  κατά την επαφή με τον ηλεκτρολύτη.



**Σχήμα 5.** Η χημική χωρητικότητα ( $C_{\mu}$ ) του ημιαγωγού  $\text{TiO}_2$  συναρτήσεως του πραγματικού δυναμικού του φωτοηλεκτροδίου  $V_F$  (a) και η αντίσταση επανασύνδεσης ( $R_{\text{rec}}$ ) συναρτήσεως της τάσης στην θέση ισοδύναμης ζώνης  $V_{\text{ECB}}$  (b) για τις DSCs που χρησιμοποιούν οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες με βάση IIs διπλού άλατος  $[\text{C}_n\text{C}_{1m}]\text{I}$ -EMimDCA.

Λαμβάνοντας ως αναφορά την ενέργεια της στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας για την ευαίσθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα με βάση τον ηλεκτρολύτη C6 και μετατοπίζοντας τις καμπύλες ( $R_{\text{rec}} - V_F$ ) των άλλων 4 DSCs (Σχ. 5a), μπορέσαμε να σχεδιάσουμε την  $R_{\text{rec}}$  συναρτήσεως της  $V_{\text{ECB}}$  (Σχ. 5b), που είναι η τάση στη θέση ισοδύναμης ζώνης[29]. Με αυτόν τον τρόπο είμαστε σε θέση να συγκρίνουμε άμεσα τις αντιστάσεις επανασύνδεσης των κυψελίδων ανεξάρτητα από τις μετατοπίσεις της στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας. Τότε έγινε προφανές, ότι ο ρυθμοί επανασύνδεσης



όλων των ηλιακών κυψελίδων ήταν αρκετά παρόμοιοι και οι παρατηρούμενες διαφορές στις τιμές της  $V_{oc}$  θα μπορούσε να οφείλονται σε μικρές μεταβολές του  $E_c$  κατά αρνητικά δυναμικά για τους ηλεκτρολύτες C2 και C1 (16 και 8mV αντίστοιχα), ενώ πήραμε ίδια αποτελέσματα για τους ηλεκτρολύτες C3, C4 και C6, χωρίς να παρουσιάζουν μεταβολή. Αναμένονται υψηλοί ρυθμοί επανασύνδεσης για όλους τους ηλεκτρολύτες που μελετήθηκαν, λαμβάνοντας υπόψη ότι τα ILs χαρακτηρίζονται από υψηλή ενέργεια αναδιοργάνωσης σε σχέση με το μη ευνοϊκό περιβάλλον χημικών που παρέχουν τα ILs στο ενεργό συστατικό των ηλεκτρολυτών, π.χ. ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων και των μορίων του διαλύτη. Αυτό οδηγεί σε μια ευρύτερη κατανομή των καταστάσεων δέκτη (acceptor states) η οποία πολλαπλασιάζει τον αριθμό των διαδρομών επανασύνδεσης για τα φωτοδιεγερόμενα ηλεκτρόνια[33]. Όλοι οι ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν πολύ παρόμοιους ρυθμούς επανασύνδεσης, γεγονός που υποδηλώνει ότι το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας του ιωδιούχο ιμιδαζολίου IL δεν έχει καμία σημαντική επίδραση στα δυναμικά επανασύνδεσης.

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η χρήση του  $[C_nC_{1im}]I^-$  EMimDCA διπλού άλατος επηρεάζει όχι μόνο τη συνολική απόδοση μετατροπής ισχύος και τις ηλεκτρικές παραμέτρους των αντίστοιχων DSCs, αλλά οδήγησε επίσης σε DSCs με ενισχυμένη τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$ , γεγονός που δικαιολογείται από τις υψηλές τιμές της χημικής χωρητικότητας που λαμβάνονται μέσα από την εξερεύνηση της δυναμικής ηλεκτρονίων των ηλιακών κυψελίδων μέσω της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

## 5.5 Συμπεράσματα Κεφαλαίου

Νέοι οξειδοαναγωγικοί δραστικοί ηλεκτρολύτες παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά διπλού άλατος με βάση μείγματα  $[C_nC_{1im}]I$  με EMimDCA, ενσωματώνοντας το οξειδοαναγωγικό μέσο ιώδιο/τριώδιο. Διεξήχθη συστηματική διερεύνηση της επίδρασης του μήκους της αλυσίδας του αλκυλίου του συστατικού  $[C_nC_{1im}]I$  στις φυσικοχημικές ιδιότητες των αντίστοιχων μειγμάτων με 1-ethyl-3-methyl imidazolium dicyanamide και τις φωτοβολταϊκές τους επιδόσεις κατά την ενσωμάτωσή τους σε ευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες. Μετρήσεις της πυκνότητας και του ιξώδους ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αποκάλυψε ότι το ιξώδες των μειγμάτων ηλεκτρολύτη ακολούθησε τον κλασικό νόμο Vogel - Tammann - Fulcher (VTF). Πειράματα βολταμετρίας γραμμική σάρωσης και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης έδειξαν ότι τόσο η διάχυση όσο και η αγωγιμότητα μειώθηκαν με την αύξηση του ιξώδους για τους ηλεκτρολύτες C3-C6, παρόλο που η μεταφορά φορτίου δεν εμφανίζει συμπεριφορά σύμφωνη με την εξίσωση Stokes-



Einstein, που οφείλεται στην ενεργοποίηση του μηχανισμού ανταλλαγής τύπου-Grotthuss σε ιοντικά υγρά. Δεν παρατηρήθηκε η ίδια τάση για τους ηλεκτρολύτες C1 και C2, που είναι αυτοί που ενσωματώνονται στα ιοντικά υγρά τα οποία είναι στερεά σε θερμοκρασία δωματίου και γίνονται υγρά αφού αναμιχθούν με μη-ιωδιούχο ιοντικό υγρό, ή μετά από θέρμανση. Αυτά τα δύο συστήματα δεν έχουν καμία προφανή τάση όσον αφορά το ιξώδες και την πυκνότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η αύξηση της αλκυλικής αλυσίδα του  $C_nC_{1im}$  συστατικού οδηγεί στην καθαρή μείωση της πυκνότητας και την ταυτόχρονη αύξηση του ιξώδους του αντίστοιχου ηλεκτρολύτη με βάση τα μείγματα  $[C_nC_{1im}]I$ -EMimDCA (μη γραμμική συμπεριφορά). Έχει αποδειχθεί ότι το ιοντικό υγρό EMimDCA αποτελεί άριστο διαλύτη για τα στερεά και  $[C_nC_{1im}]I$  υγρά υλικά, δίνοντας ηλεκτρολύτες με τιμές πυκνότητας και ιξώδους σημαντικά χαμηλότερες από αυτές με βάση τα μείγματα  $[C_nC_{1im}]TCM - PMII[2]$ . Εκτός από το χαμηλότερο ιξώδες τους, οι νέοι ηλεκτρολύτες ILs διπλού άλατος  $[C_nC_{1im}]I$ -EMimDCA παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερες τιμές για το συντελεστή διάχυσης του τριωδίου  $D_{I_3^-}$ , χαμηλότερη αντίσταση σειράς ( $R_s$ ) και μεγαλύτερη αγωγιμότητα ( $\kappa$ ). Επιπλέον, αποδείξαμε ότι το μήκος της αλυσίδα του αλκυλίου του  $[C_nC_{1im}]$  συστατικού στο μείγμα  $[C_nC_{1im}]I$ -EMimDCA επηρεάζει τη συνολική απόδοση μετατροπής ισχύος και τις ηλεκτρικές παραμέτρους των αντίστοιχων DSCs. Η καλύτερη απόδοση παρατηρήθηκε για τις κυψελίδες με βάση το μείγμα  $C_{1mim}I$ , όπου η απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE) ανήλθε σε 5.53%, με μικρή διαφορά από το  $C_{2mim}I$ , του οποίου η απόδοση έφθασε 5.27%, πιθανόν λόγω της παρόμοιας αγωγιμότητά τους. Οι αποδόσεις αυξήθηκαν περαιτέρω μέχρι το 6.5% σε χαμηλή ένταση φωτός, όταν οι κυψελίδες φωτίζονταν υπό 0.1 sun. Η χρήση των νέων ηλεκτρολυτών οδηγεί σε DSCs με ενισχυμένη  $V_{oc}$ , γεγονός που δικαιολογείται από τις υψηλές τιμές χημικής χωρητικότητας που λαμβάνονται μέσα από την εξερεύνηση του δυναμικού των ηλεκτρονίων των ηλιακών κυψελίδων μέσω της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Μεταβολές στον παράγοντα πλήρωσης αποδόθηκαν στις διαφορές στις αντιστάσεις της διεπιφάνειας Pt/ηλεκτρολύτη. Αυτές οι μεταβολές είναι η κύρια αιτία των διαφορών στη συνολική ενεργειακή απόδοση των ηλιακών κυψελίδων. Παρόλο που η απόδοση των ιοντικών υγρών στις DSCs (σε σύγκριση με τους πρότυπους ηλεκτρολύτες οργανικού διαλύτη) ελέγχεται από περιορισμούς στη μεταφορά μάζας, η επανασύνδεση στις DSCs με βάση ιοντικά υγρά είναι ένα εγγενές πρόβλημα, λόγω της πολικής φύσης τους και πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη. Τα αναφερόμενα αποτελέσματα αποδεικνύουν το υψηλό δυναμικό των μειγμάτων ιοντικού υγρού και ανοίγουν νέες οδούς για την περαιτέρω βελτιστοποίηση και την πρακτική εφαρμογή αυτών των υλικών σε βιομηχανικές συσκευές ηλιακής μετατροπής ισχύος (δηλαδή ευαισθητοποιημένων ηλιακών

κυψελίδων με χρωστική) και άλλες εφαρμογές που σχετίζονται με την ενέργεια. Οι εργασίες είναι σε εξέλιξη με στόχο τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της συσκευής με το συνδυασμό των νέων οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών DSIL με καινοτόμες μοριακές χρωστικές συγκομιδής φωτός [που ταιριάζουν καλύτερα με το ηλιακό φάσμα και παρουσιάζουν υψηλότερες (από τη Z907) τιμές μοριακού συντελεστή απόσβεσης] και λεπτότερα υψηλής ποιότητας μεσοπορώδη ημιαγώγιμα υμένα τιτανίας (αποφεύγοντας την επανασύνδεση του φορτίου και επιτρέποντας τη ταχύτερη και πιο αποτελεσματική συλλογή φορτίου).

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Nature Mater.*, 2008, 7, 626.
- [2]. F. Hao, Y. Lin, G. Yang, G. Wang and J. Li, *Electrochim. Acta*, 2011, 56, 5605.
- [3]. J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2133.
- [4]. P. Cheng, W. Wang, T. Lan, R. Chen, J. Wang, J. Yu, H. Wu, H. Yang, C. Deng and S. Guo, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2010, 2012, 147.
- [5]. D. Kuang, C. Klein, Z. Zhang, S. Ito, J. E. Moser, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Small*, 2007, 3, 2094.
- [6]. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker and M. Grätzel, *Chem. Mater.*, 2004, 16, 2694.
- [7]. D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 7732.
- [8]. G. Chatel, J. F. B. Pereira, V. Debbeti, H. Wang and R. D. Rogers, *Green Chem.*, 2014, 16, 2051.
- [9]. M. Bidikoudi, T. Stergiopoulos, V. Likodimos, G. E. Romanos, M. Fransisco, B. Iliev, D. Adamova, T. Schubert and P. Falaras, *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 10474.
- [10]. M. Dürr, A. Yasuda and G. Nelles, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, 061110.
- [11]. H. Niedermeyer, J. P. Hallett, I. J. Villar-Garcia, P. A. Hunt and T. Welton, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 7780.
- [12]. Y. Wu, L. Hao, C.-W. Kuo, Y.-C. Lin, S.-G. Su, P.-L. Kuo and I.-W. Sun, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, 7, 2047.
- [13]. K. R. Seddon, A. S. Starck and M. J. Torres, *ACS Symposium Series 901*, Washington, DC, 2004.
- [14]. (a) I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguinet, P. J. Dyson, A. Oleinikova and H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 13427; (b) T. Köddermann, D. Paschek and R. Ludwig, *ChemPhysChem*, 2007, 8, 2464.

- [15]. F. Hao and H. Lin, *RSC Adv.*, 2013, 3, 23521.
- [16]. A. Hauch and A. Georg, *Electrochim. Acta*, 2001, 46, 3457.
- [17]. (a) P. Wachter, C. Schreiner, M. Zistler, D. Gerhard, P. Wasserscheid and H. J. Gores, *Microchim. Acta*, 2008, 160, 125; (b) M. Zistler, P. Wachter, C. Schreiner and H. J. Gores, *J. Mol. Liq.*, 2010, 156, 52.
- [18]. J. D. Roy-Mayhew, G. Boschloo, A. Hagfeldt and I. A. Aksay, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4, 2794.
- [19]. T. Stergiopoulos, M. Bidikoudi, V. Likodimos and P. Falaras, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 24430.
- [20]. S.-J. Seo, S.-H. Yun, J.-J. Woo, D.-W. Park, M.-S. Kang, A. Hinsch and S.-H. Moon, *Electrochem. Commun.*, 2011, 13, 1391.
- [21]. P. Wachter, M. Zistler, C. Schreiner, M. Fleischmann, D. Gerhard, P. Wasserscheid, J. Barthel and H. J. Gores, *J. Chem. Eng. Data*, 2009, 54, 491.
- [22]. M. Zistler, P. Wachter, P. Wasserscheid, D. Gerhard, A. Hinsch, R. Sastrawan and H. J. Gores, *Electrochim. Acta*, 2006, 52, 161.
- [23]. P. Wang, B. Wenger, R. Humphrey-Baker, J.-E. Moser, J. Teuscher, W. Kantlehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 6850.
- [24]. M. Liberatore, A. Petrocco, F. Caprioli, C. La Mesa, F. Decker and C. A. Bignozzi, *Electrochim. Acta*, 2010, 55, 4025.
- [25]. J. R. Jennings, Y. Liu, Q. Wang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 6637.
- [26]. M. Konstantakou, P. Falaras and T. Stergiopoulos, *Polyhedron*, 2014, DOI: 10.1016/j.poly.2014.05.011, in press.
- [27]. F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Seró and J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 9083.
- [28]. Q. Wang, S. Ito, M. Grätzel, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, J. Bisquert, T. Bessho and H. Imai, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 19406.
- [29]. S. R. Raga, E. M. Barea and F. Fabregat-Santiago, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 1629.
- [30]. F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 6550.
- [31]. J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5, 5360.
- [32]. V. Pedro-González, X. Xu, I. Mora-Seró and J. Bisquert, *ACS Nano*, 2010, 4, 5783.
- [33]. J. Idigoras, L. Pelleja, E. Palomares and J. A. Anta, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 3878.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>

## Στερεοποίηση με πολυμερή -σύγκριση ηλεκτρολυτών και μέσων στερεοποίησης

---

Τυπικά, πολυμερή και συν-πολυμερή[1-3], στερεοποιητές χαμηλού μοριακού βάρους[4] και νανοσωματίδια[5] χρησιμοποιούνται ως στερεοποιητές υγρών ηλεκτρολυτών, για να σχηματιστούν ημι-στερεάς κατάστασης ηλεκτρολύτες. Έχοντας έναν ηλεκτρολύτη που δεν είναι πλέον σε υγρή κατάσταση, το σύστημα επωφελείται με ενισχυμένη ευκολία κατασκευής, λύνεται το πρόβλημα διαρροής του ηλεκτρολύτη και προσδίδεται ενισχυμένη ανθεκτικότητα και αυξημένη σταθερότητα στο σύστημα.

Κοινά πολυμερή και συμπολυμερή, όπως το οξείδιο του πολυαιθυλενίου (PEO)[6,7], poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP)[8] και poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) (PAN-VA)[9], έχουν αποδειχθεί ότι είναι πολύ αποτελεσματικά όταν πρόκειται για την στερεοποίηση ηλεκτρολυτών[10,11]. Ωστόσο, αυτοί οι ηλεκτρολύτες υποφέρουν από προβλήματα σταθερότητας, λόγω της τάσης των πολυμερών να κρυσταλλώνουν, γεγονός που στο τέλος έχει το ακριβώς αντίθετο αποτέλεσμα από τον αρχικό στόχο της στερεοποίησης. Επιπλέον, τα πιο αποτελεσματικά πολυμερή που έχουν χρησιμοποιηθεί σε DSCs, επιδεικνύουν χαμηλή διαλυτότητα σε ιοντικά υγρά, τα οποία αντιπροσωπεύουν μια νέα κατηγορία καινοτόμων και πολλά υποσχόμενων διαλυτών. Έτσι, η τάση για «πρασινότερες», πιο οικολογικές συσκευές επιβάλλει την αντικατάσταση όσων χημικών ενώσεων είναι δυνατόν όπου επιπλέον, τα «πράσινα» χαρακτηριστικά μπορούν να συνδυαστούν με αυξημένη ευρωστία, που προέρχεται από τη χρήση ενός στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη.

Μια εναλλακτική προσέγγιση χρησιμοποιεί φυσικά υλικά, όπως οι πολυσακχαρίτες για να πήξει τους υγρούς ηλεκτρολύτες των DSSCs, η οποία αποτρέπει τη ρύπανση του περιβάλλοντος από τα απόβλητα που απαιτούν ιδιαίτερη διαχείριση ή επιπλέον επεξεργασία. Οι πολυσακχαρίτες, όπως η αγαρόζη, θεωρούνται ότι είναι μία κατάλληλη και φιλική προς το περιβάλλον μήτρα για το σχηματισμό δικτύων σύνδεσης με άλλα συστατικά στον πολυμερικό ηλεκτρολύτη, λόγω των πλούσιων ομάδων υδροξυλίου στη μοριακή τους δομή. Ταυτόχρονα, οι πολυσακχαρίτες παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερη κρυσταλλικότητα σε θερμοκρασία δωματίου σε σύγκριση με τις παραδοσιακές πολυμερικές μήτρες πολυαιθυλενοξειδίου (PEO). Αυτά μπορεί να οδηγήσουν σε υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και εξαιρετική θερμική και χημική σταθερότητα του αντίστοιχου ηλεκτρολύτη, καθιστώντας τα κατάλληλα για την εφαρμογή τους στον τομέα των εφαρμογών ενέργειας[12-17].

Η αγαρόζη (d-galactose και 3, 6-anhydro-1-galactopyranose) είναι ένας γραμμικός δισακχαρίτης αγαροβιόζης, που προέρχεται από φύκια, ο οποίος θεωρείται ότι είναι μία αποτελεσματική πολυμερική μήτρα για το σχηματισμό δικτύων διασταυρωμένης σύνδεσης (cross-linking networks), και μπορεί να ωφελήσει την μεταφορά ιόντων[18]. Ένα αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό της αγαρόζης είναι η ικανότητά της να σχηματίζει μηχανικά ισχυρές γέλες, διατηρώντας παράλληλα την αγωγιμότητα των ιόντων ανεπηρέαστη. Ο μηχανισμός στερεοποίησης της αγαρόζης απεικονίζεται στο Σχ. 1[19] : διπλοί έλικες σχηματίζονται από τυχαίες σπείρες στο διάλυμα, μέσω μιας ενδιάμεσης κατάστασης όπου συνυπάρχουν μονοί και διπλοί έλικες κατά την ψύξη.

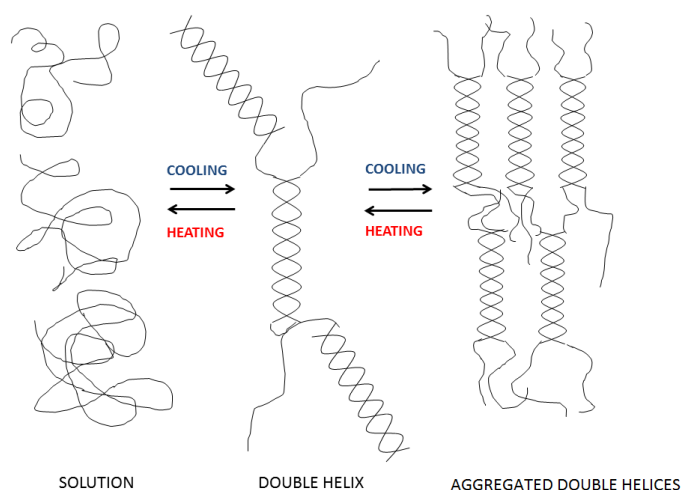
Η μέγιστη απόδοση που έχει αναφερθεί μέχρι τώρα, με ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούν την αγαρόζη ως μέσο στερεοποίησης, είναι άνω του 7.4%. Ωστόσο, αυτοί οι ηλεκτρολύτες εξακολουθούν να χρησιμοποιούν τον οργανικό διαλύτη PC/DMSO, με τα όποια μειονεκτήματα αυτό επιφέρει[20].

Η στερεοποίηση των ηλεκτρολυτών, ωστόσο, δεν αποτελεί μία ολοκληρωμένη λύση για τα προβλήματα που προκαλούνται από τους οργανικούς διαλύτες. Η εξάτμιση, καθώς και ζητήματα τοξικότητας εξακολουθούν να παραμένουν και περιορίζουν τη μακροπρόθεσμη λειτουργία των DSCs. Τα ιοντικά υγρά χαμηλού ιξώδους (ILs) έχουν αναδειχθεί ως ιδανική εναλλακτική λύση για να ξεπεραστούν τα κύρια μειονεκτήματα των ηλεκτρολυτών με βάση οργανικούς διαλύτες.

Για να ξεπεραστεί η υγρή φύση τους, το οποίο είναι το μόνο θέμα που εξακολουθεί να βρίσκεται υπό διερεύνηση, αυτό που θα αποτελούσε την ιδανική λύση είναι η στερεοποίηση των ηλεκτρολυτών με βάση ιοντικά υγρά. Προς αυτή την κατεύθυνση, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες από διάφορες ομάδες[21-23], ωστόσο οι αποδόσεις παραμένουν πολύ χαμηλότερες από ό, τι οι αντίστοιχες των υγρών συστημάτων. Επιπλέον, οι ηλεκτρολύτες υποφέρουν από το θέμα της κρυστάλλωσης που προκαλείται από τα πολυμερή που προστίθενται[24].

Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν καλή διαλυτότητα των πολυσακχαριτών και βιο-μακρομορίων όπως η αγαρόζη. Σε αντίθεση με τους οργανικούς διαλύτες, αυτά μπορούν να διαλύσουν την αγαρόζη με την διατάραξη του εσωτερικού δεσμού υδρογόνου για το σχηματισμό δεσμού υδρογόνου μεταξύ των ομάδων υδροξυλίου της αγαρόζης και των ιοντικών υγρών[25]. Επιπλέον, τόσο το κατιόν όσο και το ανιόν του IL μπορούν να επηρεάσουν τη διαλυτότητα. Σε συνδυασμό με τις προσαρμοσμένες ιδιότητες των ILs θα μπορούσε να οδηγήσει σε καινοτόμους διαλύτες για την στερεοποίηση των ηλεκτρολυτών, χρησιμοποιώντας βιο-πολυμερή όπως τη φθινή και άφθονη, αλλά συγχρόνως φιλική προς το περιβάλλον, αγαρόζη.

Ακολουθώντας μια νέα εννοιολογική προσέγγιση, σε προηγούμενο στάδιο της διατριβής αυτής (βλ. Κεφάλαιο 5) αναπτύξαμε καινοτόμους οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες με βάση τα μείγματα 1- ethyl-3- methylimidazolium dicyanamide – EMimDCA με μία σειρά από 1-alkyl-3-methylimidazolium iodides  $[C_nC1im]I$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 6$ )] [26]. Σε συνέχεια των ελπιδοφόρων αποτελεσμάτων που είχαμε, προχωρήσαμε περαιτέρω στη στερεοποίηση των νέων ηλεκτρολυτών με βάση το ILs διπλού άλατος  $[C_nC1im]I/EMimDCA$ , αξιοποιώντας τις μοναδικές του ιδιότητες όπως το χαμηλό ιξώδες, τις σημαντικά υψηλές τιμές για το συντελεστή διάχυσης του τριωδίου, την υψηλή αγωγιμότητα, τις χαμηλές εν σειρά αντιστάσεις και αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου. Αυτά τα χαρακτηριστικά σε συνδυασμό με τις ευεργετικές ιδιότητες του μέσου στερεοποίησης, την αгарόζη, αιτιολογούν την αυξημένη απόδοση και τη σταθερότητα που λαμβάνονται από την αντίστοιχη συσκευή DSC. Πιο συγκεκριμένα, με την επιλογή του κατάλληλου μείγματος ιοντικού υγρού που είναι σε θέση να διαλύσει την αгарόζη και να δημιουργήσει μία ομοιόμορφη γέλη, ετοιμάσαμε έναν ηλεκτρολύτη με βάση ιοντικό υγρό, χωρίς διαλύτη, ο οποίος στη συνέχεια στερεοποιήθηκε με δύο τρόπους: με το πολυμερές οξείδιο του πολυαιθυλενίου (PEO) και με το φυσικό πολυμερές, αгарόζη. Οι ηλεκτρολύτες μελετήθηκαν διεξοδικά και οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες ερευνήθηκαν, ενώ τελικά ενσωματώθηκαν σε κυψελίδες ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών (DSCs) που παρουσίασαν εξαιρετική απόδοση, υψηλότερη από ότι ο υγρός ηλεκτρολύτης αναφοράς. Ταυτόχρονα, έγινε σύγκριση μεταξύ των δύο μέσων στερεοποίησης και τα αποτελέσματα, που αναδεικνύουν τις μεγάλες δυνατότητες των βιο-πολυμερών ως στερεοποιητές, συζητούνται εκτενώς.

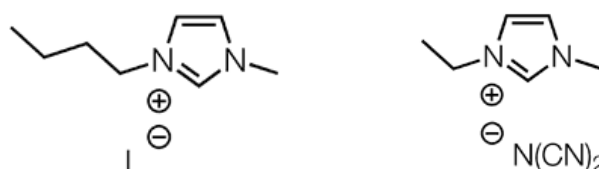


**Σχήμα 1.** Ο μηχανισμός στερεοποίησης της αгарόζης (αναφ.[19]).

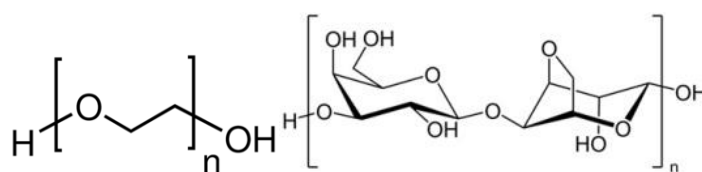
## 6.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ

### 6.1.1 Υλικά

Τα ιοντικά υγρά 1-butyl-3-methylimidazolium iodide (BMII) και 1-ethyl-3-methyl dicyanamide (EMiDCA) (Σχ. 2) αγοράστηκαν από την εταιρία Iolitec. Τα πολυμερή polyethylene oxide (PEO, MW 600.000gr/ mol) και αγαρόζη (Σχ. 3) αγοράστηκαν από την Aldrich. Η χρωστική Z907 είναι μία χρωστική με βάση το  $Ru^{2+}$ ,  $RuLL'(NCS)_2$  ( $L=$  2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid;  $L'=$  4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridine), που αγοράστηκε από την Dyesol UK. Διαφανή υποστρώματα αγωγίμου γυαλιού οξειδίου του κασσιτέρου εμπλουτισμένο με F (FTO) ελήφθησαν από την Pilkington (8 ohm/square & 7 ohm/square). Χρησιμοποιήθηκε πάστα  $TiO_2$ , Ti Nanoxide D/SP, της εταιρίας Solaronix, Switzerland, αποτελούμενη από μικρά (15-20nm) και μεγαλύτερα σωματίδια (100nm). Το  $TiCl_4$  αγοράστηκε από την εταιρία Fluka. Το LiI και 4-tert-butyl pyridine (4-TBP) αγοράστηκαν από τις εταιρίες Merck και Sigma, αντίστοιχα.



**Σχήμα 2.** Οι μοριακές δομές των 1-butyl-3-methyl imidazolium iodide (αριστερά) και 1-ethyl-3-methyl-imidazolium dicyanamide (δεξιά).



**Σχήμα 3.** Οι μοριακές δομές του οξειδίου του πολυαιθυλενίου (αριστερά) και της αγαρόζης (δεξιά).

### 6.1.2 Προετοιμασία ηλεκτρολυτών

Ο ηλεκτρολύτης αναφοράς με βάση ιοντικό υγρό, που περιέχει 0.1M LiI και 0.2 M  $MI_2$ , παρασκευάστηκε διαλύοντας το οξειδοαναγωγικό ζεύγος σε ένα μείγμα  $[C_4C_1im]I$  /EMimDCA, σε αναλογία 13: 7 v/v. 0.4M 4-tert-butyl pyridine (4-TBP) προστέθηκε στο τελικό μείγμα για την αύξηση της απόδοσης μετατροπής της ηλιακής ενέργειας [27]. Ο



παραπάνω ηλεκτρολύτης στερεοποιήθηκε με την προσθήκη μιας μικρής ποσότητας (6% w/v) των πολυμερών (PEO και αγαρόζη), υπό συνεχή ανάδευση, στους 80°C. Για την πλήρη στερεοποίηση του ηλεκτρολύτη που περιέχει αγαρόζη, προστέθηκαν στο μείγμα λίγες σταγόνες νερού. Για λόγους απλότητας οι παραπάνω ηλεκτρολύτες θα αναφέρονται ως RE, PE και AE (για τον ηλεκτρολύτη αναφοράς, αυτόν που περιέχει PEO και αγαρόζη, αντίστοιχα) τόσο στο κείμενο όσο και τους πίνακες.

Τα φωτοηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα Y1, ευαισθητοποιημένα με την χρωστική Z907. Για να παρασκευαστούν τα αντίθετα ηλεκτρόδια πλατίνας μερικές σταγόνες από διάλυμα 30mM του  $H_2PtCl_6$  σε διαλύτη 2-propanol εναποτέθηκαν με την τεχνική spin coating πάνω σε ένα προκαθαρισμένο γυάλινο υπόστρωμα FTO (7 ohm/square). Ακολούθησε στέγνωμα και θέρμανση στους 450°C για 30 min. Σφραγισμένες κυψελίδες κατασκευάστηκαν τοποθετώντας τον ηλεκτρολύτη πάνω στο ευαισθητοποιημένο φωτοηλεκτρόδιο, πάνω στο οποίο συμπίεζεται το αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας. Τα δυο ηλεκτρόδια διαχωρίστηκαν από ένα θερμοπλαστικό πάχους 50mm (Surlyn, Dupont) και σφραγίστηκαν με θέρμανση (110°C). Όλες οι ηλιακές κυψελίδες είχαν επιφάνεια 0.25cm<sup>2</sup> και μελετήθηκαν 1 ώρα μετά την κατασκευή τους.

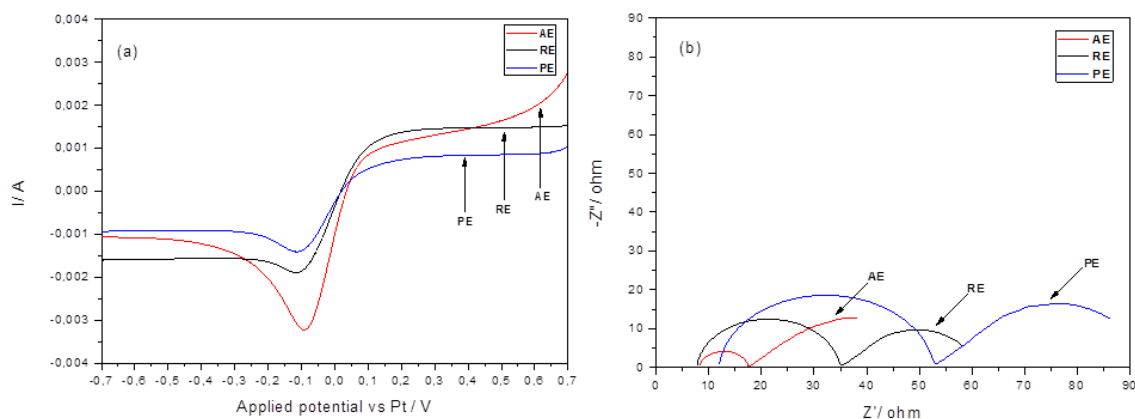
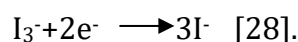
## 6.2 Ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών και συμβατότητα με την κάθοδο

Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών διερευνήθηκαν προκειμένου να προσδιοριστεί η αγωγιμότητά τους και οι ιδιότητες ιοντικής διάχυσης. Αυτές οι παράμετροι που σε μεγάλο βαθμό επηρεάζουν την αποτελεσματική συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών σε μία ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα προσδιορίστηκαν σε συμμετρικές κυψελίδες τύπου Pt/ηλεκτρολύτης/Pt, με τη χρήση βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης (LSV, Σχ. 5a) και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS, Σχ. 5b), και τα αποτελέσματα που προέκυψαν συνοψίζονται στον Πίνακα 1.

Αρχικά, οι συντελεστές διάχυσης ( $D_{app}$ ) των ειδών που οφείλονται για τον κορεσμό του ρεύματος (current-limiting species), στην προκειμένη δηλαδή του  $I_3^-$ , το οποίο είναι στην μικρότερη συγκέντρωση, εκτιμήθηκαν από το καθοδικό ρεύμα σταθερής κατάστασης των γραμμικών βολταμμογραφημάτων σύμφωνα με τη σχέση  $D_{app} = J_{lim}l / (2nFC)$ , όπου  $J_{lim}$  είναι η πυκνότητα ρεύματος κορεσμού,  $l$  είναι η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων,  $F$  είναι η σταθερά Faraday,  $C$  είναι η συγκέντρωση των ιόντων που βρίσκονται σε έλλειψη και περιορίζουν την διάχυση (εν προκειμένω το



τριώδιο) και  $n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρεται κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση



**Σχήμα 5.** (a) Γραμμικά βολταμμογραφήματα σε λεπτές συμμετρικές κυψελίδες με ενσωματωμένους τους υπό μελέτη οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες και (b) Διαγράμματα Nyquist όπως προέκυψαν από τα φάσματα (EIS) χρησιμοποιώντας το παραπάνω συμμετρικό σύστημα. Για λεπτομέρειες βλέπε το πειραματικό μέρος.

