

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



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Μελέτη και παρασκευή ηλεκτροχημικών
συστημάτων και εφαρμογές τους σε φωτοβολταϊκά**

ΛΗΔΑ ΓΚΙΒΑΛΟΥ
ΔΙΠΛ. ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

Επιβλέπουσα: Χ.-Σ. Καραγιάννη

ΑΘΗΝΑ 2017

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Χ.-Σ. Καραγιάννη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π (επιβλέπουσα)

Π. Φαλάρας, Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Κ. Κορδάτος, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Χ.-Σ. Καραγιάννη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π (επιβλέπουσα)

Α. Καραντωνης, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Α. Κόντος, Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Κ. Κορδάτος, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Β. Λυκοδήμος, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α

Π. Φαλάρας, Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Ε. Χριστοφόρου, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή χρηματοδοτήθηκε από τον Ιούνιο του 2011 έως τον Ιούνιο του 2015 μέσω υποτροφίας από το Ε.Λ.Κ.Ε. του Ε.Μ.Π.

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

Ἡ Ἰθάκη σ' ἔδωσε τ' ὠραῖο ταξίδι.
Χωρὶς αὐτὴν δὲν θὰ βγαίνεις στὸν δρόμο.
Ἄλλα δὲν ἔχει νὰ σὲ δώσει πιά.

Κι ἂν πτωχικὴ τὴν βρῆς, ἡ Ἰθάκη δὲν σὲ γέλασε.
Ἔτσι σοφὸς ποὺ ἔγινες, μὲ τόση πείρα,
ἤδη θὰ τὸ κατάλαβες ἡ Ἰθάκες τί σημαίνουν.

Κ. Π. Καβάφης
Ποιήματα (1896-1933)

Ἡ διδακτορικὴ διατριβὴ ἀφιερώνεται στη μνήμη των Σ. Στούρνα και Γ. Σίσκου.

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 την Καθηγήτρια Χάιδω Καραγιάννη, που δέχτηκε να με αναλάβει για να πραγματοποιήσω μαζί της τη διδακτορική μου διατριβή και η οποία από την πρώτη στιγμή με «αγκάλιασε» και με βοήθησε με τις επιστημονικές συμβουλές της ιδιαίτερα τα πρώτα τρία χρόνια της διατροφής μου και την ισχυρή παρουσία της σε δύσκολες στιγμές, ενώ η υποστήριξή της ήταν μια σταθερά που χρειαζόμουν.

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.

Τον Αν. Καθηγητή Κωνσταντίνο Κορδάτο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κάνοντάς με μέλος στο εργαστήριό του καθώς και για την επιστημονική αλλά και προσωπική βοήθεια που μου προσέφερε ιδιαίτερα κατά το τελευταίο έτος της διατριβής μου.

Τους Δρ. Αθανάσιο Κόντο και Δρ. Βλάσση Λυκοδήμο, για την βοήθειά τους σε μετρήσεις Raman, IR και την μετάδοση των επιστημονικών τους γνώσεων πάνω σε αυτές καθώς και τον Επ. Καθηγητή Αντώνη Καραντώνη για τη βοήθειά του στην επεξεργασία και τον σχολιασμό των ηλεκτροχημικών μου μετρήσεων.

Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω τη Δρ. Μαρία Αντωνιάδου για τη βοήθειά της στην πειραματική διαδικασία, τις πολύτιμες συμβουλές της, την ενθάρρυνση και την στήριξή της καθημερινά.

Θέλω να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στα μέλη και των δύο εργαστηρίων (Δώρα, Μαρία, Νίκο, Μιχάλη, Αντώνη, Harry, Κωνσταντίνα, Αφροδίτη, Νίκο) 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.