Όλοι οι ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν ένα χαρακτηριστικό «βύθισμα», στα  $\sim -0.1$  V, το οποίο δεν υπάρχει στα βολταμμογραφήματα των ηλεκτρολυτών με βάση οργανικό διαλύτη. Μια εξήγηση για αυτή την εντοπισμένη ανωμαλία είναι το υψηλό ιξώδες των ηλεκτρολυτών, το οποίο παρεμποδίζει την κινητικότητα των ιόντων, επιβραδύνοντας στιγμιαία τη διαδικασία αναγωγής. Αυτή η κορυφή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το ιξώδες των συστημάτων, όπως μπορεί κανείς να δει από το Σχ. 5. Ένα άλλο χαρακτηριστικό που θα πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι η υψηλή συγκέντρωση του δραστικού είδους ( $I_2$ ) στους υπό μελέτη ηλεκτρολύτες (δέκα φορές υψηλότερη από αυτή στους ηλεκτρολύτες με βάση οργανικούς διαλύτες). Απαιτείται μία υψηλή συγκέντρωση ιωδίου στους ηλεκτρολύτες με βάση ιοντικά υγρά, προκειμένου η αναγέννηση της χρωστικής να ανταγωνιστεί αποτελεσματικά την αυξημένη επανασύνδεση φορτίου. Αυτό είναι πιθανό να προκαλέσει μια τοπική "υπερφόρτωση" ιόντων κατά τη αρχή της διαδικασίας αναγωγής, που προκύπτει από την αργή απόκριση αυτών των συστημάτων με μεγάλο ιξώδες. Παρόμοιες τιμές για το συντελεστή διάχυσης ( $2.3 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$  και  $2.6 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ ) ελήφθησαν και για τα δύο μέσα στερεοποίησης (PEO και αγαρόζη, αντίστοιχα), δείχνοντας ότι τα βιοπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους ηλεκτρολύτες με βάση ιοντικά υγρά, αντί του οξειδίου του πολυαιθυλενίου και τα πολλαπλά προβλήματα που αυτό επιφέρει.

Η παρατηρούμενη τάση στους συντελεστές διάχυσης εξετάστηκε περαιτέρω με την καταγραφή φασμάτων EIS στις ίδιες συμμετρικές κυψελίδες. Τα φάσματα αποτελούνται από δυο πεπλατυσμένα ημικύκλια (Σχ. 5b) που αποδίδονται στην μεταφορά φορτίου από τη διεπιφάνεια Pt/ηλεκτρολύτη και τη διάχυση των ιόντων στον ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα[29]. Για την προσομοίωση, χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρικό ισοδύναμο κύκλωμα του τύπου:  $R_s(C_{dl}[R_{ct}O])$ [30], όπου  $R_s$  είναι η αντίσταση σειράς,  $R_{ct}$  και  $C_{dl}$  η αντίσταση μεταφοράς φορτίου και η χωρητικότητα διπλής στρώσης στη διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα και  $O$  ένα στοιχείο που καθορίζει την εμπέδηση διάχυσης, που εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$Z_{Dif}(\omega)=R_{Dif}\{[\coth(j\omega\tau)^{1/2}]/(j\omega\tau)^{1/2}\},$$

όπου  $R_{Dif}=B/Y_o$  (η αντίσταση διάχυσης) και  $\tau=\beta^2$  ( $\tau$  είναι ο χρόνος ζωής των ηλεκτρονίων,  $\beta$  ο συντελεστής της αντίδρασης Beta, σταθερός για δεδομένη αντίδραση) και  $Y_o$  ένα συστατικό του στοιχείου σταθερής φάσης[31,32]. Όλες οι βασικές παράμετροι, που προσδιορίστηκαν με προσομοίωση των φασμάτων, συνοψίζονται στον Πίνακα 1.

Με το  $D_{I_3^-}$  και το συντελεστή  $\beta$  να είναι αντιστρόφως ανάλογοι ( $D_{I_3^-} = (1 / 2\beta)^2$ , όπου  $l$  είναι η απόσταση ανάμεσα στα 2 ηλεκτρόδια), οι υψηλότερες τιμές του  $\beta$ , που ελήφθησαν με μετρήσεις EIS, δικαιολογούν το χαμηλότερο συντελεστή διάχυσης για τον ΑΕ ηλεκτρολύτη, σε σύγκριση με τον ηλεκτρολύτη αναφοράς και τον στερεοποιημένο με PEO, ένα αποτέλεσμα που δικαιολογείται περαιτέρω από την υψηλότερη  $R_{dif}$  που παρουσιάζει ο ηλεκτρολύτης ΑΕ. Αυτό το αποτέλεσμα έρχεται σε αντίθεση με εκείνο που ελήφθησε με την μέθοδο βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης. Ωστόσο, η χαμηλή τιμή της αντίστασης σειράς ( $R_s$ ), μαζί με την χαρακτηριστικά χαμηλή τιμή της αντίστασης μεταφοράς φορτίου ( $R_{ct}$ ) του ηλεκτρολύτη ΑΕ, υποδηλώνουν εξαιρετική συμβατότητα με την κάθοδο και μεγάλη διευκόλυνση της μεταφοράς ιόντων. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στη μοριακή δομή της αгарόζης, που αποτελείται από οργανωμένες διπλές έλικες (Σχ. 1), που επιτρέπουν την εύκολη και γρήγορη μεταφορά ιόντων στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η αύξηση των τιμών της  $R_s$  που ελήφθησαν για τον ηλεκτρολύτη PE συνεπάγεται ότι η αναγωγή του τριωδίου στη διεπιφάνεια Pt/ηλεκτρολύτη ( $I_3^- + e = 3I^-$ ) θα πρέπει να παρεμποδίζεται στις DSSCs, που οδηγεί στη μείωση του φωτορεύματος  $J_{sc}$  [33].

Οι συμμετρικές κυψελίδες, οι οποίες περιλαμβάνουν τους τρεις διαφορετικούς ηλεκτρολύτες, διαφέρουν ως προς την ωμική αντίσταση και δεδομένου ότι τα δυο ηλεκτρόδια (και τα καλώδια) είναι πανομοιότυπα και για τα δυο συστήματα, αυτή η διαφορά πρέπει να αποδίδεται στην αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών.

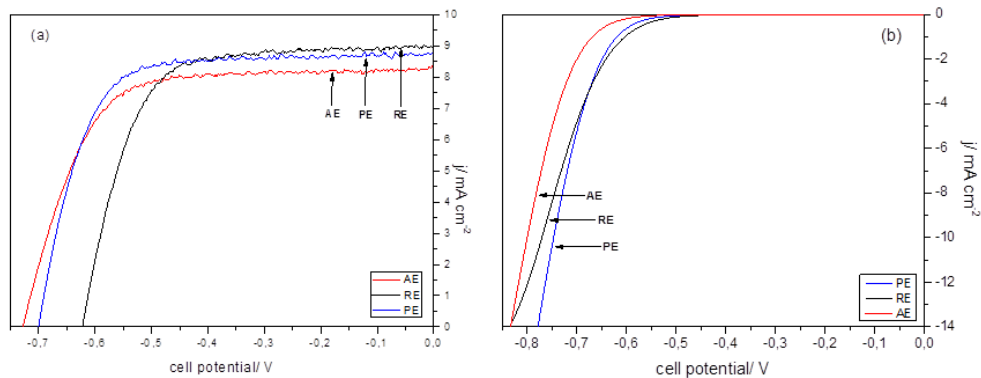
Χρησιμοποιώντας την απλή εξίσωση  $\kappa=1/\rho$  (όπου  $\rho= R_s A/l$ )[34], όπου  $\kappa$  η ειδική αγωγιμότητα,  $\rho$  η ειδική αντίσταση και  $A$  η ενεργή περιοχή της κυψελίδας σε  $\text{cm}^2$ , προσδιορίστηκαν τιμές της τάξης του 1.6 έως 2.4  $\text{mS cm}^{-1}$ . Η τιμή της αγωγιμότητας για τον στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη με αγαρόζη είναι πολύ κοντά στην αντίστοιχη του ηλεκτρολύτη αναφοράς, υποδηλώνοντας ότι η αγαρόζη είναι ένα εναλλακτικό, οικολογικό και αποτελεσματικό μέσο στερεοποίησης. Θα πρέπει να τονιστεί ότι το LiI, που προστέθηκε στον ηλεκτρολύτη, αυξάνει την αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών με βάση το πολυμερές αγαρόζη. Τα ιόντα λιθίου επηρεάζουν σημαντικά τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των DSSC, όπως την επανασύνδεση και συλλογή φορτίου και την αποτελεσματική έγχυση ηλεκτρονίων, οι οποίες ευνοούν τις τελικές αποδόσεις τους[35,36]. Αυτό είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό που πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά την προετοιμασία ηλεκτρολυτών με βάση την αγαρόζη για ηλιακές κυψελίδες υψηλής απόδοσης.

**Πίνακας 1.** Ηλεκτρικές παράμετροι (που προέκυψαν με προσομοίωση των φασμάτων EIS), συντελεστής διάχυσης του τριωδίου ( $D_{I_3^-}$ ) και ειδική αγωγιμότητα όπως προέκυψε από μετρήσεις EIS (μετρημένα σε θερμοκρασία δωματίου).

Ηλεκτρολύτης	$R_s$ (ohm)	$R_{ct}$ (ohm)	$\beta$ ( $s^{1/2}$ )	$^a D_{I_3^-}$ ( $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$^b D_{I_3^-}$ ( $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\text{mS cm}^{-1}$ )
<b>RE</b>	7.82	27	3.2	5.41	3.92	2.41
<b>PE</b>	11.93	40.7	4.1	3.32	2.29	1.58
<b>AE</b>	8.32	9.26	5.3	2.01	2.61	2.27

### 6.3 Απόδοση των ηλιακών κυψελίδων

Οι οξειδοαναγωγικοί ηλεκτρολύτες που παρασκευάστηκαν ενσωματώθηκαν σε ηλιακές κυψελίδες, οι οποίες χρησιμοποιούν νανοσωματιδιακά υμένα τιτάνιας ευαισθητοποιημένα με την χρωστική Z907 ως φωτοάνοδο και εξετάστηκε η απόδοσή τους. Οι μετρήσεις ρεύματος-τάσης (διαγράμματα J-V, Σχ. 6) ελήφθησαν με την εφαρμογή ενός δυναμικού από 0V (συνθήκες βραχυκύκλωσης) έως την τάση ανοικτού κυκλώματος, υπό σταθερές συνθήκες φωτισμού 1 sun (AM 1.5 G) και οι ηλεκτρικές παράμετροι περιλαμβάνονται στον Πίνακα 2.



**Σχήμα 6.** Χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας φωτορεύματος-φωτοτάσης υπό φωτισμό 1 sun AM 1.5G (a) και στο σκοτάδι (b) για τις βέλτιστες DSCs χρησιμοποιώντας οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες.

Η υψηλότερη τιμή της πυκνότητας φωτορεύματος  $\sim 9 \text{ mA/cm}^2$  ελήφθη για τον ηλεκτρολύτη αναφοράς RE, όπως αναμενόταν, σε συμφωνία με τις υψηλότερες τιμές συντελεστή διάχυσης που παρουσιάζει αυτός ο ηλεκτρολύτης. Αυτό αποδίδεται στην υγρή κατάσταση του ηλεκτρολύτη που επιτρέπει τη γρήγορη κινητικότητα των ιόντων. Ωστόσο, παρόλο που και τα 2 άλλα συστήματα PE και AE έχουν στερεοποιηθεί πλήρως, η μείωση του ρεύματος όταν ενσωματώνονται στις DSCs δεν υπερβαίνει το 8%, με τη χαμηλότερη να σημειώνεται για τον ηλεκτρολύτη αγαρόζης (AE) της τάξης των  $8.35 \text{ mA/cm}^2$ , ενώ η τιμή της πυκνότητας του φωτορεύματος για τον ηλεκτρολύτη με το οξείδιο του πολυαιθυλενίου (PE) βρίσκεται ενδιάμεσα των δύο άλλων, στο  $8.72 \text{ mA/cm}^2$ . Σε κάθε περίπτωση όμως, θα πρέπει να είναι τονιστεί ότι η μείωση του ρεύματος δεν είναι σημαντική.

Αντίθετα, η φωτοτάση ανοικτού κυκλώματος είναι σημαντικά υψηλότερη και στα δυο στερεοποιημένα συστήματα, σε απόλυτη σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, υποδεικνύοντας ότι όταν τα πολυμερή ενσωματώνονται στους ηλεκτρολύτες προκαλούν μια μετατόπιση της ζώνης αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$  προς πιο αρνητικές τιμές, κάτι που επιβεβαιώνεται μέσα από μετρήσεις EIS (επόμενη παράγραφος). Συγκεκριμένα, για τον AE ηλεκτρολύτη, καθώς η αγαρόζη περιέχει πολλές ομάδες υδροξυλίου στο μόριό της, είναι εύκολο να σχηματίσει μια συζευκτική (cross-linking) αλληλεπίδραση με το  $\text{TiO}_2$  μέσω δεσμών υδρογόνου. Η αλληλεπίδραση αυτή εμποδίζει την επανασύνδεση φορτίων μεταξύ των  $\text{I}_3^-$  του ηλεκτρολύτη με τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$ , βελτιώνοντας έτσι την τάση ανοικτού κυκλώματος  $V_{oc}$  [37]. Πράγματι, μία αύξηση της  $V_{oc}$  της τάξης του 17% σημειώνεται για τον στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη αγαρόζης, που έχει ως αποτέλεσμα το σύστημα αυτό να παρουσιάζει την

υψηλότερη τάση ανοιχτού κυκλώματος, μεταξύ των 3 υπό μελέτη συστημάτων, της τάξης των 730 mV [38].

Η μεταβολή της  $V_{oc}$  στις DSSCs σχετίζεται επίσης με την αύξηση της πυκνότητας ηλεκτρονίων στην άνοδο [39]. Τα συσσωρευμένα ηλεκτρόνια στο  $TiO_2$  πηγάζουν από την έγχυση ηλεκτρονίων των διεγερμένων μορίων χρωστικής στη ζώνη αγωγιμότητας του  $TiO_2$ . Η εισαγωγή της αγαρόζης εντός του ηλεκτρολύτη βελτιώνει την διάσταση του  $LiI$ , με αποτέλεσμα την αύξηση του περιεχομένου  $I^-/I_3^-$  στον ηλεκτρολύτη και τη βελτίωση της ιοντικής αγωγιμότητας[40]. Με την αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων  $I^-$  στους ηλεκτρολύτες, η αναγέννηση της οξειδωμένης χρωστικής αναμένεται να επιταχυνθεί και τα συσσωρευμένα ηλεκτρόνια στο  $TiO_2$  μέσω έγχυσης φορτίου από τα διεγερμένα μόρια χρωστικής αυξάνουν, με αποτέλεσμα υψηλότερη τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$ .

Οι τιμές του παράγοντα πλήρωσης (FF) δεν παρουσιάζουν κάποια συγκεκριμένη τάση. Ενώ στις ηλιακές κυψελίδες με βάση τον ηλεκτρολύτη AE ο FF μειώνεται σε 0.66 σε σύγκριση με το υγρό σύστημα RE (0.68), λόγω του μεγάλου ξώδους του ηλεκτρολύτη, ο PE ηλεκτρολύτης δείχνει μια υψηλότερη τιμή παράγοντα πλήρωσης από εκείνη του RE (0.72). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλότερη συνολική εν σειρά αντίσταση  $R_{series}$  που παρουσιάζει αυτός ο ηλεκτρολύτης, όπως επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις EIS (επόμενη παράγραφο), υποδηλώνοντας μια καλύτερη επαφή με την κάθοδο, καθώς και χαμηλότερο ρυθμό επανασύνδεσης, παρά την ιξώδη φύση του ηλεκτρολύτη. Σε όλες τις περιπτώσεις όμως, οι τιμές του παράγοντα πλήρωσης κυμαίνονται σε ικανοποιητικά επίπεδα.

Η υψηλότερη PCE 4.4% επιτυγχάνεται όταν ο ηλεκτρολύτης PE ενσωματώνεται στις DSCs, ωστόσο, θα πρέπει να τονιστεί ότι και τα δυο στερεοποιημένα συστήματα οδηγούν σε αυξημένες τιμές PCE σε σύγκριση με το RE (3.84%). Συγκεκριμένα, ο στερεοποιημένος με αγαρόζη ηλεκτρολύτης AE, φτάνει σε PCE της τάξης του 4%, που είναι η υψηλότερη απόδοση που έχει αναφερθεί έως τώρα, σε ηλεκτρολύτες με βάση ιοντικό υγρό, άνευ διαλύτη, οι οποίοι έχουν στερεοποιηθεί με αγαρόζη. Αυτό το σημαντικό αποτέλεσμα ανοίγει νέους ορίζοντες προς φιλικά προς το περιβάλλον υλικά για φωτοβολταϊκά νέας γενιάς.

<b>Πίνακας 2.</b> Οι ηλεκτρικές παράμετροι της κυψελίδας όπως προέκυψαν από τις καμπύλες j-V σε DSCs που περιέχουν τους οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες που παρασκευάστηκαν.				
<b>Ηλεκτρολύτης</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE (%)</b>
RE	8.98	0.624	0.68	3.84
PE	8.72	0.70	0.72	4.41
AE	8.35	0.73	0.66	3.98

#### 6.4 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των ηλιακών κυψελίδων

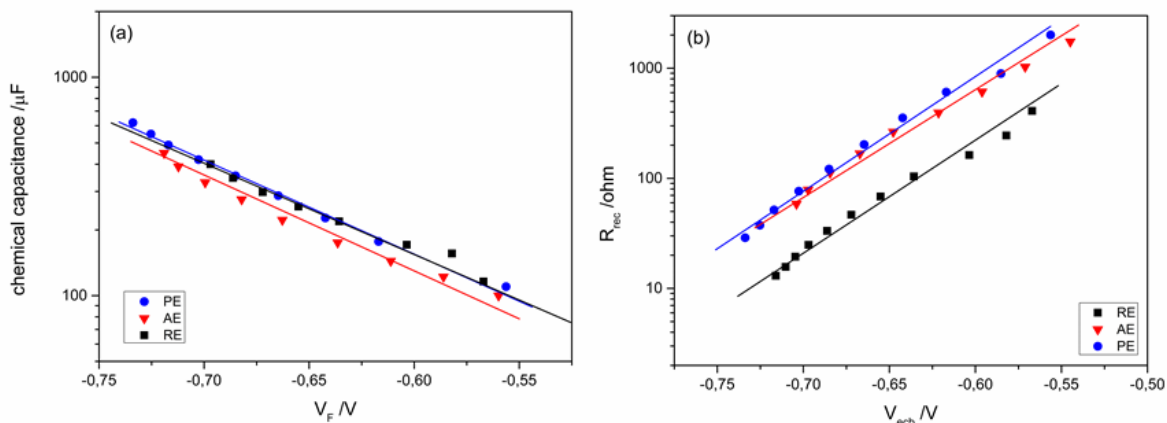
Για να κατανοήσουμε καλύτερα τη φωτοβολταϊκή συμπεριφορά των διαφόρων DSCs και για να τη συσχετίσουμε με τη σύνθεση του ηλεκτρολύτη, διερευνήθηκε η δυναμική επανασύνδεσης των κυψελίδων μέσω EIS[41]. Τα φάσματα (δεν παρουσιάζονται) εμφάνισαν τυπικά τρία εξέχοντα ημικύκλια, παρουσιάζοντας την κλασική συμπεριφορά των πρότυπων κυψελίδων με βάση ηλεκτρολύτη ιωδίου[41]. Το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση των φασμάτων ήταν παρόμοιο με εκείνο που χρησιμοποιήθηκε για τις συμμετρικές κυψελίδες, με την απλή προσθήκη σε σειρά ενός επιπλέον κυκλώματος RC, το οποίο εμφανίζεται σε ενδιάμεσες συχνότητες, και αντιπροσωπεύει τη διεπιφάνεια TiO<sub>2</sub>-ηλεκτρολύτη. Εδώ, επικεντρωθήκαμε στην αντίσταση επανασύνδεσης φορτίου στη διεπιφάνεια TiO<sub>2</sub>-ηλεκτρολύτη ( $R_{rec}$ ) και τη χημική χωρητικότητα ( $C_{\mu}$ ) που αντιστοιχεί στην αλλαγή της πυκνότητας ηλεκτρονίων συναρτήσει του επιπέδου Fermi [42].

Η χημική χωρητικότητα εκτιμήθηκε μέσω προσομοίωσης και το διάγραμμά της συναρτήσει της πραγματικής πτώσης τάσης στο φωτοηλεκτρόδιο (που υποδηλώνεται ως  $V_F$ ) παρατίθεται στο Σχ. 7a. Η  $V_F$  εκτιμήθηκε ως  $V_F = V_{applied} - V_{series}$ , όπου  $V_F$  είναι η διορθωμένη τάση,  $V_{applied}$  είναι η εφαρμοζόμενη τάση κατά τη διάρκεια της μέτρησης και  $V_{series}$  είναι η πτώση τάσης κατά την συνολική εν σειρά αντίσταση  $R_{series}$ [43]. Παρατηρήσαμε μία αυξημένη τιμή της ολικής εν σειρά αντίστασης  $R_{series}$  και στους δυο στερεοποιημένους ηλεκτρολύτες, σε συμφωνία με τους μειωμένους παράγοντες πλήρωσης FF σε σύγκριση με τον ηλεκτρολύτη αναφοράς. Η χημική χωρητικότητα επέδειξε, όπως ήταν αναμενόμενο, μια εκθετική συμπεριφορά επιβεβαιώνοντας την εκθετική κατανομή της ενέργειας παγίδων κάτω από τη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας[44]. Αν υποθέσουμε ότι όλες οι κυψελίδες έχουν παρόμοιες κατανομές παγίδων (δεδομένου ότι χρησιμοποιούν τα ίδια ηλεκτρόδια εργασίας TiO<sub>2</sub>), οι παρατηρούμενες μετατοπίσεις μπορούν να αποδοθούν σε μετατοπίσεις στη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας ( $E_c$ )[45]. Προσθέτοντας PEO στον ηλεκτρολύτη αναφοράς δεν επηρεάζεται η χημική χωρητικότητα, όπως φαίνεται στο Σχ. 7a, όπου τα αποτελέσματα

για τους ηλεκτρολύτες RE και PE βρίσκονται στην ίδια περιοχή, επικαλυπτόμενα μεταξύ τους σε πολλά σημεία, πράγμα που σημαίνει ότι τυχόν διαφορές στη  $V_{oc}$  δεν οφείλονται σε αλλαγές στη ζώνη αγωγιμότητας. Αντιθέτως, οι ηλιακές κυψελίδες με ενσωματωμένο τον ηλεκτρολύτη AE παρουσιάζουν μία μετατόπιση στη ζώνη αγωγιμότητας, η οποία σχετίζεται με τις υψηλότερες τιμές της  $V_{oc}$  που παρουσίασαν.

Αυτές οι μετατοπίσεις της στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας  $E_c$  για τον στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη κατά  $\sim 30\text{mV}$  θα μπορούσαν να εξηγηθούν από την παρουσία ομάδων  $-\text{OH}$  στην επιφάνεια του πολυμερούς αγαρόζης που μπορεί να αλληλεπιδρούν (κατά τη διαβροχή του ηλεκτρολύτη) με το φωτοηλεκτρόδιο  $\text{TiO}_2$  οδηγώντας στην αρνητική του φόρτιση[46]. Μία μετατόπιση της στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας ανάμεσα στον υγρό και τον στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη είχε επίσης παρατηρηθεί νωρίτερα και από άλλους[47,48]. Αυτή η μικρή αρνητική μεταβολή της  $E_c$  θα μπορούσε επίσης να επηρεάζει την έγχυση ηλεκτρονίων από τη διεγερμένη χρωστική στον ημιαγωγό μειώνοντας την υποκείμενη κινητήρια δύναμη[49] και οδηγώντας έτσι σε μείωση της  $J_{sc}$ .

Μετά τη σχεδίαση της  $R_{rec}$  vs  $V_{ecb}$  (Σχ . 7β) αποδεικνύεται σαφώς ότι, και στις δύο περιπτώσεις στερεοποιημένων ηλεκτρολυτών, οι γραμμές προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων που ελήφθησαν βρίσκονται και οι δυο πάνω από αυτή του ηλεκτρολύτη αναφοράς, πράγμα που σημαίνει ότι και τα δύο συστήματα, παρόλο που είναι στερεά, παρουσιάζουν χαμηλότερους ρυθμούς επανασύνδεσης. Αυτό αντικατοπτρίζεται και στις ενισχυμένες τιμές της  $V_{oc}$  που ελήφθησαν όταν και ο δυο στερεοποιημένοι ηλεκτρολύτες ενσωματώθηκαν σε DSCs. Συγκρίνοντας τα 2 πολυμερή, οξειδίο του πολυ αιθυλενίου και αγαρόζη, αποδείξαμε ότι η αγαρόζη παρουσιάζει ενισχυμένες ευνοϊκές επιδράσεις όταν χρησιμοποιείται στους ηλεκτρολύτες για DSCs, καθιστώντας την ένα πολύ ελκυστικό υποκατάστατο του PEO και των πολλαπλών μειονεκτημάτων του.



**Σχήμα 7.** Η χημική χωρητικότητα ( $C_{\mu}$ ) του ημιαγωγού  $\text{TiO}_2$  σχεδιασμένη συναρτήσει του πραγματικού δυναμικού του φωτοηλεκτροδίου  $V_F$  (a) και η αντίσταση επανασύνδεσης ( $R_{\text{rec}}$ ) σχεδιασμένη συναρτήσει της τάσης στην θέση ισοδύναμης ζώνης  $V_{\text{ecb}}$  (b) για DSCs που χρησιμοποιούν τους οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες που παρασκευάστηκαν.

## 6.5 Σταθερότητα των ηλιακών κυψελίδων

Προκειμένου να εξεταστεί και να συγκριθεί η σταθερότητα των 3 ηλεκτρολυτών που προετοιμάσαμε, κατασκευάστηκαν σφραγισμένες κυψελίδες ενσωματώνοντας τους ηλεκτρολύτες και τοποθετήθηκαν σε ένα σταθμό γήρανση ATLAS, για μια συνολική διάρκεια 400 ωρών στους  $60^\circ\text{C}$ , υπό συνθήκες φωτισμού 1 sun. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις EIS και I-V κάθε 100 ώρες και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.

### 6.5.1 Ηλεκτρικές παράμετροι

Μέσω της EIS (Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης) ήμασταν σε θέση να διερευνήσουμε την επίδραση της καταπόνησης στις ηλεκτρικές παραμέτρους των DSSCs που κατασκευάστηκαν με τους τρεις νέους ηλεκτρολύτες. Συγκεκριμένα, επικεντρωθήκαμε στις αλλαγές των τριών κύριων αντιστάσεων: της αντίστασης επανασύνδεσης ( $R_{\text{rec}}$ ), της αντίστασης στη διάχυση των ιόντων ( $R_{\text{dif}}$ ) και της αντίστασης της διεπιφάνειας του ηλεκτρολύτη/Pt, οι οποίες μας δίνουν πληροφορίες σχετικά με τη συμβατότητα με τη κάθοδο. Αυτά τα τρία στοιχεία εκπροσωπούνται από τρεις ημικύκλια στα διαγράμματα Nyquist που προέρχονται από τις μετρήσεις EIS. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε τακτική βάση των 100 ωρών και τα αποτελέσματα για κάθε σύστημα εξετάστηκαν και συγκρίθηκαν.

Και οι τρεις κυψελίδες παρουσίασαν την ίδια τάση όσον αφορά την  $R_{\text{rec}}$ : ξεκινώντας από μία υψηλή τιμή πέφτει απότομα σε μία τιμή πάνω από 50% χαμηλότερη και



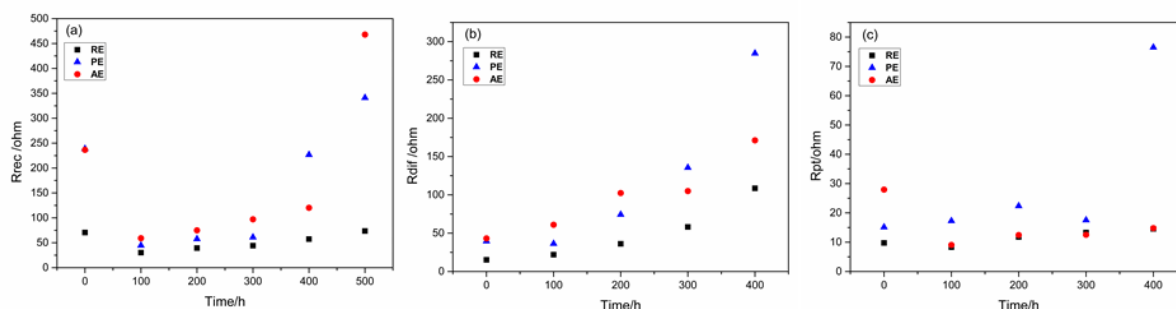
αυξάνει πάλι αργά (Σχ. 8a). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι αρχικές τιμές και για τα δυο πολυμερή είναι πολύ υψηλότερες από αυτή του ηλεκτρολύτη αναφοράς.

Οι ηλεκτρολύτες PE και AE αρχικά παρουσίασαν παρόμοιες τιμές των αντίστοιχων  $R_{rec}$  (~237Ω), η οποία είναι πάνω από 3 φορές υψηλότερη από εκείνη του ηλεκτρολύτη αναφοράς RE (70.6Ω). Αυτό είναι μία σαφής ένδειξη ότι, όταν εισάγονται στον ηλεκτρολύτη, τα πολυμερή έχουν το ικανότητα καταστολής της επανασύνδεσης. Η μείωση στην περίπτωση του ηλεκτρολύτη PE, στις 100 ώρες καταπόνησης, φτάνει το 80%, για τον AE είναι 75%, ενώ ο RE παρουσιάζει μια μείωση 50% σε σχέση με την αρχική τιμή (πριν την καταπόνηση). Παρόλα αυτά, οι τιμές των  $R_{rec}$  για τους δύο στερεοποιημένους με πολυμερή ηλεκτρολύτες παραμένουν υψηλότερες από εκείνες της RE, σε όλες τις ώρες καταπόνησης, με την αгарόζη να είναι εκείνη με τις υψηλότερες τιμές (120.2 Ω), γεγονός που την καθιστά την πλέον υποσχόμενη μεταξύ των τριών υπό μελέτη συστημάτων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι και τα δύο πολυμερή είναι σε θέση να στερεοποιήσουν πλήρως τον ηλεκτρολύτη αναφοράς, ενώ παράλληλα είναι ευεργετικά για τη συνολική λειτουργία της κυψελίδας, επιτυγχάνοντας να αυξήσουν την αντίσταση στην επανασύνδεση των ιόντων. Από την αντίσταση διάχυσης  $R_{dif}$  μπορούμε να εκτιμήσουμε τη δυσκολία των ιόντων να διαχέονται διαμέσω του ηλεκτρολύτη. Οι αρχικές τιμές και των δύο ηλεκτρολυτών με πολυμερή είναι σημαντικά υψηλότερες από την τιμή του ηλεκτρολύτη αναφοράς (39.6Ω και 43.2Ω για τον ηλεκτρολύτη PE και AE αντίστοιχα). Αυτό αποδίδεται στη στερεά κατάσταση των ηλεκτρολυτών, η οποία παρεμποδίζει την κινητικότητα των ιόντων. Ωστόσο, μετά την καταπόνηση των κυψελίδων, αυτή η διαφορά μειώνεται σε μεγάλο βαθμό, με τους ηλεκτρολύτες RE και AE να παρουσιάζουν μια συγκριτική διαφορά της τάξης του 36.5%, σε αντίθεση με την αρχική τους διαφορά 64.7% (Σχ. 8b). Αυτό είναι μια ένδειξη ότι οι ηλεκτρολύτες, οι οποίοι έχουν στερεοποιηθεί με αгарόζη, μπορούν να παρουσιάσουν αυξημένη σταθερότητα, θέτοντας την αгарόζη ως κυρίαρχο υποψήφιο για χαμηλού κόστους, άφθονου και φιλικού προς το περιβάλλον μέσου στερεοποίησης, για εφαρμογή σε αποτελεσματικές και ικανές προς εμπορευματοποίηση DSSCs. Μετά από 200 ώρες υπάρχει μια αξιοσημείωτη αύξηση της  $R_{dif}$  του ηλεκτρολύτη PE, η οποία μπορεί να εξηγηθεί από το γνωστό ζήτημα της κρυστάλλωσης του συγκεκριμένου πολυμερούς.

Ενώ ο ηλεκτρολύτης AE αρχικά παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή της αντίστασης στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη  $R_{pt}$  (27.95Ω), μετά από 100 ώρες καταπόνησης αυτή η τιμή πέφτει και η  $R_{pt}$  είναι πολύ κοντά στην τιμή του ηλεκτρολύτη αναφοράς (9.76Ω), υποδεικνύοντας μια εξαιρετική συμβατότητα του ηλεκτρολύτη με το αντίθετο ηλεκτρόδιο, κάτι που έχει ήδη επιβεβαιωθεί. Ο

ηλεκτρολύτης PE είναι αυτός που παρουσιάζει την υψηλότερη  $R_{pt}$  (15.12 $\Omega$ ), η οποία γίνεται ακόμα μεγαλύτερη με το χρόνο, δείχνοντας μια ακόμα φορά τη προβληματική φύση αυτού του πολυμερούς (Σχ. 8c).



**Σχήμα 8.** Η αντίσταση επανασύνδεσης (a), αντίσταση διάχυσης (b) και αντίσταση της διεπιφάνειας Pt/ηλεκτρολύτη (c) συναρτήσει του χρόνου καταπόνησης (h) όπως καταγράφηκαν από μετρήσεις EIS.

### 6.5.2 Απόδοση των ηλιακών κυψελίδων

Προκειμένου να αξιολογηθεί η αποδόμηση των ηλιακών κυψελίδων με ενσωματωμένους τους τρεις νέους ηλεκτρολύτες, ελέγξαμε την απόδοσή τους σε διάφορα στάδια της καταπόνησης. Για το σκοπό αυτό, η σύγκριση έγινε μεταξύ του ηλεκτρολύτη αναφοράς και αυτού που είχε στερεοποιηθεί με αγαρόζη. Οι ηλιακές κυψελίδες που είχαν κατασκευαστεί με το πολυμερές PEO έδειξαν απαγορευτική υποβάθμιση και τα αποτελέσματα αυτά δεν λαμβάνονται υπόψη (Πίνακας 3). Αυτό το γεγονός από μόνο του καταδεικνύει την ανωτερότητα του ηλεκτρολύτη AE, όσον αφορά τη σταθερότητα.

**Πίνακας 3.** Η ανάλυση των αποτελεσμάτων δείχνει την εξέλιξη της αντίστασης επανασύνδεσης ( $R_{rec}$ ), της αντίστασης διάχυσης ( $R_{dif}$ ) και της αντίστασης Pt/ηλεκτρολύτη ( $R_{pt}$ ) ως συνάρτηση της διάρκειας της καταπόνησης, για DSCs που αντιστοιχούν στους τρεις διαφορετικούς οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες: RE, PE και AE.

Ώρες (h)	RE			PE			AE		
	$R_{rec}$	$R_{dif}$	$R_{pt}$	$R_{rec}$	$R_{dif}$	$R_{pt}$	$R_{rec}$	$R_{dif}$	$R_{pt}$
0	70.6	15.23	9.76	238.8	39.6	15.12	236.5	43.2	27.95
100	30.26	21.96	8.32	44.6	36.3	17.26	59.1	61	9.06
200	39.4	36.2	11.77	57.6	74.3	22.37	74.9	102.4	12.43
300	44.2	58.1	13.29	61	135.6	17.54	97	104.9	12.55
400	57.4	108.6	14.56	126.7	284.7	76.5	120.2	171.2	14.77

Παρατηρούμε ότι στον ηλεκτρολύτη αναφοράς (RE) υπάρχει μια αξιοσημείωτη μείωση της τιμής του παράγοντα πλήρωσης (FF), η οποία, μετά την διερεύνηση της τάσης της  $R_{pt}$  για τα συγκεκριμένα συστήματα, ήταν αναμενόμενη, δεδομένου ότι μια αύξηση της  $R_{pt}$  οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές FF (Σχ. 9a). Αντίθετα, για τον ηλεκτρολύτη AE υπάρχει μια σημαντική βελτίωση του FF των ηλιακών κυψελίδων, που προέρχεται από τη βελτιωμένη αντίσταση μεταξύ του ηλεκτροδίου Pt και του ηλεκτρολύτη (Σχ. 9b). Αυτό το αποτέλεσμα είναι σε πλήρη συμφωνία με την μελέτη των ηλεκτρικών παραμέτρων που πραγματοποιήθηκε με τις μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης και αναλύθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο.

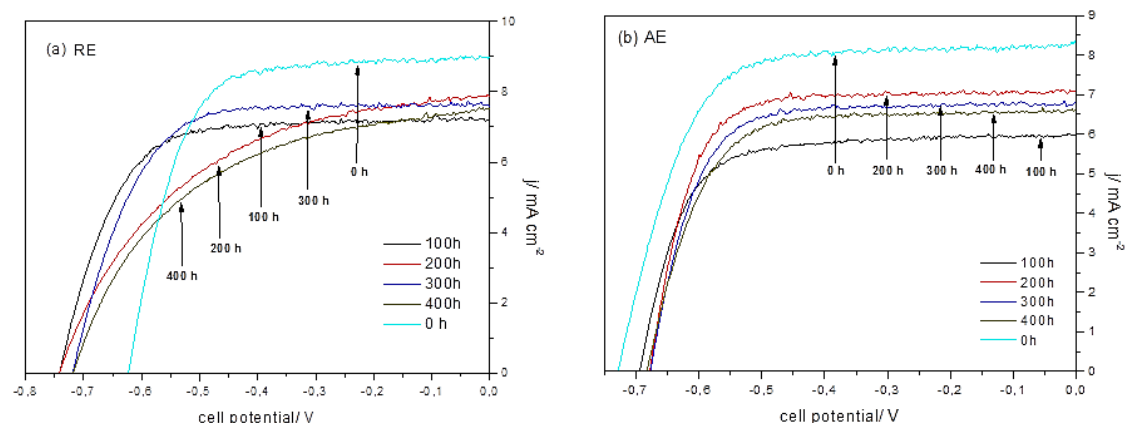
Η τάση ανοικτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) είναι βελτιωμένη στον ηλεκτρολύτη RE καθ' όλη τη διαδικασία καταπόνησης, επιτυγχάνοντας τιμές του ύψους των 0.74V, σε αντίθεση με την αρχική τιμή του, 0.62V. Είναι γνωστό ότι οι διαφορές στην  $V_{oc}$ , και ειδικότερα μια αύξηση της  $V_{oc}$ , αποδίδεται είτε σε μειωμένη επανασύνδεση των φωτοεγχυόμενων ηλεκτρονίων, ή στην αρνητική μετατόπιση του ενεργειακού επιπέδου της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Εφόσον η αντίσταση επανασύνδεσης  $R_{rec}$  έχει αποδειχθεί ότι μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και την καταπόνηση, στην περίπτωση του ηλεκτρολύτη RE, η ενίσχυση της  $V_{oc}$  κατά 0.1V αποδίδεται σε μια πιθανή μετατόπιση της στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας του  $TiO_2$ .

Για τον ηλεκτρολύτη AE παρατηρείται μια απότομη πτώση της τάσης ανοικτού κυκλώματος, της τάξης των 40mV κατά τις πρώτες 100 h της καταπόνησης, η τιμή αυτή, ωστόσο, παραμένει σταθερή για ακόμα πιο εκτεταμένη καταπόνηση, από την οποία μπορούμε να υποθέσουμε ότι αυτό το σύστημα, που έχει ένα πολύ υψηλό ιξώδες, χρειάζεται κάποιο χρόνο μέχρι να ισορροπήσει, μετά τον οποίο παραμένει σταθερό στην καταπόνηση με φως (light soaking stress).

Το ρεύμα βραχυκύκλωσης  $J_{sc}$  ακολουθεί την ίδια τάση και στους δύο ηλεκτρολύτες RE και AE: σημειώνεται μια αναμενόμενη και λογική πτώση, η οποία είναι αποτέλεσμα ενός συνδυασμού μεταβολών στο σύστημα, όπως η αποικοδόμηση και εκρόφιση της χρωστικής, η τοπική διάβρωση του αντίθετου ηλεκτροδίου, η απώλεια τριωδίου κλπ. Επίσης, οι τιμές του φωτορεύματος στους δύο ηλεκτρολύτες παραμένουν σε αποδεκτά όρια, δεδομένου ότι η πτώση είναι μικρότερη του 20% μετά από 400 h βομβαρδισμού με φως.

Η συνολική απόδοση παρουσιάζει μείωση και στους δύο ηλεκτρολύτες, ωστόσο, το ποσό της μείωσης είναι χαμηλότερο στην περίπτωση του ηλεκτρολύτη AE, καθιστώντας τον ένα πολύ ελπιδοφόρο σύστημα για σταθερές και αυξημένης απόδοσης DSSCs. Συγκεκριμένα, ενώ η μείωση της απόδοσης στον ηλεκτρολύτη RE είναι 30.46%, με την τελική απόδοση, μετά από 400h ηλιακής και θερμικής καταπόνησης, να είναι

2.67%, ο ηλεκτρολύτης ΑΕ παρουσιάζει μια πολύ μικρότερη μείωση της τάξης του 21%, με την τελική απόδοση να φτάνει στο 3.14%. Συνοψίζοντας, κατασκευάσαμε μία DSC, με ενσωματωμένο ένα εντελώς στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη, η οποία δείχνει αυξημένη απόδοση σε σχέση με το αντίστοιχο υγρό σύστημα, σε όλες τις συνθήκες λειτουργίας. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η μακροπρόθεσμη σταθερότητα δεν παρουσιάζει κανονικότητα της απόδοσης μετατροπής αυξανόμενου του χρόνου. Αυτή η παρατυπία σημειώθηκε για υγρά και στερεοποιημένα συστήματα (τόσο με αγαρόζη όσο και με οξείδιο του πολυαιθυλενίου) και σχετίζεται άμεσα με μια παρόμοια μεταβολή στην αντίσταση επανασύνδεσης (Πίνακας 3). Στην πραγματικότητα, παρατηρήσαμε ότι σε 100 h γήρανσης υπάρχει μια μεγάλη αύξηση της αντίστασης επανασύνδεσης, η οποία αναστέλλεται σε υψηλότερα χρονικά διαστήματα. Η προέλευση αυτής της ανώμαλης συμπεριφοράς είναι ακόμα υπό διερεύνηση.



**Σχήμα 9.** Χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος-τάσης υπό φωτισμό 1 sun AM 1.5G για τις βέλτιστες DSCs, υπό διάφορους χρόνους καταπόνησης, χρησιμοποιώντας τους οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες που παρασκευάσαμε, τον ηλεκτρολύτη αναφοράς (RE) (a) και στερεοποιημένο με αγαρόζη (AE) (b).

#### 6.4 Συμπεράσματα Κεφαλαίου

Διερευνήθηκαν οι δυνατότητες του βιοπολυμερούς αγαρόζη ως στερεοποιητή ηλεκτρολυτών, με σκοπό την χρήση τους σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSSCs) στερεάς κατάστασης. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν τρεις ηλεκτρολύτες με βάση ιοντικό υγρό (IL), απουσία διαλύτη, δύο εκ των οποίων, αργότερα, στερεοποιήθηκαν, με το υπό μελέτη βιο-πολυμερές και το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο πολυμερές, το οξείδιο του πολυαιθυλενίου (PEO), αντίστοιχα. Μελετήθηκαν οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες, καθώς και η απόδοση των ηλιακών κυψελίδων με ενσωματωμένους τους στερεοποιημένους ηλεκτρολύτες, και διεξήχθη μια πλήρης μελέτη των ηλεκτρικών παραμέτρων τους. Διεξήχθη μια συγκριτική μελέτη

τόσο μεταξύ του συστήματος αναφοράς σε υγρή κατάσταση και του στερεοποιημένου, όσο και μεταξύ των δύο πολυμερών ως μέσα στερεοποίησης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ηλεκτρολύτης με αгарόζη παρουσιάζει μια υψηλή ιοντική αγωγιμότητα 2.27mS/cm, η οποία είναι πολύ κοντά στην τιμή του ηλεκτρολύτη αναφοράς σε υγρή κατάσταση, ενώ ο συντελεστή διάχυσης του  $I_3^-$  βρίσκεται εντός των ορίων των αποδεκτών τιμών. Οι ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες DSSCs που κατασκευάστηκαν με τον ηλεκτρολύτη που στερεοποιήθηκε με αгарόζη επιτυγχάνουν απόδοση της τάξης του 4%, υπό φωτισμό 1 sun, η οποία είναι από τις υψηλότερες που έχουν καταγραφεί για ηλεκτρολύτες με αυτό το πολυμερές ως μέσο στερεοποίησης. Αυτή η απόδοση είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη του υγρού ηλεκτρολύτη αναφοράς, παρά το γεγονός ότι ο ηλεκτρολύτης στερεοποιήθηκε πλήρως, λόγω των βελτιωμένων τιμών φωτοτάσης  $V_{oc}$  σε συνδυασμό με τις σχεδόν ανεπηρέαστες τιμές της πυκνότητας φωτορεύματος  $J_{sc}$  του στερεοποιημένου συστήματος με αгарόζη. Μετατοπίσεις της ζώνης αγωγιμότητας που οδηγούν σε αυτήν την αύξηση επιβεβαιώθηκαν με τη χρήση της Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημική Εμπέδησης (EIS). Έλεγχοι σταθερότητας υπέδειξαν τον στερεοποιημένο με αгарόζη ηλεκτρολύτη ως το πιο σταθερό σύστημα μεταξύ των τριών που μελετήθηκαν, δεδομένου ότι ήταν αυτός που διατήρησε πάνω από το 78% της αρχικής απόδοσης μετατροπής ισχύος, για 400 h καταπόνησης με φωτισμό, υπό 1 sun και σε θερμοκρασία 60°C. Όλα τα ληφθέντα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο ηλεκτρολύτης με βάση το πολυμερές αгарόζη είναι ένας πολλά υποσχόμενος υποψήφιος στερεοποιητής για εφαρμογή σε συσκευές ενεργειακής μετατροπής και αποθήκευσης, και σε χαμηλού κόστους φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο στερεοποίησης του ηλεκτρολύτη για ενεργειακές εφαρμογές και αποδοτικές, σταθερές DSSCs.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1]. T.M.W.J. Bandara, M.A.K.L. Dissanayake, B.E. Mellander, Dye sensitized solar cells with poly(acrylonitrile) based plasticized electrolyte containing  $MgI_2$ , *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2044.
- [2]. M.S. Akhtar, K.K. Cheralathan, J.M. Chun, O.B. Yang, Composite electrolyte of heteropolyacid (HPA) and polyethylene oxide (PEO) for solid-state dye- sensitized solar cell, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6623.
- [3]. N. Manfredi, A. Bianchi, V. Causin, R. Ruffo, R. Simonutti, A. Abboto, Electrolytes for quasi solid-state dye-sensitized solar cells based on block copolymers, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem* 52 (2014) 719.

- [4]. W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator, *Chem. Commun.* 4 (2002) 374.
- [5]. K.M. Lee, P.Y. Chen, C.P. Lee, K.C. Ho, Binary room-temperature ionic liquids based electrolytes solidified with SiO<sub>2</sub> nanoparticles for dye-sensitized solar cells, *J. Power Sources* 190 (2009) 573.
- [6]. M. Wang, X. Xiao, X. Zhou, X. Li, Y. Lin, Investigation of PEO-imidazole ionic liquid oligomer electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 785.
- [7]. P.K. Singh, R.K. Nagarale, S.P. Pandey, H.W. Rhee, B. Bhattacharya, New Biodegradable Polymer Electrolyte for Dye Sensitized Solar Cell, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2 (2011) 13. Fig. 9. Current density-voltage characteristics under 1 sun AM 1.5G illumination of optimum DSCs, under various stressing time, using the prepared redox electrolytes, reference (RE) (a) and agarose (AE) (b). M. Bidikoudi et al. / *Electrochimica Acta* 179 (2015) 228–236 235
- [8]. M.G. Kang, K.M. Kim, K.S. Ryu, S.H. Chang, N.-G. Park, J.S. Hong, K.-J. Kim, Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells Using Polymer Gel Electrolytes Based on PVdF-HFP, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) E257.
- [9]. C.-L. Chen, H. Teng, Y.-L. Lee, In Situ Gelation of Electrolytes for Highly Efficient Gel-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Mater.* 23 (2011) 4199.
- [10]. G. Katsaros, T. Stergiopoulos, I.M. Arabatzis, K.G. Papadokostaki, P. Falaras, A solvent-free composite polymer/inorganic oxide electrolyte for high efficiency solid-state dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A* 149 (2002) 191.
- [11]. T. Stergiopoulos, I.M. Arabatzis, G. Katsaros, P. Falaras, Binary polyethylene oxide/titania solid-state redox electrolyte for highly efficient nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photoelectrochemical cells, *Nano Lett.* 2 (2003) 1259.
- [12]. M. Kaneko, N. Mochizuki, K. Suzuki, H. Shiroishi, K. Ishikawa, Molecular Reactor for Solution Chemistry, *Chem. Lett.* 5 (2002) 530.
- [13]. H. Ueno, M.J. Kaneko, Investigation of nanostructured Polysaccharide Solid Medium for Electrochemistry, *Electroanal. Chem.* 568 (2004) 87.
- [14]. H. Ueno, Y. Endo, Y. Kaburagi, M.J. Kaneko, New Ionically Conductive Solid of Polysaccharide Containing Excess Water, *Electroanal. Chem.* 570 (2004) 95.
- [15]. M. Kaneko, T. Hoshi, Dye-Sensitized Solar Cell with Polysaccharide Solid Electrolyte, *Chem. Lett.* 32 (2003) 872.

- [16]. M. Kaneko, T. Hoshi, Y. Kaburagi, H. Ueno, Solid Type Dye-Sensitized Solar Cell Using Polysaccharide Containing Redox Electrolyte Solution, *Electroanal. Chem.* 572 (2004) 21.
- [17]. K. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Kumagai, N. Tanabe, S. Yanagida, Dye-sensitized solar cells with ionic gel electrolytes prepared from imidazolium salts and agarose, *C. R. Chimie* 9 (2006) 611.
- [18]. Y. Yang, H. Hu, C.H. Zhou, S. Xu, B. Sebo, X.Z. Zhao, Novel agarose polymer electrolyte for quasi-solid state dye-sensitized solar cell, *J. Power Sources* 196 (2011) 2410.
- [19]. S. Arnott, A. Fulmer, W.E. Scott, I.C.M. Dea, R. Moorhouse, D.A. Rees, The agarose double helix and its function in agarose gel structure, *J. Mol. Biol.* 90 (1974) 269.
- [20]. H.-L. Hsu, C.-F. Tien, J. Leu, Effect of pore size/distribution in TiO<sub>2</sub> films on agarose gel electrolyte-based dye-sensitized solar cells, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 1665.
- [21]. S.S. Soni, K.B. Fadadua, R.L. Vekariyaa, J. Debguptab, K.D. Patelc, A. Gibaudd, V. K. Aswal, Effect of self-assembly on triiodide diffusion in water based polymer gel electrolytes: An application in dye solar cell, *Journal of Colloid and Interface Science* 425 (2014) 110.
- [22]. D. Song, W. Cho, J.H. Lee, Y.S. Kang, Toward Higher Energy Conversion Efficiency for Solid Polymer Electrolyte Dye-Sensitized Solar Cells: Ionic Conductivity and TiO<sub>2</sub> Pore-Filling, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1249.
- [23]. J. Zhao, X. Shen, F. Yan, L. Qiu, S. Lee, B. Sun, Solvent-free ionic liquid/poly(ionic liquid) electrolytes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 7326.
- [24]. K.E. Strawhecker, E. Manias, Crystallization behavior of poly(ethylene) oxide in the presence of Na<sup>+</sup> fillers, *Chem. Mater.* 15 (2003) 844.
- [25]. T. Singh, T.J. Trivedi, A. Kumar, Dissolution regeneration and ion-gel formation of agarose in room-temperature ionic liquids, *Green Chemistry* 12 (2010) 1029.
- [26]. M. Bidikoudi, L.F. Zubeir, P. Falaras, Low viscosity highly conductive ionic liquid blends for redox active electrolytes in efficient dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A* 1 (2014) 15326.no
- [27]. M. Dürr, A. Yasuda, G. Nelles, On the origin of increased open circuit voltage of dye-sensitized solar cells using 4-tert-butyl pyridine as additive to the electrolyte, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 061110.
- [28]. A. Hauch, A. Georg, Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3457.



- [29]. J.D. Roy-Mayhew, G. Boschloo, A. Hagfeldt, I.A. Aksay, Functionalized graphene sheets as a versatile replacement for platinum in dye-sensitized solar cells, *ACS Appl. Mater. Interf.* 4 (2012) 2794.
- [30]. T. Stergiopoulos, M. Bidikoudi, V. Likodimos, P. Falaras, Dye-sensitized solar cells incorporating novel Co(II/III) based-redox electrolytes solidified by silica nanoparticles, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 24430.
- [31]. J. Bisquert, Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 325.
- [32]. J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, L.O.S. Bulho, Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 452 (1998) 229.
- [33]. M. Wang, Y. Lin, X.W. Zhou, X.R. Xiao, L. Yang, S.J. Feng, X.P. Li, Solidification of liquid electrolyte with imidazole polymers for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 61.
- [34]. S.-J. Seo, S.-H. Yun, J.-J. Woo, D.-W. Park, M.-S. Kang, A. Hinsch, S.-H. Moon, Preparation and characterization of quasi-solid-state electrolytes using a brominated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) electrospun nanofiber mat for dye-sensitized solar cells, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1391.
- [35]. B. Kumar, S.J. Rodrigues, S. Koka, The crystalline to amorphous transition in PEO-based composite electrolytes: role of lithium salts, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 4125.
- [36]. J.R. Jennings, Q. Wang, Influence of Lithium Ion Concentration on Electron Injection Transport, and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 1715.
- [37]. S.Y. Huang, G. Schlichthor, A.J. Nozik, M. Grätzel, A.J. Frank, Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2576.
- [38]. Y. Yang, H. Hu, C.-H. Zhou, S. Xu, B. Sebo, X.-Z. Zhao, Novel agarose polymer electrolyte for quasi-solid state dye-sensitized solar cell, *J. Power Sources* 196 (2011) 2410.
- [39]. S.Y. Huang, G. Schlichthörl, A.J. Nozik, M. Grätzel, A.J. Frank, Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2576.
- [40]. W.J. Wang, X.Y. Guo, Y. Yang, Lithium iodide effect on the electrochemical behavior of agarose based polymer electrolyte for dye-sensitized solar cell, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 7347.



- [41]. F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Seró, J. Bisquert, Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 9083.
- [42]. S.R. Raga, F. Barea, E.M. Fabregat-Santiago, Analysis of the Origin of Open Circuit Voltage in Dye Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 1629.
- [43]. F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 6550.
- [44]. J. Bisquert, Chemical capacitance of nanostructured semiconductors: its origin and significance for nanocomposite solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 5360.
- [45]. V. Pedro-González, X. Xu, I. Mora-Seró, J. Bisquert, Modeling high-efficiency quantum dot sensitized solar cells, *ACS Nano* 4 (2010) 5783.
- [46]. N. Atchison, W. Fan, D.D. Brewer, M.A. Arunagirinathan, B.J. Hering, S. Kumar, K. K. Papas, E. Kokkoli, M. Tsapatsis, Silica Nanoparticle Coatings by Adsorption from Lys-Sil Sols on Inorganic and Biological Surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 1617.
- [47]. C.-L. Chen, H. Teng, Y.-L. Lee, Preparation of highly efficient gel-state -sensitized solar cells using gel electrolytes based on poly(acrylonitrile-co- vinyl acetate), *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 628.
- [48]. N.A. Lewcenko, M.J. Byrnes, T. Daeneke, M. Wang, S.M. Zakeeruddin, L. Grätzel, M. Spiccia, A new family of substituted triethoxysilyl iodides as organic sources for -sensitized solar, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 3694.
- [49]. A. Listorti, B. O'Regan, J.R. Durrant, Electron Transfer Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Mater.* 23 (2011) 3381.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup>

### Ηλεκτρολύτες με βάση το Co(II/III) που έχουν στερεοποιηθεί με νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub>

---

Από την πρωτοποριακή εργασία των O' Regan και Grätzel το 1991[1], η απόδοση των DSCs αυξήθηκε σταδιακά με το πέρασμα των χρόνων φτάνοντας το 12%[2]. Αυτές οι αποδόσεις ρεκόρ έχουν επιτευχθεί μέχρι στιγμής με το ασυναγώνιστο ενεργό οξειδοαναγωγικό ζεύγος I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>, το οποίο αναγεννά τη χρωστική ταχύτατα και παρέχει γρήγορη διάχυση μέσα από τους πόρους TiO<sub>2</sub>, ενώ ανάγεται με χαμηλή υπέρταση (πτώση τάσης) στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα του συγκεκριμένου οξειδοαναγωγικού ζεύγους είναι ότι χαρακτηρίζεται από αργή επανασύνδεση φορτίων. Ωστόσο, το πρότυπο δυναμικό του I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> είναι περίπου +0.35V vs VHE[3], το οποίο είναι μακριά από το τυπικό δυναμικό οξείδωσης της χρωστικής. Συνεπώς, δαπανάται πολύ ενέργεια για την αναγέννηση της χρωστικής, αποτρέποντας την ηλιακή κυψελίδα να φτάσει σε υψηλές τιμές φωτοτάσης (τυπικές τιμές της τάξης των 0.75V μόνο επιτεύχθηκαν για υγρές ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες υψηλής απόδοσης χρησιμοποιώντας το I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> ως οξειδοαναγωγικό μεσολαβητή).

Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το μειονέκτημα, χρησιμοποιήθηκαν διάφορα εναλλακτικά ανόργανα και οργανικά οξειδοαναγωγικά ζεύγη, με πιο θετικά δυναμικά[4], ωστόσο η μεγάλη ώθηση στις αποδόσεις των DSCs ήρθε με τη χρήση του Co<sup>2+/3+</sup> ως οξειδοαναγωγικό ζεύγος το 2010 από τις ομάδες των L. Sun και A. Hagfeldt, οι οποίοι πέτυχαν πολύ υψηλές τιμές φωτοτάσης της τάξης των 0.9 V [5]. Από τότε και με σκοπό να αυξηθούν οι συνολικές αποδόσεις, πολλές προσπάθειες έχουν αφιερωθεί στη μοριακή δομή των οργανικών χρωστικών[6], στη μορφολογία των υμενίων TiO<sub>2</sub>, το πάχος και το πορώδες[7], το δυναμικό των οξειδοαναγωγικών μεσολαβητών κοβαλτίου[8] και τη σύσταση της καθόδου[9], επιτυγχάνοντας αποδόσεις πάνω από 10%[10]. Ωστόσο, η πραγματική επανάσταση ήρθε μόλις πρόσφατα από τις ομάδες των καθ. Diau και M. Grätzel, όταν χρησιμοποίησαν μία πορφυρινική χρωστική ψευδαργύρου (YD2-o-C8). Επιτεύχθηκε απόδοση μετατροπής ισχύος της τάξης του 11.9%, η οποία αυξήθηκε έως 12.3% όταν χρησιμοποιήθηκε μία δεύτερη καθαρή οργανική χρωστική (Y123) για την συν-ευαισθητοποίηση του ηλεκτροδίου TiO<sub>2</sub>[11]. Αυτές οι αναφορές άνοιξαν νέους ορίζοντες προς περαιτέρω βελτιστοποίηση της απόδοσης των ηλιακών κυψελίδων, ιδίως τροποποιώντας τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των οργανικών χρωστικών, για να μειωθεί το αποτελεσματικό οπτικό χάσμα, συντονίζοντας την δομή των συμπλόκων κοβαλτίου για τον έλεγχο του

οξειδοαναγωγικού δυναμικού, χρησιμοποιώντας εναλλακτικούς διαλύτες για την καλύτερη διάλυση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους και ελέγχοντας την διάχυση, παρασκευάζοντας ημι-στερεά συστήματα για τη βελτίωση της σταθερότητας και του χρόνου ζωής της κυψελίδας, κτλ.

Σε αυτή την κατεύθυνση και στηριζόμενοι στην εμπειρία μας στην παρασκευή στερεοποιημένων ηλεκτρολυτών[12], για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία παρασκευάσαμε νέους (χωρίς ιώδιο) ηλεκτρολύτες, χρησιμοποιώντας άμορφα νανοσωματίδια πυριτίας για να σταθεροποιηθεί το πρότυπο ζεύγος  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ , μία προσέγγιση που αποδείχθηκε πολύ αποδοτική στην στερεοποίηση των ηλεκτρολυτών που περιέχουν το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I/I<sub>3</sub>[13]. Αυτός ο νέος ηλεκτρολύτης χαρακτηρίστηκε λεπτομερώς και ενσωματώθηκε σε μία ηλιακή κυψελίδα τύπου sandwich. Η απόδοση και τα χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων εξετάστηκαν σε άμεση σύγκριση με τα αντίστοιχα των κυψελίδων με υγρό ηλεκτρολύτη.

## **7.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ**

### **7.1.1 Υλικά**

Η οργανική χρωστική D35 και ο ηλεκτρολύτης κοβαλτίου αγοράστηκαν από την Dynamo AB (Σουηδία). Νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου ελήφθησαν από την Sigma (S-5130, particle size: 7 nm, surface area: 390 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς οποιανδήποτε περαιτέρω επεξεργασία (ξήρανση κτλ). Διαφανή υποστρώματα αγωγίμου γυαλιού ελήφθησαν από την Pilkington (Active glass, 15 Ω/m<sup>2</sup>). Αγοράστηκε πάστα TiO<sub>2</sub> DSL18NR-O από την Dyesol UK και αραιώθηκε με ένα διάλυμα αιθυλικής κυτταρίνης-τερπινεόλης (ethyl cellulose-terpineol) (6 : 4, w/w) πριν την απόθεση. Το TiCl<sub>4</sub> με το οποίο έγινε η κατεργασία των υμενίων είναι της εταιρίας Fluka, ενώ τα θερμοπλαστικά υλικά αγοράστηκαν από την Solaronix (Meltonix 1170-100).

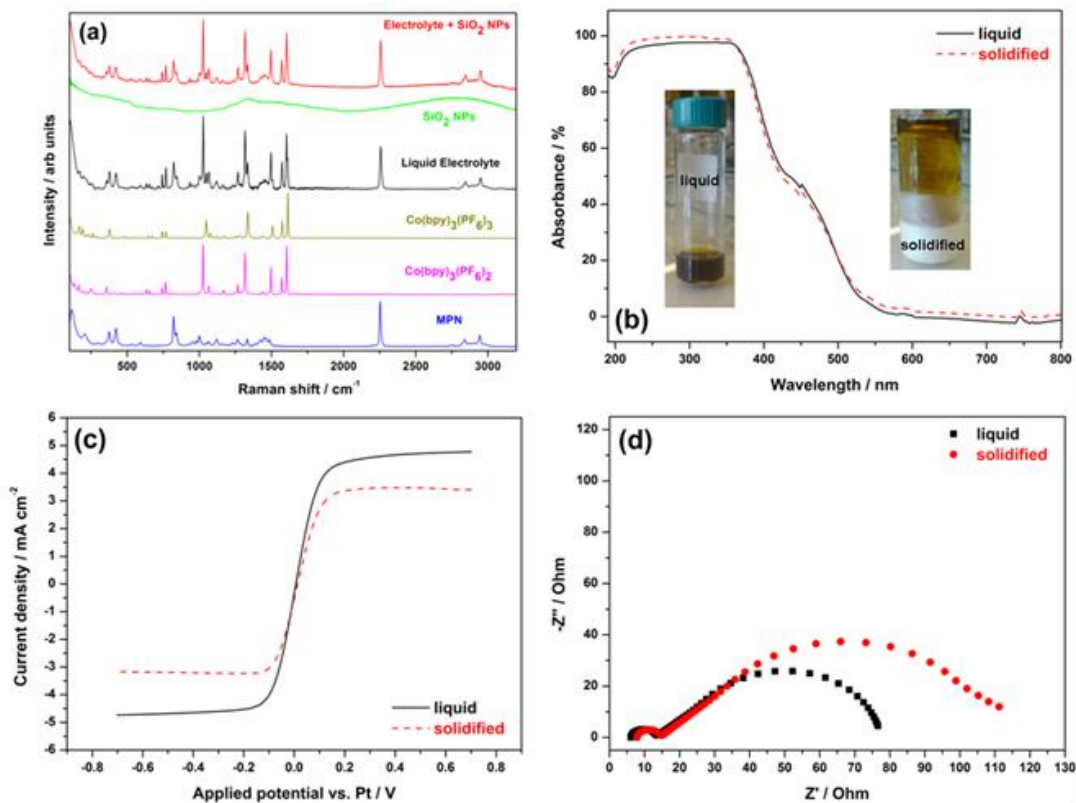
### **7.1.2 Παρασκευή του στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη**

Χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά ένας υγρός ηλεκτρολύτης κοβαλτίου που περιείχε 0.22 M  $[\text{Co}-(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2]$ , 33 mM  $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_3]$ , 0.1M LiClO<sub>4</sub> και 0.2M 4-tert-butylpyridine (όπου bpy σημαίνει tris(2,20-bipyridine)) διαλυμένα στον οργανικό διαλύτη 3-methoxypropionitrile (MPN). Στην συνέχεια ο ηλεκτρολύτης στερεοποιήθηκε προσθέτοντας μία ποσότητα νανοσωματιδίων (NPs) πυριτίας (5%w/w) υπό συνεχή ανάδευση. Τα φωτοηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα Y2, ευαισθητοποιημένα με την χρωστική D35. Ανοιχτές (όχι σφραγισμένες) ευαισθητοποιημένες ηλιακές

κυψελίδες κατασκευάστηκαν βάζοντας μία μικρή σταγόνα ηλεκτρολύτη πάνω στο ευαίσθητοποιημένο φωτοηλεκτρόδιο, στο οποίο συμπίεζεται το αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας. Όλες οι ηλιακές κυψελίδες είχαν επιφάνεια  $0.25 \text{ cm}^2$  και μελετήθηκαν 1 ώρα μετά την κατασκευή τους.