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.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	I
Abstract	III
Εισαγωγή.....	1

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1^ο: Ηλεκτρόδιο ανόδου ηλιακής κυψελίδας

1.1 Δομή φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας.....	8
1.1.1 Ηλεκτρόδιο Ανόδου.....	8
1.1.1.1 Ιδιότητες Ημιαγωγών	8
1.1.1.2 Το TiO_2	10
1.1.1.3 Το TiO_2 στις ηλιακές κυψελίδες	11
1.1.1.4 Η ενίσχυση του TiO_2	12
1.1.1.5 Η δομή και η μορφολογία του TiO_2	14
1.2 Οι κβαντικές τελείες ως ευαισθητοποιητές	
1.2.1 Κβαντικές τελείες	18
1.2.2 Ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες	21
1.2.3 Εμπλουτισμός των QDs.....	23
1.2.4 Η επίδραση της δομής των κβαντικών τελειών στις φωτοφυσικές ιδιότητες και την απόδοση των QDSSCs	25
1.2.5 Επικαλύψεις κβαντικών τελειών.....	28
1.2.6 Συν-ευαισθητοποίηση.....	29
1.2.7 Διαδοχικά στρώματα QDs.....	30
1.2.8 Εκ των υστέρων επεξεργασία παθητικοποίησης	
1.2.8.1 Ανόπτηση	31
1.2.8.2 Ανόπτηση και Επικάλυψη	31
1.2.8.3 Επικάλυψη	32
1.2.8.4 Άλλες μέθοδοι	33
1.3 Μέθοδοι εναπόθεσης κβαντικών τελειών	33

1.3.1 Χημικό Λουτρό Απόθεσης (CBD)	34
1.3.2 Μέθοδος SILAR (Successive Ionic Layer Absorption and Reaction / Διαδοχικής Ρόφησης και Αντίδρασης Ιοντικών Στρωμάτων	34
1.3.3 Μια κατάλληλη μέθοδος in-situ απόθεσης	37
1.3.4 Σύνδεση στην επιφάνεια ex-situ ή in-situ με συνδετικά μόρια (linkers)	41
1.3.5 Άλλες μέθοδοι	42
Βιβλιογραφία.....	44

Κεφάλαιο 2^ο: Ηλεκτρολότης ηλιακής κυψελίδας

2.1 Οι ηλεκτρολύτες και τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη.	49
2.1.1 Πρόσθετα	49
2.1.2 Υγρός διαλύτης	49
2.1.3 Οξειδοαναγωγικό ζεύγος	50
2.1.4 Ηλεκτρολύτες για QDSSCs	50
Βιβλιογραφία.....	52

Κεφάλαιο 3^ο: Ηλεκτρόδιο καθόδου ηλιακής κυψελίδας

3.1 Ο ρόλος του αντίθετου ηλεκτροδίου	53
3.1.1 Τα CEs που χρησιμοποιούνται σε QDSSCs	53
3.1.1.1 Ευγενή μέταλλα	53
3.1.1.2 Μεταλλικές ενώσεις	54
3.1.1.2.1 Το αντίθετο ηλεκτρόδιο PbS	54
3.1.1.2.2 Ηλεκτρόδια καθόδου Cu ₂ S	55
3.1.1.2.3 Αντίθετα ηλεκτρόδια χαλκογενιδίων	58
3.1.1.3 Αντίθετα ηλεκτρόδια με βάση τον άνθρακα	59
3.1.1.3.1 Αντίθετο ηλεκτρόδιο από αφρό μεσοδομημένων πόρων άνθρακα	59
3.1.1.3.2 Αντίθετο ηλεκτρόδιο άνθρακα με πρόσμιξη αζώτου	61
3.1.1.3.3 Αντίθετο ηλεκτρόδιο μεσοπορώδους άνθρακα	61
3.1.1.4 Ηλεκτρόδια καθόδου με πολυμερή	62
3.1.1.5 Ηλεκτρόδια καθόδου ετεροδομών	63
3.1.1.5.1 Ηλεκτρόδια καθόδου MoX/CNT-RGO	63
3.1.1.5.2 Ηλεκτρόδια καθόδου CZTSe/MWCNT	65
3.1.1.5.3 Αντίθετο ηλεκτρόδιο βασισμένο σε γραφένιο με μορφή υδρογέλης	65
Βιβλιογραφία.....	65

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 4ο: Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Ηλεκτροδίων