## 7.2 Φασματοσκοπικές και οπτο-ηλεκτρικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών

Τόσο οι υγροί όσο και οι στερεοποιημένοι ηλεκτρολύτες χαρακτηρίστηκαν αρχικά με φασματοσκοπικές μεθόδους (Σχ. 1α). Το φάσμα Raman του υγρού ηλεκτρολύτη αποτελείται κυρίως από τις κορυφές του διαλύτη (MPN). Επιπλέον, ισχυρές κορυφές εμφανίζονται στην περιοχή συχνοτήτων από  $1000\text{-}1700\text{cm}^{-1}$  οι οποίες μπορούν ταυτοποιηθούν ως δονήσεις των δακτυλίων πυριδίνης των συμπλόκων κοβαλτίου. Η πιο σημαντική συνεισφορά στις κορυφές Raman προέρχεται από το  $[\text{Co}-(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2]$ , που βρίσκεται σε αφθονία στη σύσταση του ηλεκτρολύτη (μια χαρακτηριστική κορυφή που προέρχεται από το  $\text{LiClO}_4$ , λόγω των επεκτατικών δονήσεων του υπερχλωρικού ιόντος, εμφανίζεται στα  $\sim 934\text{cm}^{-1}$ )[14]. Ο στερεοποιημένος ηλεκτρολύτης (υγρός ηλεκτρολύτης εμπλουτισμένος με νανοσωματίδια πυριτίας) παρουσιάζει μικρές μόνο διαφορές: δεν ήταν εμφανής καμία ξεκάθαρη συνεισφορά στο φάσμα Raman από τα νανοσωματίδια  $\text{SiO}_2$  (μπόρεσαν να αναγνωριστούν μόνο ίχνη ως μία ασθενική συνεισφορά στο υπόβαθρο του φάσματος Raman του στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη) καθώς οι φαρδιές κορυφές των δονήσεων των φωνονίων που προέρχονται από το άμορφο  $\text{SiO}_2$  κατ'ουσίαν επικαλύπτονται από τις ισχυρές κορυφές Raman του υγρού ηλεκτρολύτη. Τα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου, ανάλογα με το ποσοστό τους στους ηλεκτρολύτες, θεωρείται ότι αλληλεπιδρούν μέσω των ομάδων σιλανόλης ( $\text{Si-OH}$ ) της επιφάνειάς τους είτε με μόρια του διαλύτη ή με ομάδες σιλανόλης γειτονικών σωματιδίων  $\text{SiO}_2$ [15]. Στην περίπτωση μας, η παρουσία ενός πολικού διαλύτη όπως είναι το MPN[16] προάγει την οργάνωση των μορίων του διαλύτη στην περιοχή των σωματιδίων πυριτίας, πιθανά μέσω δεσμών υδρογόνου με τις ομάδες σιλανόλης στην επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου. Αυτοί είναι απωθητικοί δεσμοί μικρής εμβέλειας (φυσικός δεσμός) που δε θα μπορούσαν να δώσουν σημαντική συνεισφορά σε ένα φάσμα Raman.



**Σχήμα 1.** (α) Φάσματα micro-Raman του υγρού και στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη σε σύγκριση με τα αντίστοιχα φάσματα των συστατικών που περιλαμβάνουν τα δυο συστήματα, (β) φάσματα απορρόφησης των δυο ηλεκτρολυτών, (γ) μετρήσεις βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης (LSV) σε λεπτές συμμετρικές κυψελίδες ενσωματώνοντας τους δυο ηλεκτρολύτες και (δ) διαγράμματα Nyquist όπως προέκυψαν από φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) χρησιμοποιώντας την παραπάνω συμμετρική διαμόρφωση. Για λεπτομέρειες, βλέπε το πειραματικό μέρος.

Η απόδοση του φωτοηλεκτροδίου σε συγκομιδή φωτός (που καθορίζει το ληφθέν φωτορεύμα και φωτοτάση) επηρεάζεται από τον ηλεκτρολύτη που διαπερνά τους πόρους του ηλεκτροδίου τιτανίας και πιθανά αποκόπτει χρήσιμο φως. Για να μελετήσουμε το παραπάνω φαινόμενο, εκτιμήθηκε η απορρόφηση και των δυο ηλεκτρολυτών, από μετρήσεις διαπερατότητας και ανακλαστικότητας και τα φάσματα παρουσιάζονται στο Σχ.1β (το χρώμα και η φυσική κατάσταση των ηλεκτρολυτών όταν τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια παρουσιάζονται μέσω ψηφιακών εικόνων ως ένθετα στο Σχ.1β). Επομένως μόνο διαφορές παρατηρούνται ανάμεσα στον υγρό και τον στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη. Στην πραγματικότητα, φαίνεται ότι τα νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub> με δείκτες διάθλασης περίπου 1.4-1.5 δεν παρεμβαίνουν στην διαφάνεια του στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη[17].

### 7.3 Ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών και συμβατότητα με την κάθοδο

Στη συνέχεια, μελετήθηκαν οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών προκειμένου να διερευνηθεί η ιοντική διάχυση και αγωγιμότητα που καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητά τους σε μία ηλεκτροχημική κυψελίδα. Αρχικά οι συντελεστές διάχυσης του  $\text{Co}^{2+}$  ( $D_{app}$ ) εκτιμήθηκαν από τα καθοδικά ρεύματα σταθερής κατάστασης (λόγω της περίσσειας  $\text{Co}^{2+}$  μέσα στον ηλεκτρολύτη, μόνο η διάχυση των  $\text{Co}^{3+}$  περιορίζει το ρεύμα), όπως προέκυψαν από τα διαγράμματα βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης (Σχ.1γ) σύμφωνα με τη σχέση:

$$D_{app} = J_{lim}l / (2nFC) \quad [17]$$

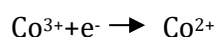
όπου  $J_{lim}$  η οριακή πυκνότητα ρεύματος

$l$  η απόσταση ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια

$F$  η σταθερά Faraday

$C$  η συγκέντρωση των ιόντων που βρίσκονται σε έλλειψη και περιορίζουν την διάχυση (εν προκειμένω το  $\text{Co}^{3+}$ )

$n$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρεται κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση:



Οι συντελεστές διάχυσης είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας (ειδικά αν λάβουμε υπόψη ότι ο διαλύτης μας είναι MPN που έχει υψηλότερο ιξώδες από ότι το πρότυπο ακετονιτρίλιο)[6c]. Η τιμή του  $D_{app}$  που προέκυψε για τον στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη ( $1.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) είναι περίπου το 53% της αντίστοιχης τιμής για τον υγρό ηλεκτρολύτη ( $3.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , Πίνακας 1), προφανώς λόγω του αυξημένου ιξώδους του υγρού ηλεκτρολύτη με την προσθήκη νανοσωματιδίων πυριτίας.

Επιπλέον στοιχεία για τους συντελεστές διάχυσης και ταυτόχρονα επιπλέον πληροφορίες σχετικά με τις διεπιφανειακές αντιστάσεις (και επομένως τη συμβατότητα καθόδου/ηλεκτρολύτη) ελήφθησαν με μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) σε κυψελίδες λεπτού υμενίου[18]. Τα φάσματα EIS και για τους δυο ηλεκτρολύτες αποτελούνται από δυο πεπλατυσμένα ημικύκλια (Σχ.1δ) που αποδίδονται στην μεταφορά φορτίου από τη διεπιφάνεια Pt-ηλεκτρολύτη και τη διάχυση των ιόντων στον ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα[19]. Με κατάλληλη προσομοίωση των διαγραμμάτων EIS προσδιορίστηκαν η αντίσταση σειράς ( $R_s$ ), η αντίσταση μεταφοράς φορτίου ( $R_{ct}$ ), και η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας ( $C_{dl}$ ) στη διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη[9c]. Χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρικό ισοδύναμο

κύκλωμα (το οποίο είναι ουσιαστικά μια τροποποιημένη έκδοση του πρότυπου κυκλώματος Randles[20] όπου έχει αντικατασταθεί το στοιχείο Warburg για διάχυση) του τύπου:

$$R_s(C_{dl}[R_{ct}O])$$

όπου O ένα στοιχείο που καθορίζει την εμπέδηση διάχυσης, που εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$Z_{Dif}(\omega)=R_{Dif}\{[\coth(j\omega\tau)^{1/2}]/(j\omega\tau)^{1/2}\}, \text{ με } R_{Dif}=B/Y_o \text{ και } \tau=B^2.$$

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι για πιο ακριβή προσομοίωση χρησιμοποιήθηκε ένα στοιχείο σταθερής φάσης (CPE) για το ισοδύναμο κύκλωμα αντί της  $C_{dl}$ [18]. Όλες οι βασικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν από την προσομοίωση των φασμάτων είναι συγκεντρωμένες στον Πίνακα 1. Οι δυο συμμετρικές κυψελίδες, που περιλαμβάνουν τους δυο ηλεκτρολύτες, διαφέρουν στις τιμές των ωμικών αντιστάσεων και δεδομένου ότι τα δυο ηλεκτρόδια (και τα καλώδια) είναι πανομοιότυπα και για τα δυο συστήματα, αυτή η διαφορά αντικατοπτρίζεται στην αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών. Χρησιμοποιώντας την απλή εξίσωση[21]  $\kappa=1/\rho$  (όπου  $\rho= R_sA/l$ ), όπου  $\kappa$  η ειδική αγωγιμότητα,  $\rho$  η ειδική αντίσταση και  $A$  η ενεργή περιοχή της κυψελίδας σε  $cm^2$ , μπορούν να προσδιοριστούν τιμές της τάξης του 3 και  $2.4 \text{ mS cm}^{-1}$  για τον υγρό και στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές συσχετίζονται καλά με τις παρατηρούμενες διαφορές στους συντελεστές διάχυσης. Επιπρόσθετα, οι συντελεστές διάχυσης του  $Co^{3+}$  μπορούν να προσδιοριστούν ανεξάρτητα χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$D_{Co^{3+}}=(0.5l/B)^2[18]$$

Οι τιμές του  $D_{Co^{3+}}$  που προέκυψαν είναι χαμηλότερες ( $1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  και  $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  για τον υγρό και στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα) σε σύγκριση με αυτές που προσδιορίστηκαν με τη βολταμετρία γραμμικής σάρωσης, ωστόσο η τάση (57% μικρότερο  $D_{Co^{3+}}$  στην περίπτωση του στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη) που παρατηρήθηκε στις μετρήσεις πόλωσης επιβεβαιώθηκε και σε αυτήν την περίπτωση. Κάτι τέτοιο δεν είναι ασυνήθιστο καθώς παρόμοιες διαφορές στους συντελεστές διάχυσης είχαν παρατηρηθεί και νωρίτερα, όταν προσδιορίστηκαν από μετρήσεις πόλωσης ή φασματοσκοπίας εμπέδησης σε συμμετρικές κυψελίδες με βάση το πρότυπο οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $I^-/I_3^-$ .



**Πίνακας 1.** Συντελεστές διάχυσης του  $\text{Co}^{3+}$  όπως προέκυψαν από μετρήσεις LSV και EIS σε λεπτές συμμετρικές κυψελίδες. Για σύγκριση, παρουσιάζονται επίσης οι ηλεκτρικές παράμετροι που προέκυψαν από τη προσομοίωση των φασμάτων EIS.

<b>Electrolyte</b>	$D_{\text{Co}^{3+}}$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) from LSV	$D_{\text{Co}^{3+}}$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) from EIS	$R_s$ (Ohm)	$R_{ct}$ (Ohm)	BCPE ( $\text{Fs}^{n-1}$ )	n	$Y_{o_2}$ ( $\text{S s}^{-1}$ )	B ( $\text{s}^{1/2}$ )
Liquid	3.5	1.7	6.29	6.90	0.27	0.98	0.029	1.81
Solidified	1.9	1.0	8.04	6.17	0.21	1.00	0.026	2.39

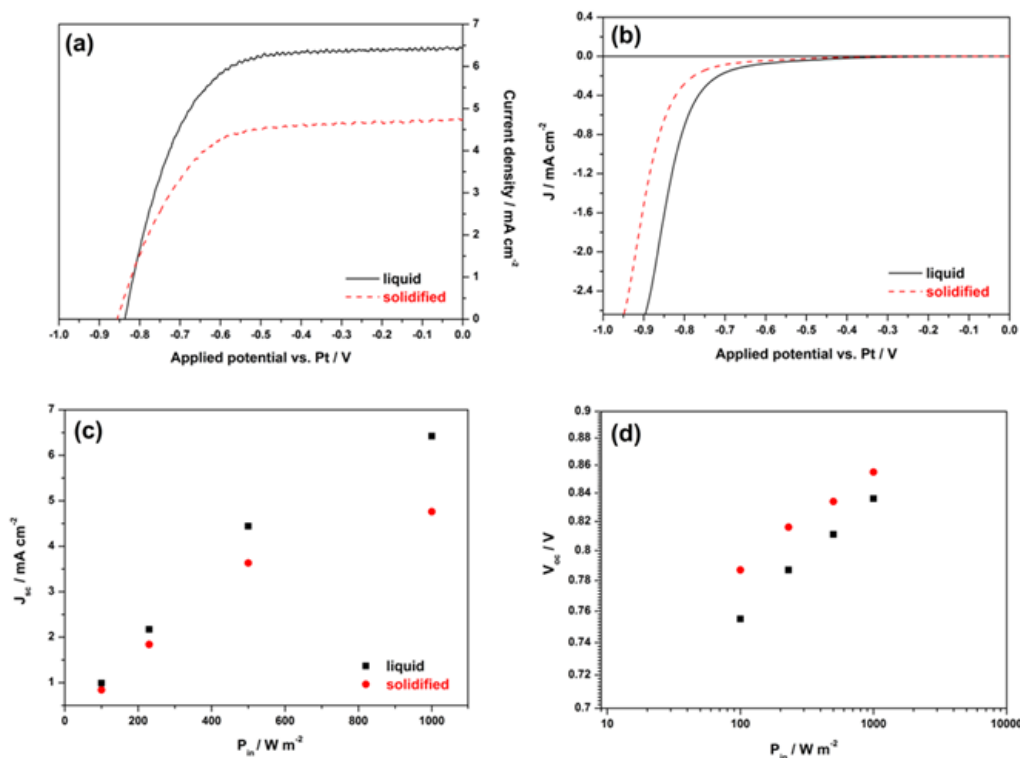
Ένα άλλο σημαντικό ζήτημα είναι η εξάρτηση της αντίστασης μεταφοράς φορτίου στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη ( $R_{ct}$ ) από την στερεοποίηση. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονίσουμε ότι πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα EIS (που δεν παρουσιάζονται) υπό διαφορετικά ανοδικά δυναμικά (και τα συγκρίναμε με τους πρότυπους MPN ηλεκτρολύτες που περιέχουν το οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) για να επιβεβαιωθεί ότι το πρώτο ημικύκλιο έχει αποδοθεί σωστά στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη σύμφωνα με τους J. D. Roy-Mayhew *et al.*[22]. Είναι σαφές ότι δεν σημειώθηκε καμία μεταβολή της διεπιφάνειας Pt/ηλεκτρολύτη με την αλλαγή του ηλεκτρολύτη. Αξίζει να αναφερθεί ότι η  $R_{ct}$  για τον στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη είναι ακόμα χαμηλότερη (6.17  $\Omega$ ) από αυτή που παρατηρήθηκε για τον υγρό ηλεκτρολύτη (6.9  $\Omega$ ), υπονοώντας τέλεια διαβροχή της καθόδου από τον στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη. Σε κάθε περίπτωση, η απόδοση της ηλιακής κυψελίδας (και ιδιαίτερα ο παράγοντας πλήρωσης) δεν πρέπει να επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την  $R_{ct}$  στη διεπιφάνεια Pt/ηλεκτρολύτη ακόμα και αν πρόσφατες εργασίες έχουν αποδείξει ότι κάθοδοι με βάση το γραφένιο και το πολυθειοφαίνιο δουλεύουν καλύτερα με μεσολαβητή το οξειδοαναγωγικό  $\text{Co(II/III)}$  από ότι με Pt[9]. Είναι πολύ σημαντικό να σημειωθεί ότι όταν χρησιμοποιήσαμε κάθοδο γραφενίου (που προετοιμάστηκε από την ομάδα του καθ. L. Kavan [9b] αντί για Pt, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές, σε απόλυτη συμφωνία με την εργασία των J. D. Roy-Mayhew *et al.*[19].

#### 7.4 Απόδοση των ηλιακών κυψελίδων

Στη συνέχεια οι δυο ηλεκτρολύτες ενσωματώθηκαν στις ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες και συγκρίθηκε η απόδοση των φωτοβολταϊκών κυψελίδων. Μία σειρά από 5-6 κυψελίδες από κάθε ηλεκτρολύτη ελέγχθηκε με μία μικρή απόκλιση στην επιτευχθείσα απόδοση (στη συνέχεια παρουσιάζονται οι καλύτερες κυψελίδες). Αρχικά, έγινε μελέτη των κυψελίδων με προσομοιωμένο ηλιακό φως 1sun. Οι καμπύλες J-V



απεικονίζονται στο Σχ.2α, ενώ ο Πίνακας 2 συγκεντρώνει την απόδοση της κυψελίδας και τις σχετικές παραμέτρους, όπως αυτές προέκυψαν από τις καμπύλες J-V. Ο υγρός ηλεκτρολύτης πέτυχε συνολική απόδοση μετατροπής ισχύος ( $\eta$ ) της τάξης του 3.52%, ενώ ο στερεοποιημένος ηλεκτρολύτης παρουσιάζει χαμηλότερη απόδοση  $\eta$  της τάξης του 2.58%. Και οι δυο παρουσίασαν αυξημένη τάση ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) της τάξης του 0.84-0.86V λόγω της ενσωμάτωσης του οξειδοαναγωγικού ζεύγους  $Co^{2+}/Co^{3+}$  [23]. Οι επιτευχθείσες αποδόσεις είναι σημαντικά χαμηλότερες σε σύγκριση με άλλες της βιβλιογραφίας, κυρίως επειδή χρησιμοποιήθηκαν αρκετά λεπτά φωτοηλεκτρόδια  $TiO_2$  [5]. Στην πραγματικότητα, οι συγκεκριμένες DSCs έφτασαν το 80% της απόδοσης των κυψελίδων των J. D. Roy-Mayhew *et al.*[19], χρησιμοποιώντας έναν παρόμοιο ηλεκτρολύτη διαλυμένο στο πολύ περισσότερο πτητικό ακετονιτρίλιο και με τη χρήση πολύ παχύτερων (18 $\mu m$ ) σύνθετων υμενίων τιτανίας. Επιπρόσθετα, παρά την αδυναμία της σχετικά χαμηλής απόδοσης των DSCs, τα λεπτά υμένια  $TiO_2$  ταιριάζουν ιδανικά στη διερεύνηση της επιρροής του ηλεκτρολύτη στις ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες, καθώς διευκολύνουν τη διείσδυση του ηλεκτρολύτη στους πόρους της τιτανίας και επιπλέον απλοποιούν τις ηλεκτρικές μετρήσεις που είναι αρκετά περίπλοκες[24].



**Σχήμα 2.** (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) των DSCs με βάση τον υγρό και τον στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη υπό προσομοίωση φωτισμού 1 sun AM 1.5G, (β) Διαγράμματα J-V του ίδιου συστήματος στο σκοτάδι, (γ) το φωτορεύμα ( $J_{sc}$ ) συναρτήσει της πυκνότητας ισχύος του φωτός ( $P_{in}$ ) και (δ) ίδιο διάγραμμα για την  $V_{oc}$  συναρτήσει της  $P_{in}$  σε ημιλογαριθμική κλίμακα.

Τα αντίστοιχα διαγράμματα J-V υπό συνθήκες σκότους (Σχ.2β) αποδεικνύουν ότι οι δυο ηλεκτρολύτες έχουν παρόμοια καθοδικά ρεύματα της τάξης του 0.4V vs Pt, ενώ η τάξη μεγέθους του ρεύματος σκότους είναι παρόμοια. Οι κύριες διαφορές προκύπτουν από τη σημαντική μετατόπιση του ρεύματος σκότους προς αρνητικά δυναμικά (-57mV) για τον στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη σε σύγκριση με τον υγρό, γεγονός που μπορεί να εξηγήσει τις διαφορές που παρατηρήθηκαν στην τάση ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$  (ο στερεοποιημένος ηλεκτρολύτης παρουσιάζει 19mV υψηλότερο  $V_{oc}$  από ότι ο υγρός). Αυτή η μετατόπιση μπορεί να οφείλεται στην μειωμένη επανασύνδεση των φωτοεγχυόμενων ηλεκτρονίων με το  $Co^{3+}$  ή λόγω της αρνητικής μετατόπισης του ενεργειακού επιπέδου της ζώνης αγωγιμότητας της τιτανίας (αυτές ο παράμετροι θα μελετηθούν αποκλειστικά στην ενότητα 4).

Η χαμηλότερη απόδοση των DSCs με στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη οφείλεται κυρίως στην απώλεια 25% του φωτορεύματος που επετεύχθη με τον υγρό ηλεκτρολύτη. Αυτή η απώλεια μπορεί να αποδοθεί στην περιορισμένη διάχυση των ιόντων στο «στερεό» (εμπλουτισμένο με νανοσωματίδια πυριτίας) περιβάλλον (σε συμφωνία με τη χαμηλότερη αγωγιμότητα και διάχυση που είχε διαπιστωθεί νωρίτερα για τον στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη). Ωστόσο, ένα ερώτημα που τίθεται είναι αν ο στερεός χαρακτήρας αυτού του ηλεκτρολύτη αποτρέπει τη διάχυση ιόντων και περιορίζει τη μεταφορά μάζας μόνο υπό ισχυρό φωτισμό[25]. Για να μελετήσουμε αυτά τα φαινόμενα, ελήφθησαν διαγράμματα J-V υπό διαφορετικά επίπεδα φωτισμού και τα αποτελέσματα επίσης παρατίθενται στον Πίνακα 2. Τότε ανακαλύψαμε ότι με τη μείωση της έντασης του φωτισμού, ο στερεοποιημένος ηλεκτρολύτης μπορούσε να στηρίξει το 85% του φωτορεύματος του υγρού ηλεκτρολύτη, υποδηλώνοντας ότι θα μπορούσε να δουλέψει αποδοτικά υπό συνθήκες χαμηλότερου φωτισμού, μεταφέροντας πιο εύκολα τα φορτία ανάμεσα στους δυο ηλεκτρολύτες.

**Πίνακας 2.** Ηλεκτρικές παράμετροι όπως προέκυψαν από τα διαγράμματα J-V σε DSCs με βάση τον υγρό και τον στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη, υπό διαφορετικές συνθήκες φωτισμού.

<b>Electrolyte</b>	Illumination intensity	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
Liquid	1 sun	6.42	- 836	0.66	3.52
	0.5 sun	4.44	- 811	0.64	4.60
	0.23 sun	2.17	- 787	0.65	4.79
	0.1 sun	0.99	- 755	0.62	4.65
Solidified	1 sun	4.76	- 855	0.63	2.58
	0.5 sun	3.63	- 834	0.59	3.58
	0.23 sun	1.84	- 817	0.62	4.03
	0.1 sun	0.84	- 787	0.62	4.07

Το ρεύμα βραχυκύκλωσης ( $J_{sc}$ ) και για τις δυο κυψελίδες συναρτήσεως της πυκνότητας ισχύος του προσπίπτοντος φωτός ( $P_{in}$ ) παρατίθεται στο Σχ.2γ για να επισημανθεί η μεγάλη απόκλιση των δυο ηλεκτρολυτών από τη γραμμικότητα για τιμές πάνω από 0.5 sun (γραμμικότητα παρουσιάζεται συνήθως για ηλεκτρολύτες με βάση το οξειδοαναγωγικό  $I^-/I_3^-$  μεσολαβητή με επαρκή περιεκτικότητα τόσο σε ιόντα  $I^-$  όσο και σε ιόντα  $I_3^-$  [26]) ενώ η γραμμικότητα διατηρήθηκε σε μεγάλο βαθμό και για τα δυο μας συστήματα μέχρι τους 0.5 sun. Το σχήμα αυτό υποδηλώνει ότι θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα φωτοηλεκτρόδιο με δομή με μεγάλους πόρους [7] (αυξημένο πορώδες συνοδεύεται από μεγαλύτερο όγκο πόρων) για να επιτευχθούν υψηλές τιμές φωτορεύματος με ηλεκτρολύτες MPN κοβαλτίου υπό φωτισμό 1 sun. Η δυνατότητα του στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη να επιτυγχάνει υψηλότερα φωτορεύματα υπό συνθήκες χαμηλού φωτισμού αντανακλάται απευθείας στη τιμή της συνολικής απόδοσης μετατροπής ηλιακής ενέργειας, η οποία υπό 0.23 sun (AM 1.5G, 230Wm<sup>-2</sup>) ξεπέρασε το 4%. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ σημαντικό αν λάβουμε υπόψη ότι είναι η πρώτη φορά στη βιβλιογραφία που αναφέρεται στερεοποιημένος ηλεκτρολύτης με βάση το ζεύγος Co(II/III).

Τέλος, τα ημιλογαριθμικά γραφήματα της τάσης ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$  συναρτήσεως της έντασης φωτισμού (Σχ.2δ) επιβεβαίωσαν το γεγονός ότι και για τις δυο κυψελίδες η φωτοτάση εξαρτάται γραμμικά από το λογάριθμο της έντασης φωτισμού και οι παράγοντες ιδανικής διόδου ( $m$ ) εκτιμήθηκαν περίπου 1.15 και 1.37 για τον υγρό και στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι σε απόλυτη συμφωνία με τους παράγοντες  $m$  που εκτιμήθηκαν για το οξειδοαναγωγικό ζεύγος ιωδίου/τριωδίου [27]. Η προέλευση αυτής της απόκλισης από την ιδανική κατάσταση

συχνά αποδίδεται στην επανασύνδεση των φορέων φορτίου ( $e^-$ ) μέσω επιφανειακών καταστάσεων στην τιτανία [28].

## 7.5 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των ηλιακών κυψελίδων

Για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς (δυναμικά επανασύνδεσης, μετατοπίσεις των στάθμεων της ζώνης αγωγιμότητας, πτώσεις τάσης λόγω ωμικών αντιστάσεων ή απώλειες στις διεπιφάνειες κτλ) διαφόρων ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων και τη συσχέτισή τους με τη σύσταση των ηλεκτρολυτών, εφαρμόσαμε την τεχνική EIS [29] (Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης). Τα φάσματα EIS καταγράφηκαν υπό συνθήκες σκότους (καθώς οι μετρήσεις EIS είναι χρονοβόρες, οι κυψελίδες δεν φωτίζονται κατά τη διάρκεια του πειράματος προκειμένου να διατηρηθεί η σταθερότητα στη λειτουργία της κυψελίδας σε όλη τη διάρκεια της μέτρησης) για ένα μεγάλο εύρος δυναμικού από 0 έως  $-0.9V$  vs Pt. Ωστόσο, η κλασική συμπεριφορά που είχε παρατηρηθεί νωρίτερα για τις κυψελίδες με βάση το πρότυπο ηλεκτρόδιο ιωδίου που εμφάνιζαν τρία ευδιάκριτα ημικύκλια [30], παρατηρήθηκε μόνο για ένα περιορισμένο εύρος δυναμικών κοντά στο  $V_{oc}$ . Παρά το γεγονός ότι αυτά τα φάσματα καθιστούσαν τη διαδικασία προσομοίωσης αρκετά δύσκολη [24], πραγματοποιήθηκε ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων EIS. Το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση των φασμάτων ήταν ίδιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε για τις συμμετρικές κυψελίδες και απλά προστέθηκε σε σειρά ένα επιπλέον κύκλωμα RC, το οποίο εμφανίζεται σε ενδιάμεσες συχνότητες που αντιπροσωπεύουν τη διεπιφάνεια τιτανίας/ηλεκτρολύτη. Εδώ, επικεντρωθήκαμε στην εμπέδηση της διάχυσης καθώς και στην αντίσταση επανασύνδεσης φορτίου στη διεπιφάνεια τιτανίας/ηλεκτρολύτη ( $R_{rec}$ ) και τη χημική χωρητικότητα ( $C_{\mu}$ ) που αντιστοιχεί στην αλλαγή της πυκνότητας ηλεκτρονίων συναρτήσει του επιπέδου Fermi [31].

Πρώτα, υπολογίστηκαν οι συντελεστές διάχυσης του  $Co^{3+}$  από την εμπέδηση διάχυσης όπως περιγράφηκε νωρίτερα (βλέπε ενότητα 2). Προσδιορίστηκαν τιμές της τάξης του  $1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  και  $0.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  για τον υγρό και στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές είναι ελαφρώς χαμηλότερες από αυτές που προέκυψαν από τις μετρήσεις πόλωσης σε λεπτές συμμετρικές κυψελίδες (Πίνακας 1). Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι ο στερεοποιημένος ηλεκτρολύτης έχασε 20% του αρχικού συντελεστή διάχυσης (ο υγρός ηλεκτρολύτης έχασε μόνο 5% του αρχικού  $D_{Co^{3+}}$ ), προφανώς επειδή η διάχυση των σωματιδίων κοβαλτίου είναι πιο αργή στους πόρους των υμενίων τιτανίας από ότι στον όγκο του ηλεκτρολύτη. Αυτά τα ευρήματα

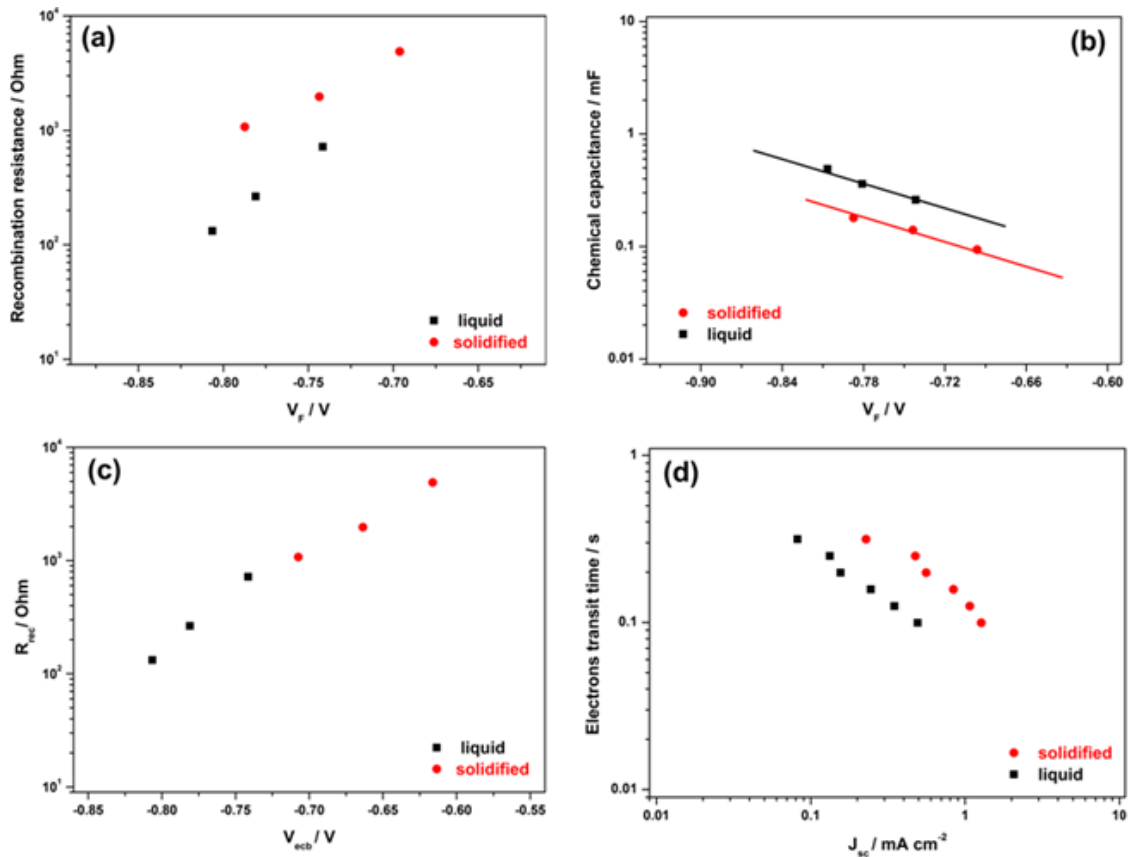
στηρίζονται από τη βιβλιογραφία[24] και συσχετίζονται καλά με το 25% απώλειας του φωτορεύματος στην περίπτωση του στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη.

Στη συνέχεια, προσδιορίστηκε η αντίσταση επανασύνδεσης από τη διαδικασία προσομοίωσης και σχεδιάστηκε συναρτήση της πραγματικής πτώσης τάσης στο φωτοηλεκτρόδιο ( $V_F$ ). Η  $V_F$  προσδιορίζεται ως  $V_F = V_{\text{applied}} - V_{\text{series}}$ , όπου  $V_F$  η διορθωμένη τάση,  $V_{\text{applied}}$  η τάση που εφαρμόζεται κατά τη διάρκεια της μέτρησης και  $V_{\text{series}}$  η πτώση τάσης στη συνολική εν σειρά αντίσταση  $R_{\text{series}}$  ( $R_{\text{series}}$  είναι το άθροισμα των  $R_s$ ,  $R_{ct}$  και της αντίστασης διάχυσης του ηλεκτρολύτη)[20]. Εδώ θα πρέπει να σημειώσουμε ότι η ολική τιμή της  $R_{\text{series}}$  είναι μεγαλύτερη για τις DSCs με υγρό ηλεκτρολύτη, σε απόλυτη συμφωνία με τους ελαφρώς μειωμένους παράγοντες πλήρωσης (FF) που παρατηρήθηκαν για αυτές (Πίνακας 2). Η  $R_{ct}$  παρουσίασε εκθετική συμπεριφορά με τη  $V_F$  στο εύρος δυναμικών που μελετήθηκε (Σχ.3α) ακολουθώντας τη σχέση[29]  $R_{\text{rec}} = [kT/q\beta j_0] e^{-[q\beta V_F/kT]}$ , όπου  $kT/q$  η θερμική τάση,  $\beta$  η σταθερά που προσδιορίστηκε από το μοντέλο επανασύνδεσης[32] και  $j_0$  το ρεύμα σκότους της διόδου[29]. Ένας απλός έλεγχος του Σχ.3α υποδεικνύει ότι η επανασύνδεση είναι μειωμένη στην περίπτωση του στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη (σε σύγκριση με αυτή του υγρού ηλεκτρολύτη). Ωστόσο, μία σωστή σύγκριση των ρυθμών επανασύνδεσης ανάμεσα στις δυο διαφορετικές DSCs μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο αν ο ρυθμός επανασύνδεσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων και αυτών που είναι εντοπισμένα σε παγίδες είναι ίδιος και για τα δυο δείγματα[27].

Για να επιτευχθεί το παραπάνω κριτήριο, εκτιμήθηκε η χημική χωρητικότητα από τη διαδικασία προσομοίωσης και σχεδιάστηκε συναρτήση της  $V_F$  (Σχ.3β). Οι τιμές χωρητικότητας παρουσιάζουν επίσης μια εκθετική συμπεριφορά επιβεβαιώνοντας την εκθετική κατανομή της ενέργειας παγίδων κάτω από τη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας[33]. Αν υποθέσουμε ότι οι δυο ηλιακές κυψελίδες έχουν παρόμοιες κατανομές παγίδων (εφόσον και οι δυο χρησιμοποιούν ίδια ενεργά ηλεκτρόδια  $\text{TiO}_2$ ) η παρατηρούμενη μετατόπιση των 80mV, όπως προέκυψε από τις γραφικές παραστάσεις του Σχ.3β, αποδίδεται στην αρνητική μετατόπιση της στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας ( $E_c$ )[34]. Αυτή η μετατόπιση που παρατηρείται για τον στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη μπορεί να δικαιολογηθεί από την παρουσία των νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου, των οποίων η επιφάνεια καλύπτεται από ομάδες  $-\text{OH}$  που μπορεί να αλληλεπιδρούν (κατά τη διαβροχή του ηλεκτρολύτη) με το φωτοηλεκτρόδιο τιτανίας, οδηγώντας στην αρνητική φόρτισή του (έχει βρεθεί ότι τα νανοσωματίδια πυριτίας παρουσιάζουν ελαφρώς αρνητικό δυναμικό επιφάνειας σε χαμηλές τιμές pH)[35]. Μία μετατόπιση της στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας ανάμεσα σε υγρούς ηλεκτρολύτες και ηλεκτρολύτες σε μορφή γέλης επίσης έχει παρατηρηθεί ήδη από άλλες ομάδες[36].

Αυτή η μικρή μετατόπιση της  $E_c$  μπορεί επίσης να επηρεάζει την έγχυση ηλεκτρονίων από τη διεγερμένη χρωστική στον ημιαγωγό, μειώνοντας τις κινητήριες δυνάμεις[37] και επομένως να οδηγεί στη μείωση της  $J_{sc}$ . Αυτή η μικρή μείωση της έγχυσης θα μπορούσε να οδηγήσει σε μία επιπλέον μείωση κατά 5% του φωτορεύματος από την ηλιακή κυψελίδα με βάση τον στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη σε σύγκριση με τον κατά 20% χαμηλότερο συντελεστή διάχυσης.

Παίρνοντας ως αναφορά την ενέργεια της ζώνης αγωγιμότητας για τις DSCs με βάση τον στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη και μετατοπίζοντας την καμπύλη ( $R_{rec}-V_F$ ) της κυψελίδας με υγρό ηλεκτρολύτη κατά 80mV κατά τις αρνητικές τιμές, μπορούμε να σχεδιάσουμε ξανά την  $R_{rec}$  συναρτήσει της  $V_{ecb}$  (Σχ.3γ), που είναι η τάση στη θέση ισοδύναμης ζώνης[29]. Με αυτόν τον τρόπο είμαστε σε θέση να συγκρίνουμε άμεσα τις αντιστάσεις επανασύνδεσης των κυψελίδων με υγρό και στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη, ανεξάρτητα από τις μετατοπίσεις των σταθμών των ζωνών αγωγιμότητας. Έτσι έγινε εμφανές ότι οι ρυθμοί επανασύνδεσης είναι ίδιοι και για τις δυο κυψελίδες. Μπορέσαμε επίσης να συμπεράνουμε ότι η μικρή αύξηση της  $V_{oc}$  χρησιμοποιώντας στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη οφείλεται κυρίως στη μετατόπιση του  $E_c$  και όχι στις διαφορές κατά την επανασύνδεση. Η παρατηρούμενη διαφορά ανάμεσα στην μετατόπιση της  $E_c$  (80mV) και την αύξηση της  $V_{oc}$  (19 mV) μπορεί να οφείλεται στην ανάρτηση (pinning) του επιπέδου Fermi στην περίπτωση των κυψελίδων με στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη, που προκύπτει από την αυξημένη επανασύνδεση μέσω επιφανειακών καταστάσεων, η οποία επίσης ενισχύεται από τον αυξημένο παράγοντα ιδανικότητας  $m$  στην περίπτωση του στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα.



**Σχήμα 3.** (α) Η αντίσταση επανασύνδεσης ( $R_{rec}$ ) συναρτήσει του πραγματικού δυναμικού στο φωτοηλεκτρόδιο ( $V_F$ ), (β) η χημική χωρητικότητα ( $C_{\mu}$ ) του φωτοηλεκτροδίου συναρτήσει της  $V_F$ , (γ) η  $R_{rec}$  συναρτήσει της τάσης στη θέση ισοδύναμης ζώνης  $V_{ecb}$  και (δ) οι χρόνοι μεταφοράς ηλεκτρονίων όπως προσδιορίστηκαν από τις IMPS vs  $J_{sc}$ , για τις DSCs με ενσωματωμένους υγρούς και στερεοποιημένους ηλεκτρολύτες.

Διεξήχθησαν πειράματα IMPS (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy) για να προσδιοριστούν οι χρόνοι μεταφοράς ηλεκτρονίων ( $\tau_{tr}$ ) σε διαφορετικές τιμές  $J_{sc}$  για τους διάφορους ηλεκτρολύτες (Σχ.3δ). Έτσι βρέθηκε ότι οι χρόνοι μεταφοράς που χρειάζονται τα ηλεκτρόνια για να φτάσουν στην πίσω επαφή (κάθοδος) είναι κάπως αυξημένοι στην περίπτωση του στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη, δικαιολογώντας εν μέρει το χαμηλότερο  $J_{sc}$  για την αντίστοιχη κυψελίδα (παρά τις χαμηλότερες τιμές διάχυσης και αγωγιμότητας). Ωστόσο, δεν υπάρχει λόγος να είναι διαφορετική η μεταφορά ηλεκτρονίων για τους δυο ηλεκτρολύτες, για το λόγο αυτό θεωρούμε ότι η μεταφορά φορτίου θα είναι ίδια υπό το ίδιο επίπεδο Fermi.

Παρόλο που υπάρχει μία μικρή μείωση της απόδοσης της ηλιακής κυψελίδας με τη χρήση στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη (αν και είναι πολύ κοντά στην απόδοση μετατροπής ενέργειας για τις ηλιακές κυψελίδες που περιέχουν τους αντίστοιχους

υγρούς ηλεκτρολύτες), θεωρούμε ότι υπάρχει σημαντική πρόοδος στο πεδίο. Στην πραγματικότητα, για πρακτικές εφαρμογές είναι απαραίτητο να αντικατασταθούν οι υγροί ηλεκτρολύτες από στερεά υλικά με σκοπό να βελτιωθεί ο χρόνος ζωής των DSCs και η σταθερότητά τους. Η κύρια καινοτομία σε αυτή την εργασία είναι ότι για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία διεξήχθη τέτοια στερεοποίηση σε ηλεκτρολύτες χρησιμοποιώντας το οξειδοαναγωγικό ζεύγος ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ), το οποίο είναι επίσης συμβατό με οργανικές χρωστικές. Μία τέτοια προσέγγιση αποφεύγει σοβαρά προβλήματα διάβρωσης και απώλειες από αυξημένη απορρόφηση φωτός που αντιμετωπίζονται με το κλασικό οξειδοαναγωγικό ζεύγος ιωδίου/τριωδίου και ανοίγει νέους ορίζοντες για την ανάπτυξη των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων υψηλής απόδοσης στερεάς κατάστασης. Επιπλέον, είμαστε βέβαιοι ότι τέτοιου είδους νέοι ηλεκτρολύτες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε περιπτώσεις όπου υγροί ηλεκτρολύτες «ξεπλένουν» μικρά νανοσωματίδια τα οποία αποτίθενται στην επιφάνεια της τιτανίας. Για παράδειγμα οι κβαντικές τελείες PbS και CbS (ή PbS–PbSe πυρήνα-φλοιού και CdS–CdSe) φαίνεται να είναι ασταθείς σε ένα υγρό περιβάλλον (αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η έρευνα έχει πρόσφατα επικεντρωθεί σε ηλιακές κυψελίδες κβαντικών τελειών τύπου στερεάς κατάστασης ή Schottky)[38]. Στο ίδιο πλαίσιο, ο νέος στερεοποιημένοι ηλεκτρολύτες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε ηλιακές κυψελίδες υψηλής απόδοσης με νανοσωματίδια περοβσκιτών (αναφέρθηκε πολύ πρόσφατα στη βιβλιογραφία)[39], οι οποίοι μειονεκτούν στο θέμα της σταθερότητας όταν χρησιμοποιείται υγρός ηλεκτρολύτης.

## 7.6 Συμπεράσματα Κεφαλαίου

Για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία παρασκευάστηκε ημι-στερεός οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης βασισμένος στο νέο μεσολαβητή φορτίου  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  με στερεοποίηση του αντίστοιχου υγρού ηλεκτρολύτη χρησιμοποιώντας άμορφα νανοσωματίδια πυριτίας. Η ενσωμάτωση του στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες είχε ως αποτέλεσμα απόδοση μετατροπής ηλιακής ενέργειας της τάξης του 2.6% (διατηρώντας το 73% αυτής που επιτυγχάνεται με υγρό ηλεκτρολύτη). Η απόδοση αυξήθηκε περαιτέρω μέχρι το 4% (επιτυγχάνοντας το 84% της απόδοσης που είχε επιτευχθεί στις DSCs με βάση τον ηλεκτρολύτη αναφοράς), επιλέγοντας συνθήκες φωτισμού όπου διατηρείται η γραμμικότητα του φωτορεύματος με την πυκνότητα ισχύος του φωτός. Οι σχετικά χαμηλότερες αποδόσεις των ημι-στερεών DSCs οφείλονται στο μειωμένο  $J_{sc}$  και τον ελαφρώς χαμηλότερο παράγοντα πλήρωσης. Η μείωση του φωτορεύματος αποδόθηκε στις μειωμένες τιμές αγωγιμότητας και



διάχυσης των κατιόντων  $\text{Co}^{3+}$ , ειδικά όταν αυτά τα οξειδοαναγωγικά ενεργά σωματίδια πρέπει να διαχυθούν μέσα από τους πόρους του φωτοηλεκτροδίου  $\text{TiO}_2$ . Ο χαμηλότερος παράγοντας πλήρωσης αποδόθηκε στις αυξημένες τιμές  $R_{\text{series}}$  κυρίως λόγω της αύξησης της εμπέδησης διάχυσης. Αντιθέτως οι κυψελίδες με στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη παρουσίασαν αυξημένο  $V_{\text{oc}}$ , επιτυγχάνοντας τιμές της τάξης του 0.86V, εξαιτίας της αρνητικής μετατόπισης της στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας της τιτανίας. Αυτή η μετατόπιση μπορεί να προέρχεται από την αλληλεπίδραση του φωτοηλεκτροδίου με τα ελαφρώς αρνητικά φορτισμένα νανοσωματίδια πυριτίας.

Εκτεταμένη έρευνα είναι τώρα σε εξέλιξη για τη διερεύνηση και βελτιστοποίηση της σταθερότητας αυτών των νέων σύνθετων υλικών, λαμβάνοντας υπόψη ότι η τρέχουσα βιβλιογραφία είναι πολύ φτωχή σε δεδομένα που αφορούν τη σταθερότητα των DSCs με  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ , ακόμα και με αμιγώς υγρούς ηλεκτρολύτες. Εντελώς νέοι και επαναστατικοί ορίζοντες είναι πλέον ανοιχτοί για αυτά τα νέα οξειδοαναγωγικά ζεύγη ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ) λόγω του γεγονότος ότι για πρώτη φορά μετά από πολλά χρόνια, οι επιστήμονες που εμπλέκονται στο συγκεκριμένο τομέα είναι πεπεισμένοι ότι το ιώδιο/τριώδιο δεν είναι ανίκητο ως οξειδοαναγωγικός μεσολαβητής.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, 353, 737.
- [2]. C. Y. Chen, M. Wang, J. Y. Li, N. Pootrakulcote, L. Alibabaei, C. Ngoc-le, J. D. Decoppet, J. H. Tsai, C. Grätzel, C. G. Wu, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *ACS Nano*, 2009, 3, 3103.
- [3]. G. Boschloo and A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 1819.
- [4]. (a) T. Hamann and J. W. Ondersma, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 370; (b) H. Tian and L. Sun, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 10592.
- [5]. S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo and A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 16714.
- [6]. (a) J. Liu, J. Zhang, M. Xu, D. Zhou, X. Jing and P. Wang, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 3021; (b) M. Zhang, J. Liu, Y. Wang, D. Zhou and P. Wang, *Chem. Sci.*, 2011, 2, 1401; (c) D. Zhou, Q. Yu, N. Cai, Y. Bai, Y. Wang and P. Wang, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 2030; (d) M. Xu, D. Zhou, N. Cai, J. Liu, R. Li and P. Wang, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 4735; (e) H. N. Tsao, C. Yi, T. Moehl, J.-H. Yum, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *ChemSusChem*, 2011, 4, 591.
- [7]. H.-S. Kim, S.-B. Ko, I.-H. Jang and N.-G. Park, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 12637.
- [8]. S. M. Feldt, G. Wang, G. Boschloo and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 43, 21500.

- [9]. (a) L. Kavan, J.-H. Yum and M. Grätzel, *Nano Lett.*, 2011, 11, 5501; (b) L. Kavan, J.-H. Yum, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *ACS Nano*, 2011, 5, 9171; (c) H. N. Tsao, J. Burschka, C. Yi, F. Kessler, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 4921.
- [10]. J.-H. Yum, E. Baranoff, F. Kessler, T. Moehl, S. Ahmad, T. Bessho, A. Marchioro, E. Ghadiri, J.-E. Moser, C. Yi, Md. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Nat. Commun.*, 2012, 3, 631.
- [11]. A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Science*, 2011, 334, 629.
- [12]. (a) T. Stergiopoulos, I. M. Arabatzis, G. Katsaros and P. Falaras, *Nano Lett.*, 2002, 2, 1259; (b) A. G. Kontos, M. Fardis, M. Prodromidis, T. Stergiopoulos, E. Chatzivasiloglou, G. Papavasiliou and P. Falaras, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, 767; (c) P. Falaras, T. Stergiopoulos and D. S. Tsoukleris, *Small*, 2008, 4, 770; (d) T. Stergiopoulos, R. Hahn, P. Schmuki and P. Falaras, *Adv. Energy Mater.*, 2011, 1, 569.
- [13]. (a) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 1166; (b) Y. Fang, J. Zhang, X. Zhou, Y. Lin and S. Fang, *Electrochem. Commun.*, 2012, 16, 10.
- [14]. S. K. Das and A. J. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 6699.
- [15]. E. Olsen, G. Hagen and S. E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2000, 63, 267.
- [16]. S. A. Agnihotry, S. Ahmad, D. Gupta and S. Ahmad, *Electrochim. Acta*, 2004, 49, 2343.
- [17]. A. Hauch and A. Georg, *Electrochim. Acta*, 2001, 46, 3457.
- [18]. M. Zistler, P. Wachter, P. Wasserscheid, D. Gerhard, A. Hinsch, R. Sastrawan and H. J. Gores, *Electrochim. Acta*, 2006, 52, 161.
- [19]. J. D. Roy-Mayhew, G. Boschloo, A. Hagfeldt and I. A. Aksay, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4, 2794.
- [20]. F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 6550.
- [21]. S.-J. Seo, S.-H. Yun, J.-J. Woo, D.-W. Park, M.-S. Kang, A. Hinsch and S.-H. Moon, *Electrochem. Commun.*, 2011, 13, 1391.
- [22]. J. D. Roy-Mayhew, D. Bozym, C. Punckt and I. A. Aksay, *ACS Nano*, 2010, 4, 6203.
- [23]. T. Stergiopoulos and P. Falaras, *Adv. Energy Mater.*, 2012, 2, 616.
- [24]. H. Wang, P. G. Nicholson, L. Peter, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 14300.

- [25]. M. Liberatore, A. Petrocco, F. Caprioli, C. La Mesa, F. Decker and C. A. Bignozzi, *Electrochim. Acta*, 2010, 55, 4025–4029.
- [26]. (a) A. Y. Anderson, P. R. F. Barnes, J. R. Durrant and B. C. O'Regan, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 2439; (b) Z. Yu, M. Gorlov, J. Nissfolk, G. Boschloo and L. Kloo, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 10612.
- [27]. E. Guillén, L. M. Peter and J. A. Anta, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 22622.
- [28]. A. B. Walker, L. M. Peter, K. Lobato and P. J. Cameron, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 25504.
- [29]. F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Seró and J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 9083.
- [30]. Q. Wang, S. Ito, M. Grätzel, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, J. Bisquert, T. Bessho and H. Imai, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 19406.
- [31]. S. R. Raga, E. M. Barea and F. Fabregat-Santiago, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 1629.
- [32]. J. Bisquert and I. Mora-Seró, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1, 450.
- [33]. J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5, 5360.
- [34]. V. Pedro-González, X. Xu, I. Mora-Seró and J. Bisquert, *ACS Nano*, 2010, 4, 5783.
- [35]. N. Atchison, W. Fan, D. D. Brewer, M. A. Arunagirinathan, B. J. Hering, S. Kumar, K. K. Papas, E. Kokkoli and M. Tsapatsis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, 50, 1617.
- [36]. (a) C.-L. Chen, H. Teng and Y.-L. Lee, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 628; (b) N. A. Lewcenko, M. J. Byrnes, T. Daeneke, M. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel and L. Spiccia, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 3694.
- [37]. A. Listorti, B. O'Regan and J. R. Durrant, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 3381.
- [38]. L. Etgar, W. Zhang, S. Gabriel, S. G. Hickey, Md. K. Nazeeruddin, A. Eychmüller, B. Liu and M. Grätzel, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 2202.
- [39]. H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel and N.-G. Park, *Sci. Rep.*, 2012, 2, 591.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup>

### Αντίθετα ηλεκτρόδια οξειδίου του γραφενίου ανηγμένου με βιταμίνη C για κυψελίδες με ηλεκτρολύτη κοβαλτίου

---

Προκειμένου να μειωθεί το κόστος και να αυξηθεί την απόδοση των DSSCs ( $\eta$ ), η έρευνα έχει επικεντρωθεί στη βελτιστοποίηση των DSSCs, μέσω της τροποποίησης της μορφολογία του υμενίου  $\text{TiO}_2$  της φωτοανόδου[1], της παραγωγής νέων χρωστικών[2] και οξειδοαναγωγικών μεσολαβητών[3], καθώς και με τη διερεύνηση νέων υλικών για χρήση ως ηλεκτρόδια καθόδου[4]. Ανάμεσα στα διάφορα υλικά που έχουν διερευνηθεί, η πλατίνα παραμένει η πιο διαδεδομένη επιλογή για χρήση ως αντίθετο ηλεκτρόδιο (CE), λόγω της εξαιρετικής ηλεκτρο-καταλυτικής δραστηριότητας της και της πολύ υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, οι οποίες είναι και οι δύο βασικές ιδιότητες για ένα πολύ αποδοτικό αντίθετο ηλεκτρόδιο, που οδηγεί σε DSSCs με αυξημένες τιμές παράγοντα πλήρωσης (FF) και, κατά συνέπεια, υψηλή απόδοση μετατροπής ισχύος.

Παρ' όλα αυτά, το υψηλό κόστος της πλατίνας, η έλλειψή της ως ευγενές μέταλλο καθώς επίσης και η χαμηλή χημική της αδράνεια έδωσαν μια ώθηση προς την κατάλληλη αντικατάσταση του ηλεκτροδίου της καθόδου από πλατίνα, χρησιμοποιώντας ως εναλλακτική λύση χαμηλού κόστους, ανθεκτικούς στη διάβρωση, διαπρεπείς καταλύτες και αγωγούς. Οι πιο πολλά υποσχόμενοι υποψήφιοι για αυτήν την αντικατάσταση είναι τα υλικά με βάση τον άνθρακα, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα[5], η αιθάλη[6], ο γραφίτης[7] και τα ανηγμένα οξείδια του γραφενίου, καθώς επίσης και το γραφένιο[8-12].

Μία από τις πιο ανεπτυγμένες μεθόδους για την παραγωγή υλικών με βάση το γραφένιο, με υψηλές αποδόσεις και χαμηλό κόστος, αποτελείται από την αρχική έντονη οξείδωση του γραφίτη σε οξείδιο του γραφίτη, που ακολουθείται από απόσχιση του οξειδίου του γραφίτη σε οξείδιο του γραφενίου (GO) το οποίο μπορεί ακολούθως να αναχθεί, καταλήγοντας στο ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGO).

Έχει παρατηρηθεί ότι η επιλογή της διαδικασίας αναγωγής επηρεάζει έντονα τις ιδιότητες των επακόλουθων υλικών r-GO[13-16]. Ειδικότερα, η χημική αναγωγή του GO φημίζεται ως μια από τις πιο αποτελεσματικές, οικονομικές και μεγάλης κλίμακας παραγωγής διεργασίες αυτού του υλικού[17]. Η υδραζίνη ή τα παράγωγα της υδραζίνης είναι τα πιο συνηθισμένα αναγωγικά μέσα, αλλά είναι εκρηκτικά και άκρως τοξικά και οδηγούν συνήθως σε υλικά που παρουσιάζουν χαμηλή διαλυτότητα και ισχυρή

συσσωμάτωση. Συνεπώς, η χρήση ήπιων και περιβαλλοντικά φιλικών αναγωγικών μέσων είναι αναγκαία και, προς αυτή την κατεύθυνση, έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετοί μικροοργανισμοί και βιομόρια ως υποκατάστατα, όπως η *Shewanella*[18], το *Escherichia coli* [19], η αλβουμίνη βόειου ορού[20], η γλυκόζη[21], τα αμινοξέα[22] και το L- ασκορβικό οξύ (κοινώς γνωστό ως βιταμίνη C)[23].

Στην κατεύθυνση αυτή, παρασκευάστηκε rGO από GO χρησιμοποιώντας το φιλικό προς το περιβάλλον αναγωγικό μέσο, τη βιταμίνη C. Το GO και το συνακόλουθο υλικό ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGOV) χαρακτηρίστηκαν πλήρως και οι δομικές, μορφολογικές και δονητικές ιδιότητές τους διερευνήθηκαν λεπτομερώς χρησιμοποιώντας XRD, SEM και φασματοσκοπία micro-Raman, αντίστοιχα. Τα ίδια υλικά εναποτέθηκαν με την τεχνική spin-coating σε διαφανή αγωγίμα υποστρώματα γυαλιού FTO και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν ως αντίθετα ηλεκτρόδια σε κυψελίδες ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών υγρής κατάστασης. Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες και η καταλυτική δράση των ηλεκτροδίων που παρασκευάστηκαν διερευνήθηκαν χρησιμοποιώντας μεθόδους βολταμετρίας και ηλεκτροχημικής εμπέδησης, ενώ αξιολογήθηκε η φωτοβολταϊκή απόδοση των ηλιακών κυψελίδων, μέσω βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης. Τα νέα ηλεκτρόδια αναδείχθηκαν ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση της πλατίνας (Pt), δεδομένου ότι οι κυψελίδες στις οποίες ενσωματώθηκαν παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές τόσο τάσης ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) όσο και ρεύματος βραχυκύκλωσης ( $J_{sc}$ ), τα οποία είναι τα καίρια χαρακτηριστικά που οδηγούν σε υψηλότερες τιμές απόδοσης μετατροπής ενέργειας. Επιπλέον, ο συνδυασμός των παρασκευασμένων, φιλικών προς το περιβάλλον, ανθρακούχων υλικών με τους πολλά υποσχόμενους ηλεκτρολύτες με βάση συμπλέγματα κοβαλτίου [24] και η χρήση τους σε DSSCs, έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη απόδοση μετατροπής ισχύος ξεπερνώντας τις αντίστοιχες DSSCs που χρησιμοποιούν τα αντίθετα ηλεκτρόδια αναφοράς από πλατίνα.

## **8.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ**

### **8.1.1 Υλικά**

Ο συνθετικός γραφίτης (99.9995%), το L- ασκορβικό οξύ (99% - βιταμίνη C) και το υδροχλωρικό οξύ (37%) αγοράστηκαν από τη Sigma-Aldrich. Το θειικό οξύ (96–98%) ελήφθησε από τη Riedel-de-Haën, το υπερμαγγανικό κάλιο (99%) από την Merck και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (30%) αγοράστηκε από τη Fluka. Η οργανική χρωστική D35 και το  $\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2/\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_3$  οξειδοαναγωγικό ζεύγος που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του ηλεκτρολύτη αγοράστηκαν από την Dyenamo AB (Σουηδία). Η πάστα  $\text{TiO}_2$  DSL18NR-T αγοράστηκε από την Dyesol UK και αραιώθηκε με διάλυμα

αιθυλικής κυτταρίνης/τερπινεόλης (6:4 w/w) πριν την απόθεση. Το  $TiCl_4$  αγοράστηκε από την εταιρία Fluka. Διαφανή αγωγίμα γυάλινα υποστρώματα (TEC8, 3.2 mm) αγοράστηκαν από την Sigma Aldrich με αντίσταση  $8\Omega / \square$ .

### **8.1.2 Σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου και του ανηγμένου με βιταμίνη C οξειδίου του γραφενίου**

Το GO συντέθηκε από συνθετικό γραφίτη (μέγεθος σωματιδίων  $\leq 20\mu m$ ), με μια τροποποιημένη μέθοδο Hummers [25] που περιγράφεται στην βιβλιογραφία [26,27]. Σε μία τυπική διαδικασία, 120ml πυκνού θεικού οξέος προστέθηκαν αργά σε μία φιάλη που περιείχε τόσο γραφίτη (2.5 g) όσο και  $NaNO_3$  (2.5g), και το μείγμα ψύχθηκε στους  $0^\circ C$ . Στη συνέχεια, 15g υπερμαγγανικού καλίου προστέθηκαν αργά στο μείγμα. Το εναιώρημα έμεινε για 2 ώρες υπό συνεχή ανάδευση στους  $35^\circ C$ . Μετά από αυτό, ψύχθηκε σε λουτρό πάγου και στη συνέχεια προστέθηκαν αργά 750ml  $H_2O_2$  (3%). Το οξειδωμένο υλικό καθαρίστηκε με ένα διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (10wt.%) και το εναιώρημα στη συνέχεια διηθήθηκε, πλύθηκε αρκετές φορές με αποσταγμένο νερό έως ότου επιτευχθεί η ουδετερότητα των υδάτων έκπλυσης, και ξηράνθηκε στους  $60^\circ C$  για 24 ώρες για να ληφθεί οξείδιο του γραφίτη. Το οξειδωμένο υλικό διασπάρθηκε σε νερό και επεξεργάστηκε με υπερήχους με ένα υπερηχητικό επεξεργαστή (UP400S, 24 kHz) για 1 ώρα. Τέλος, η προκύπτουσα διασπορά φυγοκεντρήθηκε για 30 λεπτά στις 3000 στροφές ανά λεπτό για να ληφθεί το εναιώρημα GO.

Το rGO παρασκευάστηκε με χημική αναγωγή χρησιμοποιώντας βιταμίνη C (δηλαδή, rGOV) ως αναγωγικό μέσο [28] και χρησιμοποιώντας μια υδατική διασπορά του GO, όπως περιγράφεται στη βιβλιογραφία [29]. Εν συντομία, το εναιώρημα GO ( $1\text{ g L}^{-1}$ ) με το αναγωγικό μέσο (2 mM) θερμάνθηκαν στους  $95^\circ C$  επί 3 ώρες υπό έντονη ανάδευση. Το pH της διασποράς GO ρυθμίστηκε στο 9-10 με διάλυμα αμμωνίας (25%) για την προώθηση της κολλοειδούς σταθερότητας των φύλλων GO μέσω ηλεκτροστατικής απόθεσης.

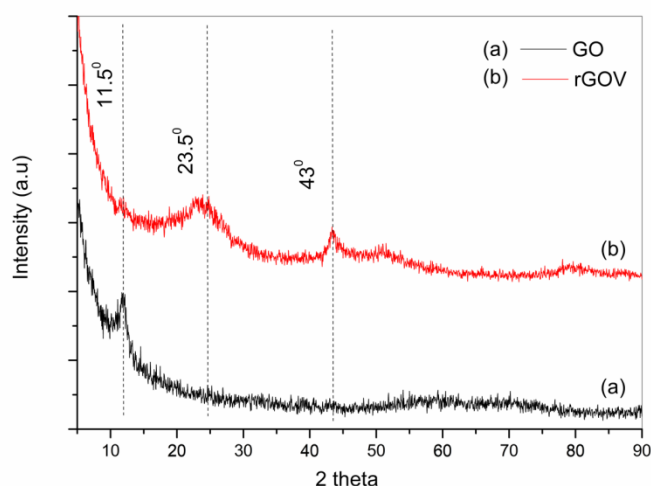
### **8.1.3 Ηλεκτρόδιο και παρασκευή ηλιακών κυψελίδων**

Τα φωτοηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα Υ3, ευαισθητοποιημένα με την χρωστική D35. Μία σταγόνα του οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη, που αποτελείται από 0.2M  $Co(bpy)_3(PF_6)_2$ , 0.075M  $Co(bpy)_3(PF_6)_3$ , 0.1M Bis-trifluoromethane-sulfonimide lithium salt (LiTFSI) και 0.5M 4-tert-butylpyridine (4-TBP, Sigma) σε ακετονιτρίλιο (ACN) τοποθετήθηκε στη ευαισθητοποιημένη φωτοάνοδο και στη συνέχεια συμπίεστηκε με την κάθοδο. Μια ταινία 50  $\mu m$  χρησιμοποιήθηκε ως διαχωριστικό και η ενεργός επιφάνεια των κυψελίδων ήταν  $0.25\text{ cm}^2$ .

Για την κατασκευή των αντίθετων ηλεκτροδίων, το δείγμα rGOV (10 mg) διασπάρθηκε σε καθαρή αιθανόλη (1mL) και μπήκε στους υπερήχους για 15-20 λεπτά για να ληφθεί ένα ομοιογενές εναιώρημα. Το προκύπτον ομοιογενές εναιώρημα επιστρώθηκε διά περιστροφής (SPIN150 - NPP) επάνω σε καθαρά γυάλινα FTO υποστρώματα, στους 4000 rpm για 60s. Διαφορετικοί όγκοι του αιωρήματος rGOV (10mg mL<sup>-1</sup>) χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία υποστρωμάτων FTO με διαφορετικό πάχος (100nm, 200nm, 500nm, 1μm, 5μm και 10μm, αντιστοίχως).

## 8.2 Δομικές Ιδιότητες

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα περιθλασιγράμματα ακτίνων-X για το GO και το rGOV. Τα περιθλασιγράμματα ακτίνων-X για το GO παρουσιάζουν τη χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης σε  $2\theta \sim 11.5^\circ$ , η οποία αντιστοιχεί σε μία απόσταση πλεγματικών επιπέδων ( $d$ ) της τάξης των  $7.86\text{\AA}$ , σύμφωνα με την εξίσωση Bragg  $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$ , όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος των ακτίνων-X ( $1.54\text{\AA}$  για ακτινοβολία Cu), και  $\theta$  η γωνία σκέδασης (ακτίνια). Μετά την αναγωγή, τα περιθλασιγράμματα ακτίνων-X παρουσιάζουν μία ευρεία κορυφή στα  $\sim 23.5^\circ$ , η οποία υποδηλώνει ότι το GO έχει αναχθεί, παρουσιάζοντας μία μικρότερη απόσταση πλεγματικών επιπέδων, ίση με  $3.78\text{\AA}$ , λόγω της μερικής απομάκρυνσης των ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, όπως καρβοξύλιο, υδροξύλιο και εποξική[30]. Η μικρή σε ένταση κορυφή περίθλασης στα  $\sim 43^\circ$  σχετίζεται με ανάκλαση στα επίπεδα (100) της εξαγωνικής δομής του γραφίτη[31].

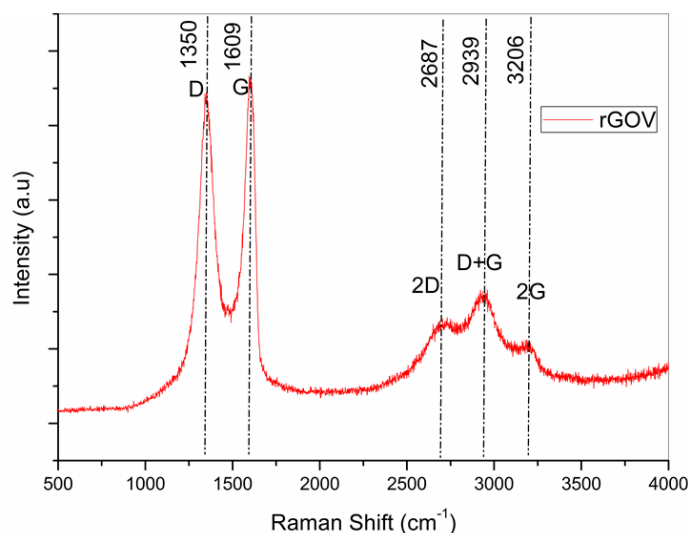


**Σχήμα 1.** Περιθλασιγράμματα ακτίνων-X για τα δείγματα GO (a) και rGOV (b).

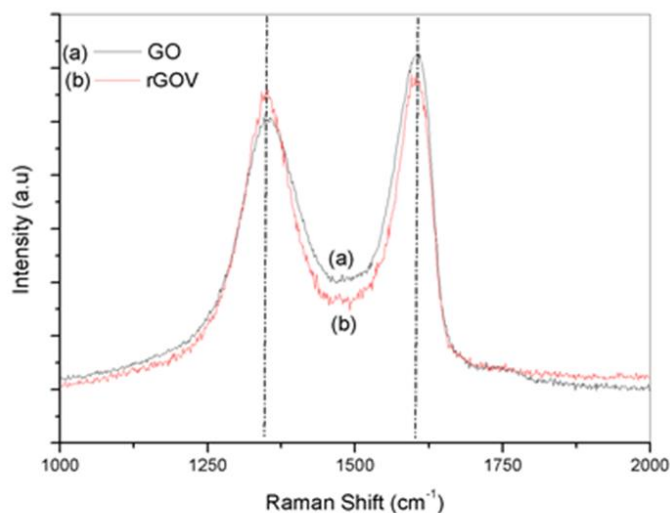
Για να εξετάσουμε περαιτέρω τις δομικές ιδιότητες των νέων υλικών, χρησιμοποιήσαμε τη φασματοσκοπία micro-Raman. Το Σχήμα 2 δείχνει τα φάσματα



Raman των rGOV, όπου φαίνονται οι δύο χαμηλής συχνότητας κορυφές στα  $1350\text{ cm}^{-1}$  και  $1609\text{ cm}^{-1}$ , γνωστές ως D και G κορυφές, και οι τρεις κορυφές δεύτερης τάξης σκέδασης Raman στα  $2687\text{ cm}^{-1}$ ,  $2939\text{ cm}^{-1}$  και  $3206\text{ cm}^{-1}$  που σχετίζονται με τα 2D, D + G και 2G φωνόνια, αντίστοιχα.



**Σχήμα 2.** Χαρακτηριστικό φάσμα micro-Raman του οξειδίου του γραφενίου, ανηγμένο με βιταμίνη C (rGOV).



**Σχήμα 3.** Το φάσμα micro-Raman στη χαμηλή περιοχή συχνοτήτων για το οξύ του γραφενίου GO (a) και το ανηγμένο με βιταμίνη C οξύ του γραφενίου rGOV (b).

Η G κορυφή που προέρχεται από τις εντός του επιπέδου ταλαντώσεις των συμμετρικών  $sp^2$  δεσμών C-C, σχετίζεται με φωνόνιο συμμετρίας  $E_{2g}$ , ενώ η D κορυφή, η οποία σχετίζεται με φωνόνιο  $A_{1g}$  συμμετρίας, ενεργοποιείται από την παρουσία ατελειών. Αυτές οι ατέλειες μπορεί να προέρχονται από την απώλεια ατόμων άνθρακα



στο επίπεδο συζυγίας του C ή από λειτουργίες που διαταράσσουν τον  $sp^2$  δεσμό μεταξύ των ατόμων άνθρακα σε ένα τέλειο κρύσταλλο γραφενίου. Ο λόγος  $I_D / I_G$  είναι ένα φασματοσκοπικό εργαλείο για τον καθορισμό της διαταραχής στο γραφιτικό υλικό. Για το rGOV, ο παραπάνω λόγος είναι ίσος με 1.37 υψηλότερος από τον αντίστοιχο λόγο για το GO, ο οποίος είναι 1.20, όπως προέκυψε μετά από τη προσομοίωση των κορυφών D και G με Lorentzian και Fano κορυφές, αντίστοιχα (Σχήμα 3 ) [32,33].

Ο αυξημένος λόγος  $I_D/I_G$  για το rGOV σε σύγκριση με το GO, επιβεβαιώνει ότι η αναγωγή με τη βιταμίνη C είναι επιτυχής [34]. Επιπρόσθετα, η μικρή μείωση του εύρους και η μετατόπιση της G κορυφής προς χαμηλότερες συχνότητες για το rGOV δείγμα ( $1601\text{cm}^{-1}$ ) σε σύγκριση με GO ( $1604\text{cm}^{-1}$ ), υποδηλώνει ότι η αναγωγή, η οποία τείνει να επαναφέρει τη θέση της G κορυφής στην αντίστοιχη τιμή για τον κρυσταλλικό γραφίτη έχει γίνει με επιτυχία.

Ως συμπληρωματική πληροφορία, ο Πίνακας 1 συγκεντρώνει το  $pH_{PZC}$ , τις συνολικές ποσότητες του  $CO_2$  και CO, τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις οξυγόνου όπως προέκυψαν μετρήσεις θερμοκρασιακής εκρόφησης (TPD) και την επιφάνεια BET ( $S_{BET}$ ), που προσδιορίστηκε για τα δείγματα GO και rGOV σε εργασία που αφορούσε την φωτοκαταλυτική επεξεργασία του νερού [28].

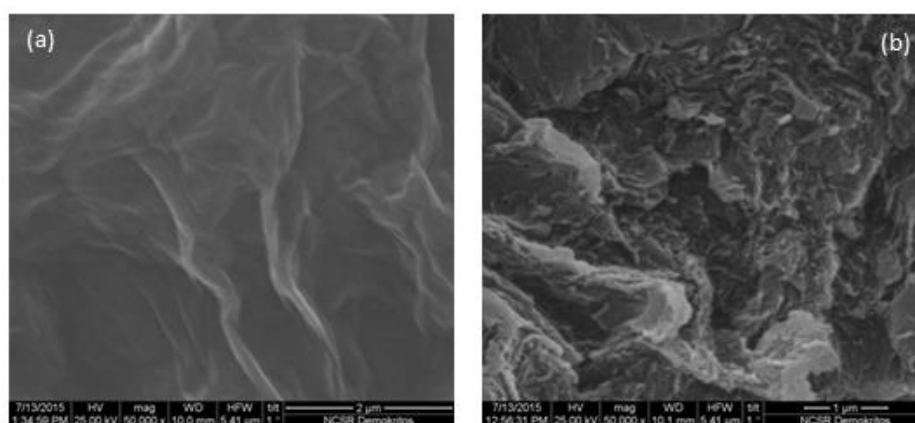
**Πίνακας 1.** Το  $pH$  στο σημείο μηδενικού φορτίου ( $pH_{PZC}$ ), οι συνολικές ποσότητες του  $CO_2$  και CO όπως προσδιορίστηκαν με TPD, η συγκέντρωση  $O_2$  και η επιφάνεια BET για το GO και rGOV.

Δείγμα	$pH_{PZC}$	$CO_2$ ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	CO ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	$O_2$ (%)	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
GO	2.8	5305	4156	23.6	23
rGOV	5.1	1215	1328	6.0	29

Η αύξηση των τιμών του  $pH_{PZC}$  που παρατηρήθηκε για το δείγμα rGOV (5.1) σε σύγκριση με του GO (2.8), δείχνει ότι η επιφάνεια του άνθρακα γίνεται λιγότερο όξινη μετά την χημική επεξεργασία με τη βιταμίνη C, λόγω της απομάκρυνσης των όξινων λειτουργικών ομάδων από το GO. Η ανάλυση των δειγμάτων με βάση υλικά γραφενίου αποκαλύπτει επίσης ότι η ποσότητα του οξυγόνου, καθώς και οι συνολικές ποσότητες  $CO_2$  και CO που προσδιορίστηκαν από την ανάλυση TPD είναι σημαντικά μεγαλύτερη στην περίπτωση του GO σε σύγκριση με το δείγμα rGOV (Πίνακας 1) υποδηλώνοντας την παρουσία μικρότερης ποσότητας οξυγονωμένων ομάδων στο rGOV σε σύγκριση με το δείγμα GO. Όλη η παραπάνω ανάλυση αποκαλύπτει ότι επιτεύχθηκε η αναγωγή του GO με τη χρήση της φιλικής προς το περιβάλλον βιταμίνης C. Τέλος, οι χαμηλές

πειραματικές τιμές του  $S_{BET}$  σχετίζονται με την επικάλυψη και επιστοιβάξη των απολεπισμένων στρωμάτων όταν το εναιώρημα των υλικών με βάση το γραφένιο ξηραίνεται για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση απορρόφησης  $N_2$  [28].

Η μορφολογία των υμενίων GO και rGOV πραγματοποιήθηκε με Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM). Οι εικόνες SEM images (Σχ. 4a και b, αντίστοιχα), στην ίδια μεγέθυνση, δείχνουν ότι το GO δείγμα έχει μορφολογία τύπου soft-wave ενώ μετά τη μείωση χρησιμοποιώντας βιταμίνη C, παρατηρούνται τσαλακωμένα φύλλα με υψηλή τραχύτητα και πολυπλοκότητα.



**Σχήμα 4.** Εικόνες Φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικής Σάρωσης για το GO (a) και το rGOV (b).

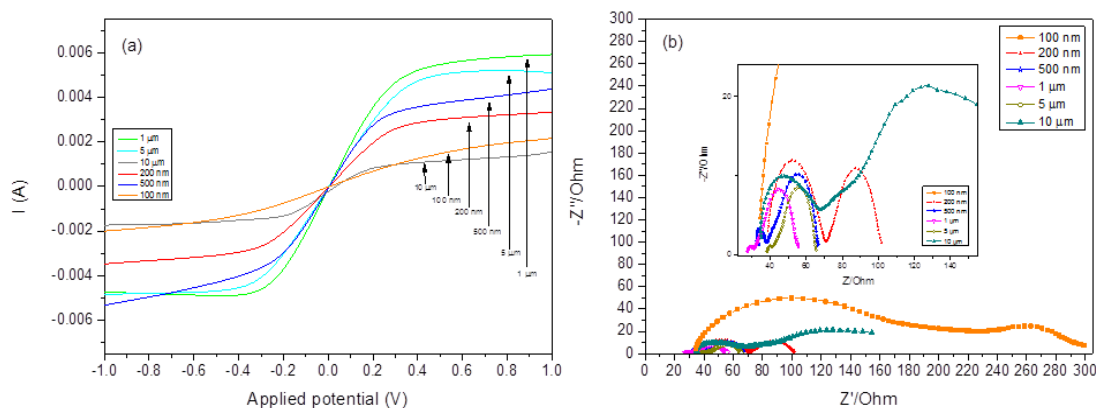
### 8.3 Ηλεκτροχημικές ιδιότητες του ηλεκτρολύτη και συμβατότητα της καθόδου

Η ηλεκτροκαταλυτική δράση μιας καθόδου σε DSC μπορεί να διερευνηθεί με τη χρήση συμμετρικών κυψελίδων. Σε αυτές τις κυψελίδες, μία λεπτή στρώση από το διάλυμα του οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη τοποθετείται μεταξύ δύο πανομοιότυπων ηλεκτροδίων για να δοκιμαστούν ως κάθοδοι των DSC. Αυτή η διάταξη μιμείται τη γεωμετρία των DSC. Ως εκ τούτου, η δράση και η σταθερότητα μιας καθόδου διερευνάται σε προσομοιωμένες συνθήκες λειτουργίας DSC, αλλά χωρίς παρεμβάσεις από την φωτοάνοδο  $TiO_2$ . Τα υμένια που χρησιμοποιήθηκαν ως αντίθετα ηλεκτρόδια ήταν υποστρώματα FTO επικαλυμμένα με διαφορετικό πάχος του rGOV (100nm, 200nm, 500nm, 1μm, 5μm και 10μm για τα δείγματα A, B, C, D, E και F, αντίστοιχα, Πίνακας 2).

**Πίνακας 2.** Ηλεκτρικές παράμετροι και ο συντελεστής διάχυσης του  $\text{Co}^{3+}$  ( $D_{\text{Co}^{3+}}$ ) όπως προέκυψαν από μετρήσεις LSV (σε θερμοκρασία δωματίου).

Πάχος Ηλεκτροδίου	$I_{\text{lim cathode}}$ (mA)	$D_{\text{Co}^{3+}}$ ( $\times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	$R_{\text{cell}}$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )
100 nm (A)	2.17	28.32	40.98
200 nm (B)	3.48	45.41	14.30
500 nm (C)	5.31	69.29	9.31
1 $\mu\text{m}$ (D)	4.72	61.60	7.64
5 $\mu\text{m}$ (E)	4.91	64.08	9.70
10 $\mu\text{m}$ (F)	1.77	23.10	22.83

Οι συμμετρικές κυψελίδες του τύπου FTO/rGOV//ηλεκτρολύτης//rGOV/FTO πληρώθηκαν με έναν ηλεκτρολύτη, του οποίου το κύριο συστατικό ήταν το οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}/\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$  σε ένα διαλύτη ακετονιτριλίου και η ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά μελετήθηκε με βολταμετρία γραμμικής σάρωσης (LSV, Σχ. 5a) και με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS, Σχ. 5b). Οι παράμετροι που προέκυψαν συγκεντρώνονται στον Πίνακα 2.



**Σχήμα 5.** (a) Γραμμικά βολταμογραφήματα σε λεπτές συμμετρικές κυψελίδες με ενσωματωμένους οξειδοαναγωγικούς ενεργούς ηλεκτρολύτες και (b) Διαγράμματα Nyquist όπως προέκυψαν από τα φάσματα (EIS) χρησιμοποιώντας το παραπάνω συμμετρικό σύστημα. Για λεπτομέρειες βλέπε το πειραματικό μέρος.

Αρχικά, οι συντελεστές διάχυσης ( $D_{\text{Co}^{3+}}$ ) του ρεύματος κορεσμού του  $\text{Co}^{3+}$  εκτιμήθηκαν από τα καθοδικά ρεύματα σταθερής κατάστασης των γραμμικών βολταμογραφημάτων σύμφωνα με τη σχέση  $D_{\text{Co}^{3+}} = j_{\text{lim}}/(2nFC)$ , όπου  $j_{\text{lim}}$  είναι η

πυκνότητα ρεύματος κορεσμού,  $l$  είναι η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων,  $F$  είναι η σταθερά Faraday,  $C$  η συγκέντρωση των ιόντων που βρίσκονται σε έλλειψη και περιορίζουν την διάχυση (εν προκειμένω το  $Co^{3+}$ ) και  $n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρεται κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση  $Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$  [35].

Οι υψηλές τιμές του ρεύματος κορεσμού ( $I_{lim}$ ) που καταγράφηκαν για τα ηλεκτρόδια C, D και E (πάχος 500nm, 1μm και 5μm, αντίστοιχα) υποδηλώνουν υψηλότερη πυκνότητα φορτίου που μπορεί να μεταφερθεί από τον ηλεκτρολύτη, η οποία αντανακλάται επίσης στον υψηλότερο συντελεστή διάχυσης ( $D_{Co^{3+}}$ ) που σημειώνεται για τις συγκεκριμένες διατάξεις. Η διάχυση ιόντων στο διάλυμα είναι ανεξάρτητη από το υλικό του ηλεκτροδίου, εάν αυτό είναι αρκετά δραστικό, και εξαρτάται μόνο από τον ηλεκτρολύτη. Ωστόσο, τα ηλεκτρόδια A, B και F (πάχος 100nm, 200nm και 10μm, αντιστοίχως) οδηγούν σε χαμηλότερες τιμές του ρεύματος κορεσμού. Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι παρόλο που το πάχος του ηλεκτροδίου δεν πρέπει να επηρεάζει, θεωρητικά, τη διάχυση των ιόντων, μια πολύ χαμηλή ή μια πολύ υψηλή συγκέντρωση rGOV μπορεί να αναστείλει την αναγωγή των οξειδωμένων ενεργών ειδών του ηλεκτρολύτη και να οδηγήσει σε ένα αναποτελεσματικό ηλεκτρόδιο.

Τα βολταμμογραφήματα όλων των ηλεκτροδίων (Σχ. 5a), με εξαίρεση αυτό του δείγματος A, εμφανίζουν ένα πλατώ στις πυκνότητες ρεύματος κορεσμού. Η εξαίρεση του δείγματος με πάχος 100nm είναι πολύ πιθανό να οφείλεται στην μικρή ποσότητα του ενεργού υλικού στο ηλεκτρόδιο, το οποίο το καθιστά μη ικανό να ανάγει τα οξειδωμένα είδη του ηλεκτρολύτη αρκετά γρήγορα, προκαλώντας συγκέντρωση των φορτίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό σαφώς υποδηλώνει ότι η ποσότητα του rGOV δεν είναι αρκετή για να παράξει ένα αποτελεσματικό CE, κάτι που αντανακλάται και στις τιμές του συντελεστή διάχυσης (Πίνακας 2), παρά το γεγονός ότι ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται κυρίως από τη φύση και τις φυσικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες του ηλεκτρολύτη, και λιγότερο από τη φύση του CE. Ωστόσο, η απουσία ευρείας ζώνης σταθερής κατάστασης στην πυκνότητα ρεύματος κορεσμού σαφώς υποδηλώνει την απουσία αισθητής ηλεκτροκαταλυτικής δράσης.

Το μεγαλύτερο εύρος του δυναμικού σταθερής κατάστασης υποδηλώνει ότι είδη που καθορίζουν την οξειδοαναγωγική αντίδραση ( $Co^{3+}$ ) στον ηλεκτρολύτη αναγεννώνται αρκετά γρήγορα, επιδεικνύοντας ότι τα ηλεκτρόδια είναι κατάλληλα για οξειδοαναγωγικές ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες. Για δυναμικά πολύ κοντά

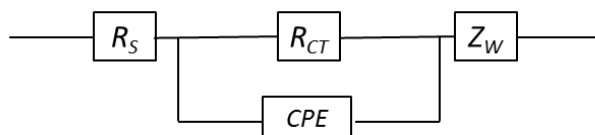
στο δυναμικό ισορροπίας, η εξίσωση Butler-Volmer  $i = i_0 \left( e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right)$  μπορεί να

αναλυθεί σε σειρά Taylor ( $e^x = 1 + x + \dots$ ), και μπορεί να γραφτεί ως  $i = i_0 \left( \frac{nF}{RT} \eta \right)$

Το κλάσμα  $R_{ct} = \frac{RT}{nFAi_0}$  έχει διαστάσεις αντίστασης και ονομάζεται αντίσταση μεταφοράς φορτίου. Υπολογίζεται πειραματικά από την κλίση της καμπύλης ρεύματος-υπέρτασης και αποτελεί ένδειξη ανταλλαγής ρεύματος. Μία μεγάλη τιμή της  $R_{ct}$  αντιστοιχεί σε αργή μεταφορά φορτίου, ενώ μία μικρή τιμή της  $R_{ct}$  αντιστοιχεί σε μια γρήγορη μεταφορά φορτίου. Επειδή η διάταξη που χρησιμοποιείται σε αυτά τα πειράματα αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο εργασίας και το αντίθετο ηλεκτρόδιο, με το ηλεκτρόδιο εργασίας να παίζει και το ρόλο του ηλεκτροδίου αναφοράς, καθώς, η πτώση τάσης μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και του ηλεκτροδίου εργασίας μπορεί να αγνοηθεί, αυτή η γραμμική σχέση μας παρέχει τη συνολική αντίσταση των κυψελίδων.

Η αντίστροφη κλίση των βολταμμογραφημάτων σε δυναμικό 0V χαρακτηρίζει την καταλυτική δραστηριότητα ενός ηλεκτροδίου και είναι η συνολική αντίσταση των κυψελίδων ( $R_{cell}$ , Πίνακας 2) σε χαμηλές τιμές υπέρτασης[36]. Η αυξημένη  $R_{cell}$  για τα δείγματα A και F (40.98 και 22.83Ω/cm<sup>2</sup>, αντίστοιχα) αποδεικνύει ότι αυτά τα ηλεκτρόδια περιέχουν είτε πολύ χαμηλή ή πολύ υψηλή ποσότητα ενεργού υλικού, η οποία εμποδίζει τη ροή των ιόντων. Το γεγονός αυτό, επιπρόσθετα από τα προηγούμενα ευρήματα, πιστοποιούν ότι αυτά τα ηλεκτρόδια δεν είναι τα πλέον κατάλληλα για αποτελεσματικές DSCs.

Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα των νέων ηλεκτροδίων και τη συμβατότητά τους με τον οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη κοβαλτίου προέκυψαν από μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Γενικά, η εμπέδηση μιας συμμετρικής κυψελίδας μπορεί να προσομοιωθεί με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα (Σχ. 6), όπου  $R_s$  είναι η ωμική αντίσταση σειράς,  $Z_w$  είναι η εμπέδηση διάχυσης Nernst στον όγκο του ηλεκτρολύτη και το CPE είναι ένα στοιχείο σταθερής φάσης που περιγράφει την απόκλιση από την ιδανική χωρητικότητα.



**Σχήμα 6.** Διάγραμμα ισοδύναμου κυκλώματος (Randles) που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση των διαγραμμάτων ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε μία συμμετρική κυψελίδα.

$R_{ct}$  είναι η αντίσταση μεταφοράς φορτίου, η οποία αντιστοιχεί στην διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη, και παρουσιάζεται ως ένα ημικύκλιο στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων του φάσματος. Αυτή η παράμετρος έχει μεγάλη σημασία κατά την αξιολόγηση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών που προορίζονται για αντίθετα ηλεκτρόδια στις DSSCs[37,38]. Μια πρόσθετη εμπέδηση,  $Z_{w_{pore}}$ , η οποία είναι η εμπέδηση διάχυσης Nernst στους πόρους του υλικού του ηλεκτροδίου είναι, σε γενικές γραμμές, επίσης παρούσα στην προσομοίωση της κυψελίδας με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα, ωστόσο στην περίπτωσή μας τα ηλεκτρόδια παρουσιάζουν πόρους που είναι πολύ μικροί για να μετρηθούν με τα φάσματα εμπέδησης, όπως επιβεβαιώθηκε από την εικόνα SEM (Σχ. 4b) και αυτό το στοιχείο παραλείπεται. Τα ληφθέντα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 3.

**Πίνακας 3.** Ηλεκτροχημικές παράμετροι (που προέκυψαν από προσομοίωση των φασμάτων EIS), ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης του  $Co^{3+}$  ( $D_{Co^{3+}}$ ) και η ειδική αγωγιμότητα όπως προέκυψαν από μετρήσεις EIS (σε θερμοκρασία δωματίου).

Πάχος Ηλεκτροδίου	$R_s$ (series resistance) $\Omega$	$R_{ct}$ (charge transfer resistance) $\Omega$	$\beta$ ( $s^{1/2}$ )	$D_{Co^{3+}}$ ( $\times 10^{-6} cm^2/s$ )
100 nm (A)	29.15	166.30	0.79	9.00
200 nm (B)	36.60	33.80	1.42	2.77
500 nm (C)	31.29	31.90	1.34	3.12
1 $\mu m$ (D)	20.42	15.85	1.35	3.06
5 $\mu m$ (E)	36.20	9.57	1.07	4.82
10 $\mu m$ (F)	24.89	57.80	3.05	0.60

Το Σχήμα 5b παρουσιάζει τα διαγράμματα Nyquist για όλα τα ηλεκτρόδια με διαφορετικά πάχη. Το φάσμα αποτελείται από δύο πεπλατυσμένα ημικύκλια, τα οποία αποδίδονται στη μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια CE/ηλεκτρολύτη και τη διάχυση των ιόντων στον ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα[35]. Για την προσομοίωση, χρησιμοποιήθηκε ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα του τύπου  $R_s(C_{dl}[R_{ct}O])$ [39], όπου  $R_s$  είναι η εν σειρά αντίσταση,  $R_{ct}$  και  $C_{dl}$  η αντίσταση μεταφοράς φορτίου και η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, αντίστοιχα και  $O$  ένα στοιχείο που καθορίζει την εμπέδηση διάχυσης, που εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$Z_{Dif}(\omega)=R_{Dif} \{ [\coth(j\omega\tau)^{1/2}]/(j\omega\tau)^{1/2} \}$$

με  $R_{Dif}=B/Y_o$  (η αντίσταση διάχυσης) και  $\tau=\beta^2$  ( $\tau$  είναι ο χρόνος ζωής των ηλεκτρονίων,  $\beta$  ο συντελεστής της αντίδρασης Beta, σταθερός για δεδομένη αντίδραση) και  $Y_o$  ένα συστατικό του στοιχείου σταθερής φάσης[40,41]. Όλες οι βασικές παράμετροι, που προσδιορίστηκαν με προσομοίωση των φασμάτων, συνοψίζονται στον Πίνακα 3. Γενικά, χαμηλότερη  $R_{ct}$  οδηγεί σε μειωμένη ολική εσωτερική αντίσταση, η οποία είναι επωφελής για τον παράγοντα πλήρωσης (FF). Οι χαμηλότερες τιμές  $R_{ct}$  επίσης συνεπάγονται αποτελεσματική αναγωγή του οξειδοαναγωγικού ζεύγους στη διεπιφάνεια CE/ηλεκτρολύτη, η οποία είναι ευνοϊκή για την αναγέννηση της χρωστικής στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/φωτοανόδου, συμβάλλοντας στην βελτίωση του φωτορεύματος ( $J_{sc}$ )[41].

Τα ηλεκτρόδια D και E (πάχους 1 $\mu$ m και 5 $\mu$ m, αντίστοιχα) παρουσίασαν τη χαμηλότερη αντίσταση μεταφοράς φορτίου ( $R_{ct}$  της τάξης του 15.85 και 9.57 $\Omega$ , αντίστοιχα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υλικά, η οποία είναι ενδεικτική για τη βέλτιστη απόδοσή τους όταν ενσωματώνονται σε DSSCs. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με αυτά που λαμβάνονται από τα διαγράμματα Nyquist (Σχ. 5b), όπου η μικρότερη διάμετρος του ημικυκλίου (ηλεκτρόδια D και E), αποτελεί ένδειξη για μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης στο ηλεκτρόδιο.

Ένας συνήθης στόχος-αναφορά για την απόδοση της  $R_{ct}$  καθόδου στις κυψελίδες DSSC, είναι τιμές μικρότερες από 10 $\Omega$ cm<sup>2</sup>, που αντιστοιχεί σε ~ 40 $\Omega$ , για μια περιοχή 0.25 cm<sup>2</sup>, η οποία είναι η ενεργός περιοχή της διάταξης που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις μας[35]. Το κριτήριο αυτό πληρείται για το ηλεκτρόδιο E, γεγονός που σημαίνει ότι το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο και το πάχος των 5 $\mu$ m είναι τα βέλτιστα για την εφαρμογή σε DSSCs υψηλής απόδοσης.

Η γενική τάση που παρατηρείται είναι ότι, η αύξηση του πάχους του υμενίου rGOV που εναποτίθεται στο γυαλί, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της  $R_{ct}$  μέχρι μια βέλτιστη τιμή του πάχους πχ 5 $\mu$ m ( $R_{ct}$  της τάξης των 9.57 $\Omega$ ), μετά το οποίο, η  $R_{ct}$  αυξάνει πάλι ως

στο υψηλότερο πάχος ( $R_{ct}$  της τάξης των 57.80Ω για πάχος 10μm). Η ίδια τάση επίσης αντικατοπτρίζεται στις τιμές του συντελεστή διάχυσης, όπου η αύξηση του πάχους ακολουθείται από μία ταχύτερη διάχυση των ιόντων (υψηλότερη  $D_{Co3+}$ ), με μια βελτιστοποιημένη τιμή του πάχους στα 5μm.

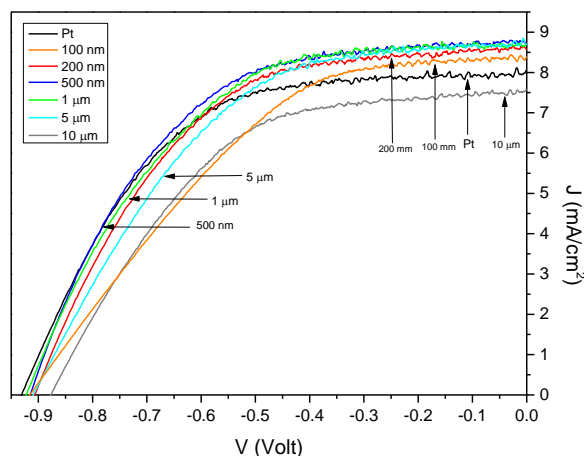
Ωστόσο, δεδομένου ότι η απόκλιση των τιμών του συντελεστή διάχυσης δεν είναι σημαντική, τα αποτελέσματα είναι σε πλήρη συμφωνία με εκείνα που προέρχονται από τη βολταμετρία γραμμικής σάρωσης (Σχ. 5a), δηλαδή τα ηλεκτρόδια B, C, D και E παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές των συντελεστών διάχυσης (2.77, 2.12, 3.06 και 4.82cm<sup>2</sup>/s), επιβεβαιώνοντας ότι η ιοντική διάχυση στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη είναι ανεξάρτητη του υλικού του ηλεκτροδίου. Εξάιρεση αυτής της γενικότητας είναι ηλεκτρόδια A και F, όπου η ποσότητα του υλικού στο ηλεκτρόδιο είναι είτε πολύ χαμηλή ή πολύ υψηλή, προκαλώντας προβλήματα στη σωστή λειτουργία της κυψελίδας.

Συγκρίσιμες τιμές ελήφθησαν για τα έξι ηλεκτρόδια όσον αφορά την αντίσταση σειράς ( $R_s$ ), όπως προσδιορίστηκε από τιμή έναρξης των πρώτων ημικυκλίων (Σχ. 5b). Αυτό ήταν ένα αναμενόμενο αποτέλεσμα αφού η αντίσταση σειράς εξαρτάται από εξωτερικούς παράγοντες, όπως είναι η αντίσταση από το γυάλινο υπόστρωμα, η καλωδίωση, μεταξύ άλλων, τα οποία είναι τα ίδια και για τα έξι συστήματα.

#### **8.4 Φωτοβολταϊκή απόδοση των ηλιακών κυψελίδων**

Προκειμένου να επιβεβαιώσουμε την καταλληλότητα των νέων ηλεκτροδίων ως CE σε DSSCs, τα ηλεκτρόδια ενσωματώθηκαν ως κάθοδοι σε ηλιακές κυψελίδες νανοσωματιδιακών υμενίων τιτάνιας, που ευαισθητοποιήθηκαν με την οργανική χρωστική D35, ως φωτοάνοδο και η φωτοβολταϊκή απόδοσή τους αξιολογήθηκε και συγκρίθηκε με τις επιδόσεις του αντίθετου ηλεκτροδίου αναφοράς από Pt. Οι μετρήσεις ρεύματος-τάσης (J-V διαγράμματα, Σχ. 7) ελήφθησαν με την εφαρμογή ενός δυναμικού σαρώνοντας από 0V (συνθήκες βραχυκύκλωσης) ως το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, υπό συνθήκες συνεχούς φωτισμού 1 sun ( AM 1.5G) και υπό συνθήκες σκότους και οι ηλεκτρικές παράμετροι περιλαμβάνονται στον Πίνακα 4.





**Σχήμα 7.** Χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος –τάσης υπό φωτισμό 1 sun AM 1.5G.

Η υψηλότερη τιμή της πυκνότητας φωτορεύματος ( $J_{sc}$  ίση με  $8.76 \text{ mA/cm}^2$ ) λήφθηκε για το ηλεκτρόδιο C (πάχος 500nm) σε πλήρη συμφωνία με την υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος κορεσμού που ελήφθησε από τις μετρήσεις Βολταμετρίας Γραμμικής Σάρωσης (Σχ. 5a). Είναι αξιοσημείωτο ότι αυτό το αποτέλεσμα είναι παρόμοιο με τις τιμές που ελήφθησαν για τα δείγματα D και E ( $8.71 \text{ mA/cm}^2$  και  $8.70 \text{ mA/cm}^2$ , αντίστοιχα) κάτι που ήταν ένα αναμενόμενο αποτέλεσμα, δεδομένου ότι και τα 3 δείγματα (C, D και E) παρουσίασαν παρόμοιες τιμές  $I_{limcathode}$ . Η χαμηλή τιμή της πυκνότητας φωτορεύματος για το ηλεκτρόδιο F ( $7.57 \text{ mA/cm}^2$ ) σχετίζεται με τη χαμηλότερη οπτική διαπερατότητα που προκαλείται από την υψηλή περιεκτικότητα του rGOV πάνω στο εν λόγω ηλεκτρόδιο.

**Πίνακας 4.** Ηλεκτρικές παράμετροι της κυψελίδας όπως προέκυψαν από τα διαγράμματα j-V για τις DSCs χρησιμοποιώντας τα ηλεκτρόδια που ετοιμάστηκαν ως κάθοδο.

Πάχος Ηλεκτροδίου	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
100 nm (A)	8.40	920	0.44	3.38
200 nm (B)	8.56	907	0.53	4.11
500 nm (C)	8.76	915	0.54	4.35
1 $\mu\text{m}$ (D)	8.71	923	0.52	4.21
5 $\mu\text{m}$ (E)	8.70	911	0.50	3.94
10 $\mu\text{m}$ (F)	7.57	878	0.52	3.44
Pt sputter	8.05	931	0.54	4.07

Ο παράγοντας πλήρωσης (FF) σχετίζεται άμεσα με την αντίσταση μεταφοράς φορτίου  $R_{ct}$ . Αυτό επιβεβαιώνεται από τις ικανοποιητικές τιμές FF που λαμβάνονται για κυψελίδες με τα ηλεκτρόδια B, C, D και E, που επίσης παρουσιάζουν αρκετά χαμηλές τιμές  $R_{ct}$  μεταξύ των συστημάτων που μελετήθηκαν. Αυτές οι τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 0.50 και 0.54 είναι συγκρίσιμες με την τιμή FF του ηλεκτροδίου αναφοράς Pt (0.54), γεγονός το οποίο αποκαλύπτει την ικανότητα αυτών των νέων ηλεκτροδίων να αντικαταστήσουν επιτυχώς την Pt. Ωστόσο, αυτές οι τιμές παραμένουν πολύ υψηλότερες από ότι η ιδανική τιμή των 4-6Ω/cm<sup>2</sup>, γεγονός που υποδηλώνει ότι η περαιτέρω βελτιστοποίηση όλων των παραμέτρων που επηρεάζουν τη σωστή λειτουργία μιας ηλιακής κυψελίδας είναι δυνατή. Αυτό αφορά την σωστή απόθεση του υλικού και τη βέλτιστη συγκέντρωση των ειδών του οξειδοαναγωγικού ζεύγους στον ηλεκτρολύτη, μετατροπές που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε ένα ακόμη πιο αποτελεσματικό υλικό για να χρησιμοποιηθεί ως χαμηλού κόστους και αποδοτικού αντίθετου ηλεκτροδίου για τις DSSCs.

Καταγράφηκαν υψηλές τιμές της  $V_{oc}$  και για τα έξι υπό μελέτη συστήματα (Πίνακας 4), ως αποτέλεσμα της μεγάλης διαφοράς μεταξύ του επιπέδου (*quasi*) Fermi του TiO<sub>2</sub> και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του ηλεκτρολύτη το οποίο σημειώνεται για όλους τους ηλεκτρολύτες που περιέχουν το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Co<sup>+3</sup>/Co<sup>+2</sup>. Όλες οι τιμές κυμαίνονται εντός των αποδεκτών ορίων (870-923mV), σχεδόν όσο με το σύστημα του ηλεκτροδίου αναφοράς Pt (931mV).

Η απόδοση μετατροπής ισχύος ( $\eta$ ) ορίζεται ως η μέγιστη ισχύς εξόδου της κυψελίδας ( $P_{max}$ ) διά της ισχύος εισόδου από την πηγή φωτός και  $FF = P_{max} / (I_{sc} \times V_{oc})$ , όπου  $I_{sc}$  είναι το ρεύμα βραχυκύκλωσης της κυψελίδας. Οι ηλιακές κυψελίδες που κατασκευάστηκαν με τα ηλεκτρόδια B, C και D (βέλτιστο πάχος) ως κάθοδοι παρουσιάζουν παρόμοιες αποδόσεις, που κυμαίνονται από 4.11% έως 4.35%, που αποδίδεται στον συνδυασμό της υψηλής  $V_{oc}$ , του υψηλού  $J_{sc}$  και των καλών τιμών FF.

Αυτά τα αποτελέσματα αντισταθμίζουν την απόδοση της DSSC με CE αναφοράς Pt (4.07%), υποδεικνύοντας σαφώς ότι αυτά τα ηλεκτρόδια είναι κατάλληλα για εφαρμογή σε υψηλής απόδοσης DSSCs που λειτουργούν καλύτερα από ότι η τυπική κάθοδος πλατίνας που χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα. Πρόσφατα, επιτεύχθηκε απόδοση μετατροπής ισχύος ίση με 7.89% από DSSCs που χρησιμοποίησαν σύνθετα υμένια rGOV - TiO<sub>2</sub> ως υπόστρωμα της φωτοανόδου. Μια τέτοια αυξημένη απόδοση οφείλεται στην υψηλότερη αγωγιμότητα του rGOV, για βελτιωμένη μεταφορά φωτοηλεκτρονίων και μειωμένη επανασύνδεση φορτίου. Έτσι, αναμένονται περαιτέρω εξελίξεις με την εισαγωγή των υλικών rGOV στη φωτοάνοδο τιτανίας και τη

ταυτόχρονη χρήση των νέων rGOV ως CEs σε DSSCs αυξημένης απόδοσης και χαμηλού κόστους.

## 8.5 Συμπεράσματα Κεφαλαίου

Μια φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος χημικής αναγωγής εφαρμόστηκε με επιτυχία στο GO, χρησιμοποιώντας τη βιταμίνη C ως αναγωγικό μέσο, και το προκύπτον υλικό (rGOV) αποτέθηκε (με διάφορα πάχη) σε υποστρώματα FTO, παρουσιάζοντας ιδιότητες που είναι πολύ ελκυστικές για εφαρμογές συγκομιδής ενέργειας. Η χρήση αυτών των υλικών ως CEs για τις DSSCs έχει ως πρωταρχικό στόχο να αντικαταστήσει τα CE πλατίνας που χρησιμοποιούνται μέχρι τώρα.

Ενσωματώνοντας το πολλά υποσχόμενο οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  ως μεταφορέα φορτίου σε συνδυασμό με την οργανική χρωστική D35, οι προκύπτουσες DSSCs λειτουργούν πολύ αποτελεσματικά, φθάνοντας σε απόδοση μετατροπή ισχύος ( $\eta$ ) ίση με 4.35% για το rGOV πάχους 500nm, αντισταθμίζοντας την απόδοση των αντίστοιχων κυψελίδων με ενσωματωμένο το αντίθετο ηλεκτρόδιο Pt. Όλες οι DSSCs διατηρούν υψηλή  $V_{oc}$  πάνω από 900mV, το οποίο αποδίδεται στην επιλογή του  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  οξειδοαναγωγικού ζεύγους, το οποίο είναι γνωστό για την ικανότητά του να παράγει υψηλή φωτοτάση στις ηλιακές κυψελίδες νανοσωματιδιακής τιτανίας. Οι τιμές της πυκνότητας φωτορεύματος ( $J_{sc}$ ) δειγμάτων με πάχος 500nm είναι της τάξης του 8.76mA/cm<sup>2</sup>, υψηλότερη από των αντίστοιχων κυψελίδων με ενσωματωμένο αντίθετο ηλεκτρόδιο Pt.

Η αύξηση του πάχους του υμενίου rGOV στο γυαλί FTO, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της  $R_{ct}$  και τη ταυτόχρονη αύξηση του συντελεστή διάχυσης του  $\text{D}_{\text{Co}^{3+}}$  μέχρι μια κρίσιμη τιμή πάχους των 500nm. Για παχύτερα υμένια, η  $R_{ct}$  αυξάνεται και η  $\text{D}_{\text{Co}^{3+}}$  μειώνεται, αντίστοιχα, πιστοποιώντας ότι το πάχος των 500nm θα είναι η βέλτιστη διάταξη για εφαρμογή σε υψηλής απόδοσης DSSCs. Έχει επιβεβαιωθεί ότι τα αντίθετα ηλεκτρόδια rGOV είναι συμβατά με το  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  οξειδοαναγωγικό ζεύγος, παρουσιάζοντας εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες και λειτουργώντας εξαιρετικά όταν ενσωματώνονται σε DSSCs ξεπερνώντας σε απόδοση τα αντίθετα ηλεκτρόδια αναφοράς από Pt. Ως αποτέλεσμα, το ανηγμένο GO με χρήση βιταμίνης C παράγει ένα υλικό με εξαιρετικές ιδιότητες που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή χαμηλού κόστους, φιλικών προς το περιβάλλον και ευκόλως αναπαράξιμων αντίθετων ηλεκτροδίων για τα φωτοβολταϊκά τρίτης γενιάς. Τα νέα CE είναι πιθανοί υποψήφιοι για την αντικατάσταση των CEs πλατίνας, γεγονός που θα επιταχύνει τις διαδικασίες εκβιομηχάνισης και εμπορευματοποίησης των αντίστοιχων συσκευών.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Zhang, Q.; Cao, G. Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Today* **2011**, 6, 91–109.
- [2]. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595–6663.
- [3]. Tian, H.; Sun, L. J. Iodine-free redox couples for dye-sensitized solar cells. *Mater. Chem.* **2011**, 21, 10592–10601.
- [4]. Murakami, T. N.; Grätzel, M. Counter electrodes for DSC: Application of functional materials as catalysts. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 572–580.
- [5]. Nam J. G., Park Y. J., Kim B. S. & Lee J. S. Enhancement of the efficiency of dye-sensitized solar cell by utilizing carbon nanotube counter electrode. *Scr. Mater.* **2010**, 62, 148–150.
- [6]. Murakami, T.N.; Grätzel M. Counter electrodes for DSC: application of functional materials as catalysts. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361(3), 572–580.
- [7]. Veerappan,G.; Bojan,K.; Rhee, S.W. Sub-micrometer-sized Graphite As a Conducting and Catalytic Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cells. *Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 857-862.
- [8]. Kavan, L.; Yum, J.H.; Grätzel, M. Optically Transparent Cathode for Co(III/II) Mediated Dye-Sensitized Solar Cells Based on Graphene Oxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 6999–7006.
- [9]. Bayer, I.S; Caramia,V.; Fragouli, D.; Spano, F.; Cingolanic, R.; Athanassiou, A. Electrically conductive and high temperature resistant superhydrophobic composite films from colloidal graphite. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 2057-2062.
- [10]. Roy-Mayhew, J.D.; Bozym, D.J.; Punckt, C.; Aksay, A. Functionalized Graphene as a Catalytic Counter Electrode in Dye- Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **2010**, 10, 6203–6211.
- [11]. Lee, K.S.; Lee,Y.; Lee, J.Y.; Ahn, J-H; Park, J.H. Flexible and platinum-free dye-sensitized solar cells with conducting polymer- coated graphene counter electrodes, *Chem. Sus. Chem.* **2012**,13; 5 (2), 379–382.
- [12]. Nikolakopoulou, A; Tasis, D; Sygellou, L; Dracopoulos,V; C. Galiotis, C; P. Lianos, P. Study of the thermal reduction of graphene oxide and of its application as electrocatalyst in quasi-solid state dye-sensitized solar cells in combination with PEDOT. *Electrochim. Acta* **2013**, 111, 698-706.

- [13]. Kudin K.N.; Ozbas B.; Schniepp H.C.; Prud'homme R.K.; Aksay I.A.; Car R. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano Lett.* **2007**, 8(1), 36–41.
- [14]. Williams G.; Seger B.; Kamat P.V. TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano* **2008**, 2(7), 1487–1491.
- [15]. Zhang L.W.; Fu H.B.; Zhu Y.F.; Efficient TiO<sub>2</sub> photocatalysts from surface hybridization of TiO<sub>2</sub> particles with graphite like carbon. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18(15), 2180–2189.
- [16]. Ramesha G.K.; Sampath S.; Electrochemical reduction of oriented graphene oxide films: an in situ raman spectroelectrochemical study. *J Phys.Chem. C.* **2009**, 113, (19), 7985–7989.
- [17]. Chua, C.K; Pumera, M.; Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry view point. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 291-312
- [18]. Wang G.M; Qian F.; Saltikov C.; Jiao Y.Q.; Li Y. Microbial reduction of graphene oxide by *Shewanella*. *Nano Res.* **2011**, 4, 563–570.
- [19]. Gurunathan S.; Han J.W.; Eppakayala V.; Kim J.H.; Microbial reduction of graphene oxide by *Escherichia coli*: a green chemistry approach. *Colloid Surface B* **2013**, 102,772–777.
- [20]. Liu J.B.; Fu S.H.; Yuan B.; Li Y.L.; Deng Z.X. Toward a universal “adhesive nanosheet” for the assembly of multiple nanoparticles based on a protein-induced reduction/decoration of graphene oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7279–7281.
- [21]. Zhu C.Z.; Guo S.J.; Fang Y.X.; Dong S.J. Reducing sugar: New functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano* **2010**, 4, 2429–2437.
- [22]. Gao J.; Liu F.; Liu Y.L.; Ma N.; Wang Z.Q.; Zhang X. Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2213–2218.
- [23]. Zhang, J.; Yang, H.; Shen, G.; Cheng, P.; Zhang J.; Guo, S. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acids. *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 1112–1114.
- [24]. Yum, J.H.; Baranoff, E.; Kessler, F.; Moehl, T.; Ahmad, S.; Bessho, T.; Marchioro, A.; Moser, J.E.; Yi, C.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M. A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials, *Nat. Commun.*, **2012**, 3, 631-635.
- [25]. Hummers, W.S.; Offeman, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1339-1339.
- [26]. Pastrana-Martínez L.M.; Morales-Torres, S.; Likodimos, V.; Figueiredo, J.L.; Faria, J.L.; Falaras, P.; Silva, A.M.T. Advanced nanostructured photocatalysts based on

- reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *123*, 241-256.
- [27]. Romanos, G.; Pastrana-Martínez, L.M.; Tsoufis, T.; Athanasekou, C.; Galata, E.; Katsaros, F.; Favvas, E.; Beltsios, K.G.; Siranidi, E.; Falaras, P.; Psycharis, V.; Silva, A.M.T. A facile approach for the development of fine-tuned self-standing graphene oxide membranes and their gas and vapor separation performance, *J. Membrane Sci.* **2015**, *493*, 734-747.
- [28]. Fernández-Merino, M.J.; Guardia, L.; Paredes, J.I.; Villar-Rodil, S.; Solís-Fernández, P.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. Vitamin C is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6426-6432.
- [29]. Pastrana-Martínez, L.M.; Morales-Torres, S.; Likodimos, V.; Falaras, P.; Figueiredo, J.L.; Faria, J.L.; Silva, A.M.T. Role of oxygen functionalities on the synthesis of photocatalytically active graphene-TiO<sub>2</sub> composites. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *158-159*, 329-340.
- [30]. Zhang, J.; Yang H.; Shen, G.; Cheng, P.; Zhang J.; Guo S. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1112-1114.
- [31]. ICSD-31170, J.J. Niu, J.N. Wang, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 8058-8063.
- [32]. Eigler, S.; S. Grimm, S.; M. Enzelberger-Heim, M.; Mueller, P.; Hirsch, A. Graphene oxide: efficiency of reducing agents. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7391-7393.
- [33]. Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Piner, R.D.; Kohlhaas, K.A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.Y.; Wu, Y.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S.; Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007**, *45*, 1558-1565.
- [34]. Eigler, S.; Dotzer, C.; Hirsch, A. Visualization of defect densities in reduced graphene oxide. *Carbon* **2012**, *50*, 3666-3673.
- [35]. Hauch, A.; Georg, A. Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3457-3466.
- [36]. M. Liberatore, M.; Petrocco, A.; Caprioli, F.; La Mesa, C.; Decker, F.; Bignozzi, C.A. Mass transport and charge transfer rates for Co(III)/Co(II) redox couple in a thin-layer cell. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4025-4029.
- [37]. Ju, M.J.; Kim, J.C.; Choi, H.J.; Choi, I.T.; Kim, S.G.; Lim, K.; Ko, J.; Lee, J.J.; Jeon, I.Y.; Baek, J.B.; Kim, H.K. N-Doped Graphene Nanoplatelets as Superior Metal-Free Counter Electrodes for Organic Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **2013**, *7*, 5243-5250.

- [38]. Kavan, L.; Yum, J.H.; Grätzel, M. N Graphene Nanoplatelets Outperforming Platinum as the Electrocatalyst in Co-Bipyridine-Mediated Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.* **2011**, 11, 5501-5506.
- [39]. Bisquert, J. Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, 106, 325-333.
- [40]. Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Bueno, P.; Longo, E.; Bulho, L.O.S. Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **452** (1998) 229-234.
- [41]. Das, S.; Sudhagar, P.; Verma, V.; Song, D.; Ito, E.; Lee, S. Y.; Kang, Y. S.; Choi, W. Amplifying Charge-Transfer Characteristics of Graphene for triiodide Reduction in Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 3729-3736.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9<sup>ο</sup>

## Συμπεράσματα – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών με βάση τα ιοντικά υγρά και η στερεοποίησή τους, για εφαρμογή σε ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένων αγωγών, με σκοπό την αύξηση της σταθερότητας των κυψελίδων με την ελάχιστη δυνατή μείωση στα ηλεκτρικά τους χαρακτηριστικά και κατ'έπекταση την συνολική τους. Για το σκοπό αυτό έχουν παρασκευάστηκαν, στερεοποιήθηκαν και μελετήθηκαν με φασματοσκοπικές και ηλεκτροχημικές μεθόδους, διάφοροι συνδυασμοί ιοντικών υγρών και στερεοποιητών, σε ηλεκτρολύτες οι οποίοι εν συνεχεία ενσωματώθηκαν σε ηλιακές κυψελίδες που μελετήθηκαν πλήρως ως προς τα ηλεκτρικά τους χαρακτηριστικά, καθώς και την σταθερότητά τους. Τα κυριότερα συμπεράσματα από τη μελέτη αυτή συνοψίζονται παρακάτω.

### ***9.1 Διερεύνηση μιγμάτων δυαδικών ιοντικών υγρών για βελτιστοποίηση του ηλεκτρολύτη***

Μελετήθηκαν, χαρακτηρίστηκαν και ενσωματώθηκαν σε κυψελίδες ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών ηλεκτρολύτες στους οποίους τον ρόλο του διαλύτη παίζουν μείγματα ιοντικών υγρών (solvent free ηλεκτρολύτες). Αρχικά χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά το ιοντικό υγρό 1-propyl-3-methylimidazolium iodide (PMII), καθότι είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο της βιβλιογραφίας. Επιπλέον είναι εκείνο που, από την οικογένεια ιοντικών υγρών με ανιόν ιωδίου, έχει το μικρότερο ιξώδες και την μεγαλύτερη αγωγιμότητα. Στην συνέχεια προχωρήσαμε στην τροποποίηση του ιοντικού υγρού- διαλύτη, αναμιγνύοντας το PMII με ιοντικά υγρά χαμηλού ιξώδους και μεγάλης αγωγιμότητας, προκειμένου να χαμηλώσουμε το ιξώδες του ηλεκτρολύτη με ταυτόχρονη αύξηση της αγωγιμότητάς του. Στους ηλεκτρολύτες με μίγματα ιοντικών υγρών έγινε πλήρης ηλεκτροχημική μελέτη, μέσω γραμμικής βολταμετρίας και φασματοσκοπίας εμπέδησης, ενώ οι ηλεκτρολύτες όταν ενσωματώθηκαν σε ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών, κατάφεραν αποδόσεις της τάξης του 4,3 % υπό ακτινοβολία 1 ήλιου, ενώ σε χαμηλότερη ένταση ακτινοβολίας οι αποδόσεις υπερβαίνουν το 5,9%.



## **9.2 Επίδραση της ανθρακικής αλυσίδας του δευτερεύοντος ιοντικού υγρού στις ιδιότητες του ηλεκτρολύτη**

Παρασκευάστηκαν καινοτόμοι οξειδοαναγωγικοί ηλεκτρολύτες για ευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSCs) χρησιμοποιώντας διμερή μείγματα των ιοντικών υγρών (ILs) 1-propyl-3-methylimidazolium iodide (MPII) σε συνδυασμό με 1-alkyl-methylimidazolium tricyanomethanide,  $C_n\text{mimTCM}$  ( $n = 2, 4, 6, 8$ ) με σκοπό την μείωση του υψηλού ιξώδους του MPII. Η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των μειγμάτων IL ως συνάρτηση της θερμοκρασίας έδειξε ότι τόσο η πυκνότητα όσο και το ιξώδες εξαρτώνται έντονα από το είδος του κατιόντος  $C_n\text{mim}$  στο μείγμα. Στα αντίστοιχα φάσματα Raman κυριάρχησαν οι τρόποι ταλάντωσης των συστατικών του ιοντικού υγρού και επιβεβαιώθηκε η απουσία οποιασδήποτε ειδικής αλληλεπίδρασης, ανεξάρτητα από το μήκος της αλυσίδας του αλκυλίου  $C_n$ . Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες (συντελεστές διάχυσης του τριωδίου, ειδική αγωγιμότητα), προσδιορίστηκαν σε συμμετρικές κυψελίδες λεπτών υμενίων πλατίνας με την χρήση μετρήσεων πόλωσης και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS), και έδειξαν ότι τόσο η διάχυση όσο και η αγωγιμότητα μειώνονται με την αύξηση του ιξώδους, ενώ παράλληλα επιβεβαίωσαν τη συμβατότητα των ηλεκτρολυτών με την κάθοδο πλατίνας (Pt). Η ενσωμάτωση των νέων ηλεκτρολυτών σε διατάξεις DSCs ανέδειξε μια συστηματική εξάρτηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών κυψελίδων από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του  $C_n\text{mimTCM}$ . Η μέγιστη απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας ξεπέρασε το 5 και 6.5 % υπό φωτισμό 1 και 0.1 sun AM 1.5 G, αντίστοιχα, για το ιοντικό υγρό με τη μικρότερη ανθρακική αλυσίδα. Οι ηλιακές κυψελίδες χαρακτηρίστηκαν περαιτέρω από μετρήσεις φασματοσκοπίας EIS και IMPS, για την διερεύνηση των δυναμικών επανασύνδεσης των φορτίων, ταυτοποιώντας επιπλέον τις μετατοπίσεις των σταθμών της ζώνης αγωγιμότητας. Ακολούθησε στερεοποίηση των ηλεκτρολυτών με νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου, η οποία ανέδειξε ότι οι ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών με μεγάλο μήκος ανθρακικής αλυσίδας ( $n > 4$ ) όχι μόνο διατηρούν τις αποδόσεις τους, αλλά επίσης επιδεικνύουν μία ενίσχυση της απόδοσης κατά 22%, η οποία είναι πιο έντονη για τους ηλεκτρολύτες που περιέχουν ιοντικά υγρά με τις μακρύτερες (hexyl- και octyl-) αλκυλικές αλυσίδες.

## **9.3 Επίδραση της ανθρακικής αλυσίδας του πρωτεύοντος ιοντικού υγρού στις ιδιότητες του ηλεκτρολύτη**

Παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν μείγματα ιοντικών υγρών για την ανάπτυξη σύνθετων οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών με την ανάμιξη ενός προτύπου διαλύματος ιοντικού υγρού χαμηλού ιξώδους (EMimDCA, 1-ethyl-3-methylimidazolium

dicyanamide) με διάφορα ιοντικά υγρά ιωδίου με βάση το κατιόν μεθυλιμιδαζολίου (DMII, EMII, PMII, BMII και HMII). Οι νέοι ηλεκτρολύτες με βάση το διπλό άλας ιοντικού υγρού [CnCl<sub>1m</sub>]I-EMimDCA επέδειξαν ενδιαφέρουσες φυσικοχημικές ιδιότητες συμπεριλαμβανομένου του χαμηλού ιξώδους (10-110MPa s) και του υψηλού συντελεστή διάχυσης τριωδίου ( $D_{I_3^-} = 5$  έως  $10 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ), αντίστοιχα, χαρακτηριστικά που υπόσχονται αυξημένη απόδοση στις συσκευές DSC. Επιπλέον ρυθμίστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες και η αγωγιμότητά τους. Για την αγωγιμότητα εκτιμήθηκαν τιμές της τάξης του 2-4 mS<sub>cm</sub><sup>-1</sup>. Οι ηλιακές κυψελίδες με βάση αυτούς τους σύνθετους ηλεκτρολύτες πέτυχαν αποδόσεις άνω του 4% υπό φωτισμό 1 sun με την υψηλότερη απόδοση, 5.5%, να επιτυγχάνεται με το μείγμα EMimDCA-DMII. Οι αποδόσεις αυτές αυξήθηκαν περαιτέρω έως και το 6.5%, όταν οι κυψελίδες φωτίζονται υπό 0.1 sun.

#### **9.4 Στερεοποίηση με πολυμερή -σύγκριση ηλεκτρολυτών και μέσων στερεοποίησης**

Παρασκευάστηκαν οξειδοαναγωγικοί ηλεκτρολύτες με βάση ιοντικά υγρά, χωρίς διαλύτη και στη συνέχεια στερεοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το φυσικό πολυσακχαρίτη αгарόζη. Οι ηλεκτρολύτες χαρακτηρίστηκαν λεπτομερώς, και ερευνήθηκαν οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες, ενώ ενσωματώθηκαν σε ευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSCs), που παρουσίασαν εξαιρετική απόδοση (PCE=3.98%), υψηλότερη από του αντίστοιχου υγρού ηλεκτρολύτη (PCE=3.84%). Ταυτόχρονα, τέθηκαν υπό σύγκριση με DSCs που χρησιμοποιούν στερεούς οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες με βάση το οξείδιο του πολυαιθυλενίου. Η σύγκριση αυτή τόνισε την σταθερότητα της συσκευής και τις μεγάλες δυνατότητες των βιοπολυμερών ως αποτελεσματικοί στερεοποιητές.

#### **9.5 Ηλεκτρολύτες με βάση το Co(II/III) που έχουν στερεοποιηθεί με νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub>**

Παρασκευάστηκε ένας καινοτόμος οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης για ευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSCs) στερεοποιημένος με άμορφα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου (silica) σε ένα υγρό σύστημα που περιείχε το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> διαλυμένο σε διαλύτη μεθοξυπροπιονιτριλίου (MPN). Το καινοτόμο υλικό χαρακτηρίστηκε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας Raman και οι οπτικές του ιδιότητες εξετάστηκαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-VIS). Μελετήθηκαν οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες (διάχυση, αγωγιμότητα συμβατότητα ηλεκτρολύτη-καθόδου) σε συμμετρικές κυψελίδες λεπτών υμενίων

χρησιμοποιώντας μετρήσεις πολωσιμότητας και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS). Παρασκευάστηκαν ημι-στερεές ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες, ενσωματώνοντας αυτόν τον ηλεκτρολύτη, οι οποίες επέδειξαν αποδόσεις μετατροπής ηλιακής ενέργειας της τάξης του 2.6% υπό ακτινοβολία 1 ηλίου ( $1 \text{ sun} = 1000 \text{ W m}^{-2}$ ) AM1.5G, που αντιστοιχεί στο 73% της απόδοσης που είχε επιτευχθεί με τον αντίστοιχο υγρό ηλεκτρολύτη αναφοράς. Η απόδοση της κυψελίδας εξαρτάται από τις συνθήκες φωτισμού και αυξάνει σημαντικά, φτάνοντας το 4%, υπό ακτινοβολία 0.23 ηλίου. Οι ηλιακές κυψελίδες χαρακτηρίστηκαν επίσης με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy- EIS) και της φασματοσκοπίας διαμορφωμένης έντασης φωτορεύματος (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy- IMPS) με σκοπό να διερευνηθεί η μεταφορά φορτίου και η δυναμική επανασύνδεσης, πιθανές μετατοπίσεις της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού, οι μεταβολές των αντιστάσεων των διεπιφανειών και των ωμικών αντιστάσεων καθώς και οι μεταβολές του ρυθμού διάχυσης διαμέσου του φωτοηλεκτροδίου. Επιβεβαιώθηκε ότι οι ηλιακές κυψελίδες με βάση τον στερεοποιημένο ηλεκτρολύτη παρουσιάζουν ελαφρά ενισχυμένη φωτοτάση σε σύγκριση με αυτό του υγρού ηλεκτρολύτη εξαιτίας της μετατόπισης της ζώνης αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$ , κατά την επαφή με τον ηλεκτρολύτη προς πιο αρνητικές τιμές. Το γεγονός αυτό έχει ως επακόλουθο μειωμένο φωτόρευμα που απορρέει κυρίως από την περιορισμένη διάχυση σωματιδίων  $\text{Co}^{3+}$  μέσα από τους πόρους του φωτοηλεκτροδίου  $\text{TiO}_2$ .

### ***9.6 Αντίθετα ηλεκτρόδια οξειδίου του γραφενίου ανηγμένου με βιταμίνη C για κυψελίδες με ηλεκτρολύτη κοβαλτίου***

Παρασκευάστηκε ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGOV) με χημική αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου (GO), χρησιμοποιώντας βιταμίνη C, μια μέθοδο αποτελεσματική, χαμηλού κόστους και φιλική προς το περιβάλλον. Πραγματοποιήθηκε λεπτομερής χαρακτηρισμός με τεχνικές XRD, SEM και micro-Raman οι οποίες επιβεβαίωσαν την επιτυχή αναγωγή των GO. Εναποτέθηκαν λεπτά υμένια του rGOV με διάφορα πάχη, μέσω της επικάλυψης διά περιστροφής (spin coating), πάνω σε γυάλινα υποστρώματα FTO, τα οποία στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν ως αντίθετα ηλεκτρόδια (CEs) σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSSC), σε ένα σύστημα που ενσωματώνει την οργανική χρωστική D35 ως ευαισθητοποιητή και το οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+} / \text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Αυτές οι διατάξεις παρουσίασαν υψηλές τιμές φωτορεύματος ( $J_{sc}$ ) και τάσης ανοικτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ), τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα βελτιωμένη φωτοβολταϊκή απόδοση. Τα νέα ηλεκτρόδια rGOV αποτελούν

μια εξαιρετική, χαμηλού κόστους και φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική λύση στις ακριβές καθόδους με βάση την πλατίνα.

## 9.7 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Ως συνέχεια της παρούσας εργασίας ενδιαφέρον θα είχαν τα ακόλουθα:

1. Ενσωμάτωση ιοντικών υγρών και διερεύνηση της επίδρασής τους σε ηλιακές κυψελίδες ημιαγωγών ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες και κυψελίδες περοβσκιτών [1,2]
2. Διερεύνηση μέσων στερεοποίησης ηλεκτρολυτών κοβαλτίου και μελέτη της επίδρασης ιοντικών υγρών στους εν λόγω ηλεκτρολύτες
3. Στερεοποίηση του υδατικού ηλεκτρολύτη, για ηλιακές κυψελίδες κβαντικών τελειών με πλήθος βιοπολυμερών
4. Μελέτη περοβσκιτικών υλικών ως μεταφορείς οπών για αντικατάσταση του ηλεκτρολύτη, τόσο σε κυψελίδες DSC, όσο και σε QDSSC [3-7]

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1]. Seo, J.-Y., Matsui, T., Luo, J., Correa-Baena, J.-P., Giordano, F., Saliba, M., Schenk, K., Ummadisingu, A., Domanski, K., Hadadian, M., Hagfeldt, A., Zakeeruddin, S. M., Steiner, U., Grätzel, M. and Abate, A. (2016), Ionic Liquid Control Crystal Growth to Enhance Planar Perovskite Solar Cells Efficiency. *Adv. Energy Mater.*, 1600767

[2]. Yang, D., Yang, R., Ren, X., Zhu, X., Yang, Z., Li, C. and Liu, S. (2016), Hysteresis-Suppressed High-Efficiency Flexible Perovskite Solar Cells Using Solid-State Ionic-Liquids for Effective Electron Transport. *Adv. Mater.*, 28: 5206–5213

[3]. Meng-Lin Tsai, Wan-Rou Wei, Libin Tang, Hung-Chih Chang, Shih-Hsiang Tai, Po-Kang Yang, Shu Ping Lau, Lih-Juann Chen, Jr-Hau He, Si Hybrid Solar Cells with 13% Efficiency via Concurrent Improvement in Optical and Electrical Properties by Employing Graphene Quantum Dots, *ACS Nano*, 2016, 10 (1), pp 815–821

[4]. Jeong-Hyeok Im, Chang-Ryul Lee, Jin-Wook Lee, Sang-Won Parka, Nam-Gyu Park, 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell, *Nanoscale*, 2011,3, 4088-4093

[5]. Zhijun Ning, Xiwen Gong, Riccardo Comin, Grant Walters, Fengjia Fan, Oleksandr Voznyy, Emre Yassitepe, Andrei Buin, Sjoerd Hoogland, Edward H. Sargent, Quantum-dot-in-perovskite solids, *Nature*, 2015, 523, 324–328

[6]. Ying Yang, Wenyong Wang, Effects of incorporating PbS quantum dots in perovskite solar cells based on CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, *Journal of Power Sources*, Volume 293, 20 October 2015, Pages 577-584

[7]. Yi Li, Jun Zhu, Yang Huang, Junfeng Wei, Feng Liu, Zhipeng Shao, Linhua Hu, Shuanghong Chen, Shangfeng Yang, Junwang Tang, Jianxi Yaod, Songyuan Dai, Efficient inorganic solid solar cells composed of perovskite and PbS quantum dots, *Nanoscale*, 2015,7, 9902-9907

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

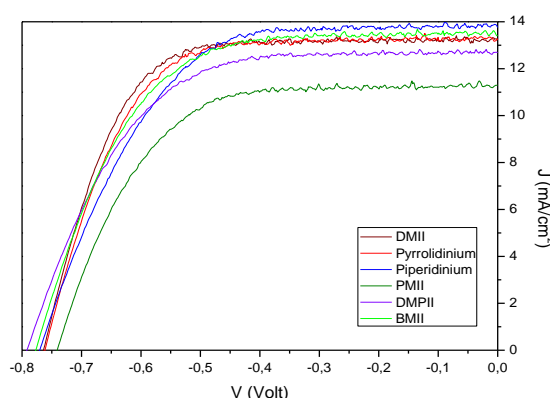
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται αποτελέσματα, με μία σύντομη εξήγηση, από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά την διάρκεια της διατριβής, με στόχο την βελτιστοποίηση των συστημάτων των ηλεκτρολυτών, που εν τέλει μελετήθηκαν πλήρως στα κεφάλαια που προηγήθηκαν

## Π.1 Ηλεκτρολύτες με οργανικούς διαλύτες

Μελετήθηκε η επίδραση του διαλύτη, των προσθέτων, του είδους του ιοντικού υγρού καθώς και της συγκέντρωσης αυτού στον ηλεκτρολύτη, μέσω της ενσωμάτωσης του ηλεκτρολύτη σε ηλιακές κυψελίδες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω

### • Επίδραση είδους ιοντικού υγρού

Σύσταση ηλεκτρολυτών → Ιοντικό υγρό (1M) – LiI (0.05 M) – I<sub>2</sub> (0.015 M) – 4TBP (0.5 M) & GuSCN (0.1 M) σε διαλύτη ACN/VLN (85:15 v/v)

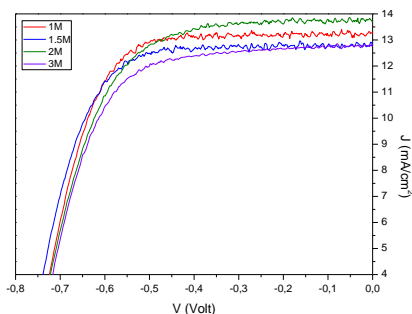


Ιοντικό υγρό	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	η (%)
PMII	11.3	0.741	0.63	5.2
DMII	13.27	0.775	0.66	6.77
DMPII	12.76	0.787	0.58	5.82
BPII	13.56	0.775	0.64	6.68
EMpyrI	13.23	0.76	0.66	6.7
EMpipI	13.76	0.77	0.60	6.34

*Σχήμα 1*: Χαρακτηριστικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος-τάσης και πίνακας με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά ευαισθητοποιημένων κυψελίδων που κατασκευάστηκαν με τους ανωτέρω ηλεκτρολύτες, με διάφορα ιοντικά υγρά

### • Επίδραση συγκέντρωσης ιοντικού υγρού

Σύσταση ηλεκτρολυτών → 1,3 Dimethylimidazolium iodide (DMII) (X M) – LiI (0.05 M) – I<sub>2</sub> (0.015 M) – 4TBP (0.5 M) & GuSCN (0.1 M) σε διαλύτη ACN/VLN 85:15 v/v

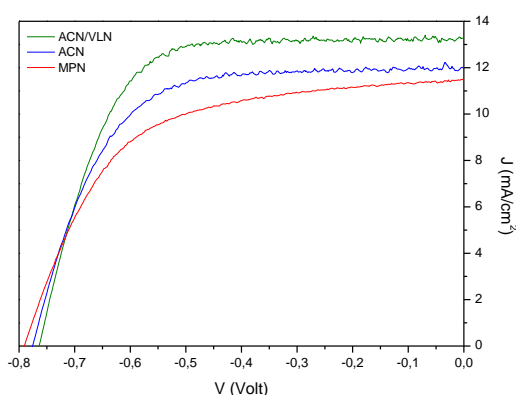


Συγκέντρωση DMII	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	η (%)
1 M	13.27	0.776	0.66	6.77
1.5 M	12.78	0.778	0.66	6.85
2 M	13.67	0.768	0.54	6.67
3 M	12.83	0.750	0.65	6.37

Σχήμα 2 : Χαρακτηριστικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος-τάσης και πίνακας με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά ευαισθητοποιημένων κυψελίδων που κατασκευάστηκαν με τους ανωτέρω ηλεκτρολύτες, με διάφορες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού

### • Επίδραση διαλύτη

Σύσταση ηλεκτρολυτών → 1,3 Dimethylimidazolium iodide (DMII) (1M) - LiI (0.05 M) - I<sub>2</sub> (0.015 M) - 4TBP (0.5 M) & GuSCN (0.1 M) σε διαλύτη X

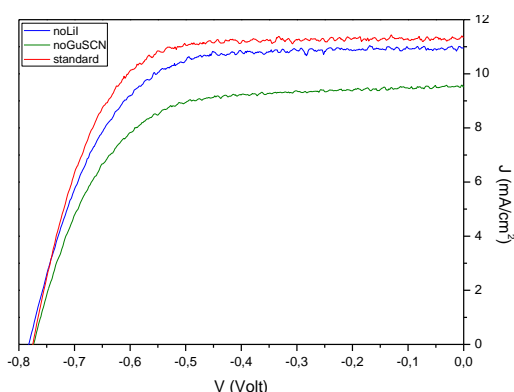


Διαλύτης	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	η (%)
MPN	11.90	0.789	0.64	6.0
ACN	11.96	0.776	0.65	6.03
ACN/VLN	13.27	0.775	0.66	6.77

Σχήμα 3 : Χαρακτηριστικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος-τάσης και πίνακας με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά ευαισθητοποιημένων κυψελίδων που κατασκευάστηκαν με τους ανωτέρω ηλεκτρολύτες, με διάφορους διαλύτες

### • Επίδραση προσθέτων

Σύσταση ηλεκτρολυτών → Αρχική σύσταση = 1,3 Dimethylimidazolium iodide (DMII) (1 M) - LiI (0.05 M) - I<sub>2</sub> (0.015 M) - 4TBP (0.5 M) & GuSCN (0.1 M) σε διαλύτη ACN/VLN 85:15 v/v



Σύσταση	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	η (%)
No LiI	10.95	0.783	0.65	5.59
No GuSCN	9.53	0.774	0.64	4.74
standard	13.27	0.775	0.66	6.77

Σχήμα 4 : Χαρακτηριστικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος-τάσης και πίνακας με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά ευαισθητοποιημένων κυψελίδων που κατασκευάστηκαν με τους ανωτέρω ηλεκτρολύτες, με παραλλαγές στα πρόσθετα

Τα ανωτέρω πειράματα μας έδειξαν πως το πιο αποτελεσματικό ιοντικό υγρό, για ηλεκτρολύτη που περιέχει οργανικό διαλύτη είναι το 1,3-Dimethylimidazolium Iodide, σε συγκέντρωση 1,5 M, με πρόσθετα τα LiI & GuSCN, διαλυμένα σε διαλύτη ACN/VLN. Μέσω αυτής της μελέτης καταλήξαμε σε έναν βελτιστοποιημένο ηλεκτρολύτη, που περιέχει οργανικό διαλύτη, οποίος αφ'ενός επέδειξε αποδόσεις της τάξης του 6,5 % (μέσος όρος) ένα αποτέλεσμα αρκετά ικανοποιητικό, αφετέρου επέδειξε την σταθερότητα που χρειάζεται ώστε να μπορούμε πλέον ως ηλεκτρολύτη «αναφορά» για τα μελλοντικά μας πειράματα

## **Π.2 Επίδραση συγκέντρωσης ιωδίου (I<sub>2</sub>)**

Το I<sub>2</sub> είναι το βασικό συστατικό των υπό μελέτη ηλεκτρολυτών, καθώς συνεισφέρει το I<sub>3</sub><sup>-</sup> στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Όμως, παρόλο που το συγκεκριμένο οξειδοαναγωγικό ζεύγος είναι το πλέον διαδεδομένο και αποδοτικό μεταξύ των όσων έχουν μελετηθεί ως τώρα, η παρουσία I<sub>2</sub> μπορεί να προκαλέσει φθορές και να αποτελέσει τροχοπέδη στην σταθερότητα των κυψελίδων, καθώς οι ρίζες που σχηματίζονται κατά την οξειδοαναγωγή, ως αποτέλεσμα των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (I<sup>-</sup> και I<sub>2</sub><sup>-</sup>) είναι πολύ δραστικές και μπορεί να προκαλέσουν ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις με την χρωστική, τον διαλύτη ή την πλάτινα στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Επιπλέον, τα ιοντικά υγρά, μέσα με ιξώδες έως και 1000 φορές μεγαλύτερο από αυτό των συνηθισμένων οργανικών διαλυτών, απαιτούν μεγαλύτερη συγκέντρωση ιωδίου προκειμένου να αυξηθεί η αγωγιμότητά τους, αλλά και να μειωθεί το ιξώδες τους ώστε να έχουμε λιγότερες επανασυνδέσεις φορτίων και μεγαλύτερες τιμές διάχυσης, για ένα πιο αποτελεσματικό σύστημα. Αύξηση όμως της συγκέντρωσης του ιωδίου συνεπάγεται ισχυρή απορρόφηση ακτινοβολίας από το ίδιο το ιώδιο στο ορατό φάσμα. Γι'αυτό είναι πολύ σημαντική η βελτιστοποίηση της συγκέντρωσης ιωδίου στους ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών. Προς αυτή την κατεύθυνση πραγματοποιήθηκε εκτενής μελέτη 5 ηλεκτρολυτών, ίδιας σύστασης και διαφορετικής συγκέντρωσης ιωδίου.

### **Αποτελέσματα - Συζήτηση**

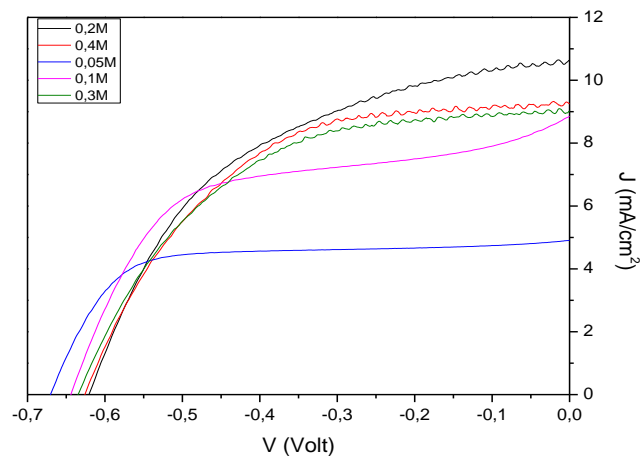
Προκειμένου να βελτιστοποιήσουμε την συγκέντρωση I<sub>2</sub>, παρασκευάστηκαν 5 ηλεκτρολύτες πανομοιότυποι, με διαφορετική συγκέντρωση I<sub>2</sub> ο καθένας. Το ιοντικό υγρό που χρησιμοποιήθηκε είναι το 1-propyl-3-methylimidazolium iodide (PMII) , καθότι είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο της βιβλιογραφίας. Επιπλέον είναι εκείνο που, από την οικογένεια ιοντικών υγρών με ανιόν ιωδίου, έχει το μικρότερο ιξώδες και την μεγαλύτερη αγωγιμότητα.



Στους ηλεκτρολύτες έγινε πλήρης ηλεκτροχημική μελέτη, μέσω γραμμικής βολταμετρίας και φασματοσκοπίας εμπέδησης.

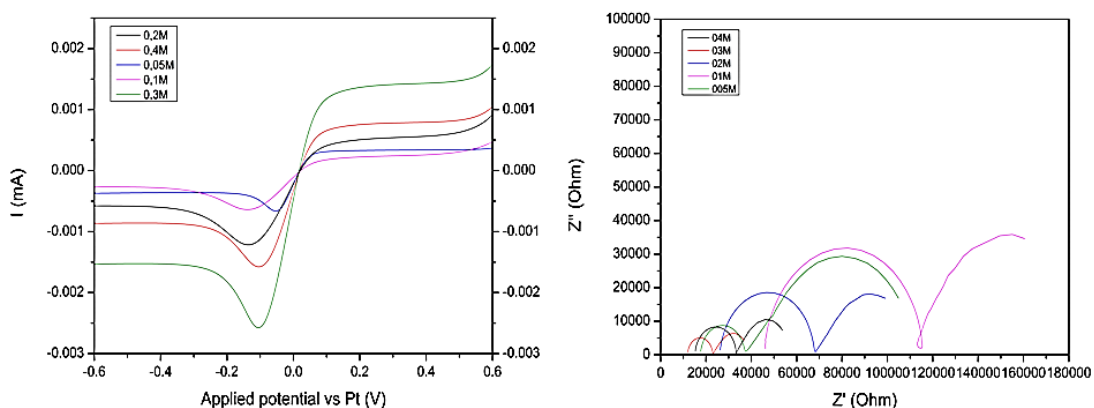
- Σύσταση ηλεκτρολυτών  $\rightarrow$  PMII - LiI (0.1 M) -  $I_2$  (X M) - 4TBP (0.4 M) , X= 0,05 - 0,1 - 0,2- 0,3 - 0,4 M

Από το χαρακτηριστικό διάγραμμα J-V για τις κυψελίδες που κατασκευάστηκαν με τους ηλεκτρολύτες υπολογίσαμε τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των κυψελίδων, καθώς και την συνολική τους απόδοση μετατροπής ηλιακής ενέργειας.



Σχήμα 1 : Χαρακτηριστικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος-τάσης ευαισθητοποιημένων κυψελίδων που κατασκευάστηκαν με τους ηλεκτρολύτες με διαφορετική συγκέντρωση  $I_2$

Μέσω της βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης υπολογίσαμε τον συντελεστή διάχυσης του  $I_3^-$  για κάθε ηλεκτρολύτη, ενώ μέσω της φασματοσκοπίας εμπέδησης σε συμμετρικά κελιά 2 ηλεκτροδίων βρήκαμε τις αντιστάσεις μεταφοράς των φορτίων και υπολογίσαμε την αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών.



Σχήμα 2 : Βολταμμογράφημα γραμμικής σάρωσης και διαγράμματα Nyquist Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης σε 0V για τους 5 ηλεκτρολύτες



Πίνακας 1 : Πίνακας συντελεστών διάχυσης και αγωγιμότητας, που προέκυψαν από τις ανωτέρω μετρήσεις

Συγκέντρωση I <sub>2</sub> (M)	Απόδοση - η (%)	Συντελεστής Διάχυσης -D I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (x 10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> /s)		Αγωγιμότητα σ (x10 <sup>-4</sup> mS/cm)
		LSV	EIS	
0.05	2,31	3.62	4.84	10.8
0.1	3,11	1.3	1.46	4.12
0.2	3,31	1.42	2.06	7.25
0.3	3,28	2.5	3.98	15.84
0.4	3,09	1.05	3.44	12.53

Από τα βολταμμογραφήματα για τους 5 ηλεκτρολύτες μπορούμε να δούμε πως το ρεύμα κορεσμού και για τα 5 συστήματα είναι περίπου το ίδιο, εκτός από την περίπτωση του ηλεκτρολύτη με 0,3M I<sub>2</sub>, του οποίου το ρεύμα κορεσμού είναι εμφανώς μεγαλύτερο, υπονοώντας πως ο συγκεκριμένος ηλεκτρολύτης μπορεί να «κουβαλήσει» μεγαλύτερο φορτίο. Αυτό το δείχνει η τελική του απόδοση, η οποία είναι η δεύτερη μεγαλύτερη που είχαμε με αυτή την σειρά ηλεκτρολυτών, αλλά και η μεγάλη τιμή αγωγιμότητας που παρουσιάζει. Παρόλαυτά, ο συντελεστής διάχυσης για αυτόν τον ηλεκτρολύτη δεν είναι ο μεγαλύτερος, όπως μπορεί να περίμενε κανείς. Αυτό είναι πιθανό να συμβαίνει λόγω της μεγάλης επανασύνδεσης που παρουσιάζει το σύστημα καθώς η συγκέντρωση του I<sub>2</sub> είναι αρκετά μεγάλη (10 φορές μεγαλύτερη απ'ότι για τι βέλτιστο σύστημα με οργανικό διαλύτη) και είναι ο λόγος για τον οποίο δεν θα επιλέγαμε το εν λόγω σύστημα ως βέλτιστο.

Για πολύ μικρές (0,05M) και πολύ μεγάλες (0,4M) συγκεντρώσεις τα αποτελέσματα είναι παρόμοια : μέτρια απόδοση σχετικά χαμηλή διάχυση ιόντων και ικανοποιητική αγωγιμότητα, που όμως δεν δίνει στα συστήματα υπεροχή όσο αφορά την απόδοσή τους.

Η βέλτιστη τιμή στην οποία καταλήξαμε είναι η συγκέντρωση 0,2M, η οποία μας δίνει και την καλύτερη συνολική απόδοση.

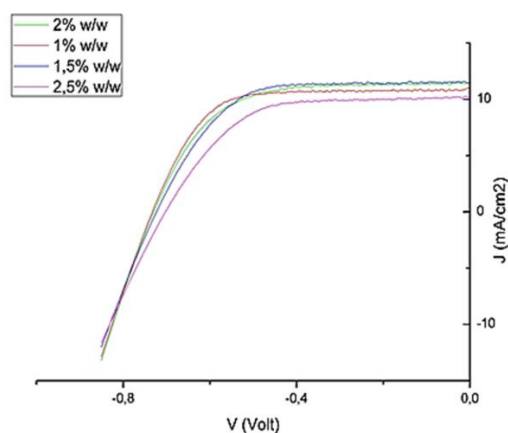
### Π.3 Στερεοποίηση ηλεκτρολυτών με ιοντικά υγρά ως διαλύτη

Κατόπιν, προχωρήσαμε στην στερεοποίηση των βέλτιστων ηλεκτρολυτών, χωρίς οργανικό διαλύτη, που προέκυψαν από προηγούμενα βήματα, με διάφορα μέσα

- Στερεοποίηση με πολυμερή

Τα περισσότερα πολυμερή φαίνονται να μην μπορούν να διαλυθούν στα ιοντικά υγρά, κάτι που επιβεβαιώσαμε κάνοντας δοκιμαστικά πειράματα με μια πληθώρα πολυμερών όπως τα : PVA (polyvinyl acetate), PVOH(polyvinyl alcohol), PMMA(polymethyl

methacrylate), PVDF-HFP(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) και ζελατίνη. Τα πολυμερή που διαλύονται πλήρως στα ιοντικά υγρά και καταφέρνουν να στερεοποιήσουν τους ηλεκτρολύτες, δίνοντας ένα ομογενές υλικό, είναι τα πολυμερή του αιθυλενοξειδίου (PEO – polyethylene oxide). Ο ηλεκτρολύτης που είχε την καλύτερη απόδοση, ενώ ήταν πλήρως και ομογενώς στερεοποιημένος, ήταν ο ηλεκτρολύτης με βάση το μίγμα ιοντικών υγρών PMII/EMIDCA με προσθήκη 1% w/v πολυαιθυλενοξειδίου με μοριακό βάρος 2.000.000 gr/mol. Το ποσοστό αυτό προέκυψε μετά από δοκιμές διάφορων ποσοστών του ίδιου πολυμερούς, αλλά και πολυαιθυλενοξειδίου με διαφορετικά μοριακά βάρη (4.000.000 και 600.000), τα οποία όμως είτε δεν κατάφεραν την πλήρη στερεοποίηση του ηλεκτρολύτη, είτε χαμήλωναν τις αποδόσεις κατά μεγάλο ποσοστό. Οι αποδόσεις και τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των κυψελίδων που κατασκευάστηκαν με τον ηλεκτρολύτη που προέκυψε μετά την προσθήκη του πολυαιθυλενοξειδίου 2.000.000 gr/mol παρουσιάζονται στην συνέχεια.



% w/w PEO 2000000	Jsc (mA cm-2)	Voc (mV)	FF	η%
0	12.15	730	0.65	5.74
1	10.91	733	0.69	5.53
1.5	11.5	723	0.65	5.37
2	10.94	727	0.6	4.77
2.5	10.18	700	0.62	4.43

**Σχήμα 1:** Χαρακτηριστική καμπύλη J-V και πίνακας ηλεκτρικών παραμέτρων για κυψελίδες που κατασκευάστηκαν με τους στερεοποιημένους ηλεκτρολύτες

### • Στερεοποίηση με οξείδια

Τα πολυμερή παρόλο που στερεοποιούν επαρκώς τους ηλεκτρολύτες, σε κάποιες περιπτώσεις χωρίς μεταβολή των χαρακτηριστικών παραμέτρων της κυψελίδας, εμφανίζουν έντονο πρόβλημα σταθερότητας, καθώς είναι γνωστό ότι το πολυαιθυλενοξείδιο έχει την τάση να κρυσταλλώνει, κάτι που ,πράγματι, συνέβη και στους ηλεκτρολύτες που παρασκευάσαμε , κάποιες μέρες μετά την Παρασκευή τους. Το πρόβλημα αυτό σε ηλεκτρολύτες οργανικών διαλυτών λύνεται με την χρήση υλικών πλήρωσης. Στην περίπτωση των ηλεκτρολυτών όπου ο διαλύτης είναι το ιοντικό υγρό τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά, αφού το υλικό πλήρωσης, αδυνατώντας να διαλυθεί πλήρως στο ιοντικό υγρό, μετά από κάποιο χρόνο εμφάνιζε καθίζηση στο κάτω μέρος των ηλεκτρολυτών.

Για τον λόγο αυτό, στραφήκαμε στα οξείδια μετάλλων για να καταφέρουμε να φτιάξουμε έναν στερεό και παράλληλα σταθερό ηλεκτρολύτη. Έγιναν δοκιμές με διάφορα οξείδια ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ) τα οποία δεν διαλύονταν στα ιοντικά υγρά. Το οξείδιο που διαλύθηκε στον ηλεκτρολύτη και κατάφερε να δώσει αποδόσεις εξίσου καλές με τον υγρό και σε κάποιες περιπτώσεις ακόμα και βελτιωμένες ήταν το διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ). Ενσωμάτωση του  $\text{SiO}_2$  έγινε στους βελτιστοποιημένους ηλεκτρολύτες, τόσο με οργανικό διαλύτη όσο και με μίγμα ιοντικών υγρών και τα αποτελέσματα ήταν και στις 2 περιπτώσεις τα ίδια: ένας ηλεκτρολύτης στερεός και σταθερός σε σύσταση και απόδοση. Τα αποτελέσματα σε μορφή πίνακα και γραφικών παραστάσεων παρουσιάζονται ακολούθως

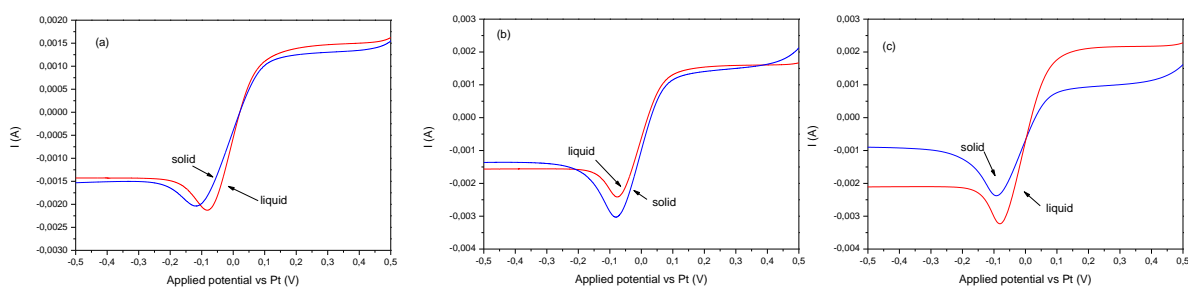
#### **Π.4 Στερεοποίηση ηλεκτρολυτών με νανοσωματίδια $\text{SiO}_2$**

Η στερεοποίηση του ηλεκτρολύτη με νανοσωματίδια διοξειδίου πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ , 7 nm) έδωσε ιδιαίτερος ενθαρρυντικά αποτελέσματα, αφού οι κυψελίδες διατήρησαν έως και το 100% της αρχικής τους απόδοσης. Η περαιτέρω διερεύνηση της επίδρασης του  $\text{SiO}_2$  στον ηλεκτρολύτη που πραγματοποιήθηκε σε διάφορα συστήματα ιοντικών υγρών επιβεβαίωσε τα παραπάνω αποτελέσματα, οδηγώντας στη δημιουργία ενός ηλεκτρολύτη στερεού, εξίσου αποτελεσματικού με τον αντίστοιχο υγρό.

Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτών, με βάση το δυαδικό σύστημα ιοντικών υγρών MPII/EMIm-X [όπου X= DCA (dicyanamide), TCB (tetracyanoborate), TCM (tricyanomethanide)] μελετήθηκαν προκειμένου να καθοριστούν η αγωγιμότητα και ο συντελεστής διάχυσης του κάθε συστήματος. Αυτές οι παράμετροι, οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά την αποτελεσματικότητα των ηλεκτρολυτών, προσδιορίστηκαν από μετρήσεις Βολταμετρίας Γραμμικής Σάρωσης (Σχήμα 1) και Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (Σχήμα 2) που πραγματοποιήθηκαν σε συμμετρικές κυψελίδες τύπου Pt/ηλεκτρολύτης/Pt. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης συνοψίζονται στον πίνακα 1.

Αρχικά υπολογίστηκε ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων τριωδίου  $\text{I}_3^-$  του κάθε ηλεκτρολύτη ( $D_{app}$ ), από το οριακό καθοδικό ρεύμα που εμφανίζεται στα γραμμικά βολταμμογραφήματα σάρωσης και σύμφωνα με την σχέση  $D_{app} = J_{lim}l / (2nFC)$  [7] όπου  $J_{lim}$  είναι η πυκνότητα οριακού ρεύματος,  $l$  είναι η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων,  $F$  είναι η σταθερά Faraday,  $C$  είναι η αρχική συγκέντρωση του  $\text{I}_3^-$  και  $n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που απαιτούνται για την αναγωγή του ιόντος τριϊωδίου σε ιωδιούχο ιόν, στην οξειδοαναγωγική αντίδραση  $\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{I}^-$ . Οι συντελεστές αγωγιμότητας παρουσιάζουν διαφορές, ανάλογα με το σύστημα ιοντικών υγρών που

χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης, υποδεικνύοντας το πιο αποτελεσματικό σύστημα για χρήση σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες. Οι τιμές τους, δε, κυμαίνονται από  $3.04$  έως  $3.66 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Η ίδια τάση παρατηρείται αντίστοιχα και στους στερεοποιημένους με  $\text{SiO}_2$  ηλεκτρολύτες, οι οποίοι παρουσιάζουν τιμές συντελεστού διάχυσης από  $2.45$  έως  $3.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

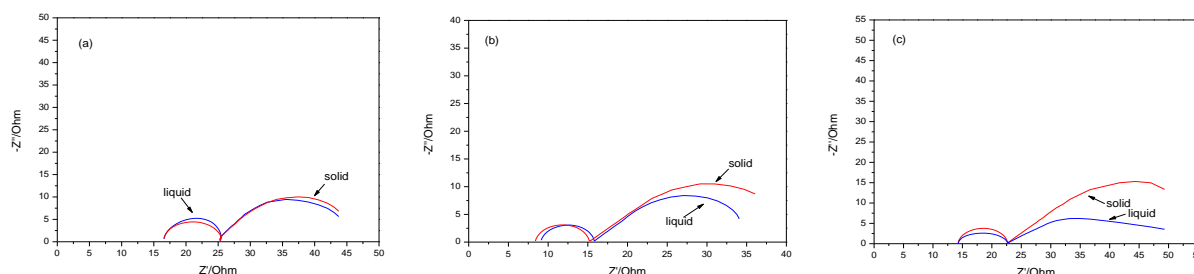


**Σχήμα 1.** Γραμμικά βολταμογραφήματα για ηλεκτρολύτες που περιέχουν το δυαδικό μίγμα ιοντικών υγρών MPII/EMImTCM (a) MPII/EMIDCA (b) & MPII/EMImTCB (c).

Οι συντελεστές διάχυσης του τριϊωδίου υπολογίστηκαν στην συνέχεια μέσω Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης, στα ίδια συμμετρικά κελιά Pt/ηλεκτρολύτης/Pt. Τα φάσματα που προέκυψαν αποτελούνται από 2 ημικύκλια, τα οποία αντιστοιχούν στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου στην διεπιφάνεια Pt/ηλεκτρολύτης και στην διάχυση των ιόντων στον ηλεκτρολύτη αντίστοιχα [8]. Χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα του τύπου  $R_s(C_{dl}[R_{ct}O])$  [4], όπου  $R_s$  είναι η εν σειρά αντίσταση, τα  $R_{ct}$  και  $C_{dl}$  αντιστοιχούν στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου και την χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας στην διεπιφάνεια Pt/ηλεκτρολύτης αντίστοιχα, και  $O$  είναι ένα στοιχείο που καθορίζει την σύνθετη αντίσταση της διάχυσης, η οποία εκφράζεται μέσω της σχέσης  $Z_{Dif}(\omega) = R_{Dif} \{ [\coth(j\omega\tau)^{1/2}] / (j\omega\tau)^{1/2} \}$  με  $R_{Dif} = B/Y_o$  και  $\tau = B^2$ . Όλες οι βασικοί παράμετροι συνοψίζονται στον πίνακα 1. Οι συμμετρικές κυψελίδες, που περιέχουν τους διαφορετικούς ηλεκτρολύτες διαφέρουν στην ωμική αντίσταση, και εφόσον οι αντιστάσεις των 2 ηλεκτροδίων είναι πανομοιότυπες για όλα τα συστήματα, αυτή η διαφορά αντικατοπτρίζει την αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών. Χρησιμοποιώντας την απλή σχέση  $\kappa = 1/\rho$  (και  $\rho = R_s A/l$ ) [9], όπου  $\kappa$  είναι η ειδική αγωγιμότητα,  $\rho$  είναι η ειδική αντίσταση και  $A$  είναι η ενεργός επιφάνεια της κυψελίδας σε  $\text{cm}^2$ , μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές αγωγιμότητας για τα συστήματα των ηλεκτρολυτών, τόσο υγρά, όσο και στερεοποιημένα.

Με την μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης, ελήφθησαν διαφορετικές τιμές συντελεστών διάχυσης απ'ότι με την μέθοδο της Βολταμετρίας Γραμμικής Σάρωσης ( $4.8$  έως  $5.89 \text{ mS cm}^{-1}$  για τα υγρά συστήματα και  $2.25$  έως  $3.549$

mS cm<sup>-1</sup> για τα στερεοποιημένα) , παρόλαυτά, αφενός η τάξη μεγέθους είναι η ίδια, αφετέρου παρατηρείται και εδώ η ίδια τάση : ξεχωρίζει το πιο αποδοτικό δυαδικό σύστημα ιοντικών υγρών, ενώ η προσθήκη SiO<sub>2</sub> στους ηλεκτρολύτες δεν επηρεάζει την διάχυση των ιόντων, καθιστώντας το οξείδιο αυτό ένα από τα αποτελεσματικότερα μέσα στερεοποίησης ηλεκτρολυτών για ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες.

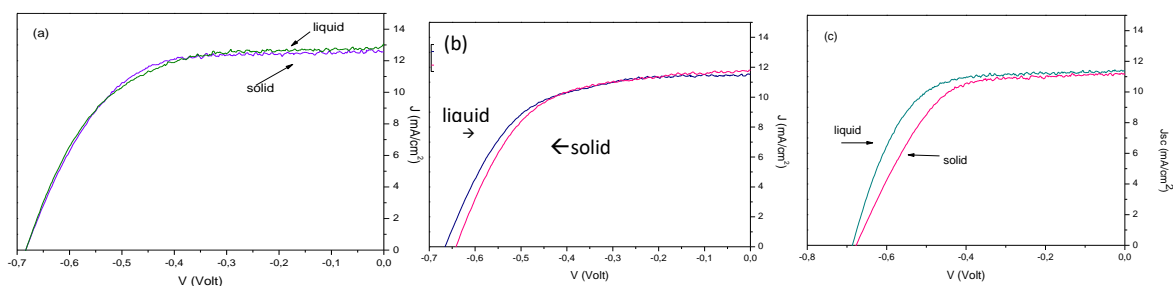


**Σχήμα 2.** Συγκριτικά διαγράμματα Nyquist που προέκυψαν από την φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης για τους 3 ηλεκτρολύτες που περιέχουν το δυαδικό μίγμα ιοντικών υγρών MPlI/EMITCM (a) MPlI/EMIDCA (b) & MPlI/EMITCB (c).

**Πίνακας 1.** Συντελεστές διάχυσης D ιόντων τριϊωδίου που υπολογίστηκαν με τις μεθόδους LSV & EIS για τα ζεύγη υγρών και στερεοποιημένων ηλεκτρολυτών ιοντικών υγρών

MPlI/X ιοντικό υγρό	DI <sub>3</sub> <sup>-</sup> (10 <sup>-7</sup> X cm <sup>2</sup> /s) Υγρός ηλεκτρολύτης		DI <sub>3</sub> <sup>-</sup> (10 <sup>-7</sup> X cm <sup>2</sup> /s) Ηλεκτρολύτης+ SiO <sub>2</sub>	
	LSV	EIS	LSV	EIS
MPlI/EmiTCM	3.74	4.80	3.50	3.54
MPlI/EMITCB	5.14	5.81	2.45	2.25
MPlI/EMIDCA	3.82	5.25	3.33	2.94

Οι ηλεκτρολύτες που παρασκευάστηκαν, τόσο υγροί όσο και στερεοποιημένοι, ενσωματώθηκαν σε ηλιακές κυψελίδες. Οι κυψελίδες με βάση τα υμένια νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub>, ευαισθητοποιημένα με την χρωστική Z907 μελετήθηκαν ως προς την επίδοσή τους ως φωτοβολταϊκά στοιχεία. Τα χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας φωτορεύματος- τάσης (J-V curve – Σχήμα 3) προέκυψαν μετά από σάρωση σε εφαρμοζόμενα δυναμικά από 0 V ως την τάση ανοιχτού κυκλώματος, υπό σταθερές συνθήκες ακτινοβολίας 1 ήλιου (AM 1.5G) και οι ηλεκτρικές παράμετροι παρουσιάζονται στον πίνακα 2 . Ακολουθούν τα χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος- τάσης για τα 3 συστήματα που μελετήθηκαν (Σχήμα 3). Τα διαγράμματα απεικονίζουν τους υγρούς και αντίστοιχους στερεοποιημένους ηλεκτρολύτες σε κάθε περίπτωση. Η σταθερή συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών, παρά την πλήρη στερεοποίησή τους με SiO<sub>2</sub> είναι εμφανής και στα διαγράμματά τους



**Σχήμα 3.** Χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος-τάσης για τα ζεύγη υγρών και στερεών ηλεκτρολυτών, από κυψελίδες που κατασκευάστηκαν με τους ηλεκτρολύτες PMII/EMImTCM (a), PMII/EMImTCB (b) & PMII/EMIDCA (c)

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες μπορεί να γίνει μία σύγκριση μεταξύ των δυαδικών συστημάτων ιοντικών υγρών που χρησιμοποιούνται ως διαλύτες. Το σύστημα PMII/EMImTCM, τόσο στην υγρή του κατάσταση, όσο και στερεοποιημένο, δίνει τις υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος, της τάξης του  $13 \text{ mA/cm}^2$ , οδηγώντας σε υψηλότερες αποδόσεις συγκριτικά με τα PMII/EMImTCB και PMII/EMIDCA (5.2 % σε σχέση με 4.47% και 5.02 % αντίστοιχα), ενώ και για τα 3 συστήματα η τάση ανοιχτού κυκλώματος παίρνει τις ίδιες τιμές. Το σημαντικότερο αποτέλεσμα, όμως, προκύπτει από την σύγκριση μεταξύ των όμοιων δυαδικών ιοντικών υγρών πριν και μετά την προσθήκη  $\text{SiO}_2$ .

**Πίνακας 2.** Ηλεκτρικές παράμετροι ηλιακών κυψελίδων που κατασκευάστηκαν με τους ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών (υγρούς και στερεούς)

Ηλεκτρολύτης	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
PMII/EMImTCM	13.1	0.68	0.58	5.2
PMII/EMImTCM + silica	12.56	0.68	0.62	5.3
PMII/EMImTCB	11.52	0.66	0.58	4.47
PMII/EMImTCB + silica	11.78	0.64	0.58	4.37
PMII/EMIDCA	11.36	0.68	0.64	5.02
PMII/EMIDCA + silica	11.14	0.67	0.59	4.46

Και στις 3 περιπτώσεις που μελετήθηκαν, τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά παρέμειναν αναλλοίωτα μετά την προσθήκη  $\text{SiO}_2$ , υποδεικνύοντας το  $\text{SiO}_2$  ως ένα πολλά υποσχόμενο μέσο στερεοποίησης ηλεκτρολυτών για ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες αποτελέσματα που παρουσιάζονται προέρχονται από τους μέσους όρους των τιμών που καταγράφηκαν σε πέντε όμοιες κυψελίδες.