4.1 Προετοιμασία του γυάλινου αγώγιμου υποστρώματος	69
4.2 Μέθοδοι Παρασκευής Υμενίων TiO ₂	69
4.2.1 Μέθοδος μετατροπής κolloειδούς διαλύματος σε πήκτωμα (Sol-gel, TiO ₂ (s-g))	69
4.2.2 Παρασκευή υμενίων TiO ₂ με εμπορική Evonic P25	70
4.2.3 Παρασκευή υμενίων TiO ₂ DSL 18NR-T	72
4.2.4 Παρασκευή τροποποιημένων υμενίων TiO ₂ DSL 18NR-T (modified)	72
4.2.5 Παρασκευή υμενίων με στοιβάδα σκέδασης TiO ₂	72
4.2.6 Υμένια με πολλαπλές στρώσεις TiO ₂	72
4.3 Προσρόφηση των θειούχων μετάλλων CdS και ZnS με τη μέθοδο SILAR.	73
4.4 Διαδικασία προσρόφησης του θειούχου καδμίου (CdS) μέσω της διαδικασίας SILAR.	74
4.5 Προσρόφηση του σεληνιούχου καδμίου (CdSe) μέσω της διαδικασίας SILAR.	75
4.6 Προσρόφηση του σελινιούχου καδμίου (CdSe) μέσω της μεθόδου Chemical Bath Deposition-CBD.	75
4.7 Σχηματισμός του στρώματος ZnS	76
4.8 Σύνθεση του ηλεκτρολύτη	77
4.9 Κατασκευή των ηλεκτροδίων καθόδου	77
4.9.1 Κατασκευή ηλεκτροδίων CuS, CoS και CuS-CoS σε γυάλινο υπόστρωμα	77
4.9.2 Κατασκευή ηλεκτροδίων Cu ₂ S σε υπόστρωμα φύλλου ορείχαλκου	78
4.9.3 Ηλεκτροδίου καθόδου που αποτελείται από νανοϋβριδικά υλικά	
4.9.3.1 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου (GO)	79
4.9.3.2 Παραγωγή Νανοϋβριδικών υλικών	80
4.9.3.3 Κατασκευή ηλεκτροδίου καθόδου που αποτελείται από νανοϋβριδικά υλικά	81
4.10 Κατασκευή ηλιακών κυψελίδων	82
Βιβλιογραφία.....	83

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Κεφάλαιο 5ο: Παρασκευή φωτοηλεκτροδίων με βάση συστήματα κβαντικών τελειών θειούχου καδμίου και σεληνιούχου καδμίου.

5.1 Φασματοσκοπική μελέτη	85
---------------------------	----

5.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Raman	86
5.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας PL	88
5.4 Αποτελέσματα ανακλαστικότητας υπεριώδους ορατού	90
Συμπεράσματα.....	95
Βιβλιογραφία.....	95

Κεφάλαιο 6ο: Φυσικοχημική μελέτη της φωτοσταθερότητας (γήρανση και καταπόνηση υπό ισχυρό φως) φωτοηλεκτροδίων ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες CdS και CdSe.

6.1 Φασματοσκοπική μελέτη	97
6.2 Αποτελέσματα οπτικής μικροσκοπίας	98
6.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας υπεριώδους ορατού (διαπερατότητας T% και ανακλαστικότητας R%)	100
6.3.1 Μελέτη γήρανσης	102
6.4 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman	107
6.4.1 Μελέτη γήρανσης	108
6.5 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας PL	113
Συμπεράσματα.....	115
Βιβλιογραφία.....	116

Κεφάλαιο 7ο: Μελέτη της επίδρασης της δομής του TiO₂ του φωτοηλεκτροδίου στην απόδοση των ηλιακών κυψελίδων κβαντικών τελειών

7.1 Βελτιστοποίηση της ανόδου με χρήση TiCl ₄ και TiO ₂ sol-gel	117
7.2 Κατεργασίες της μεσοπορώδους στοιβάδας P25 (ML) και της στοιβάδας σκέδασης (SL)	118
7.3 Δημιουργία κελύφους CdSe	119
7.4 Ηλεκτρολύτης, ηλεκτρόδιο καθόδου CoS-CuS και κατασκευή ηλιακής κυψελίδας	119
7.5 Αποτελέσματα μικροσκοπίας SEM	120
7.6 Φωτοβολταϊκή απόδοση	121
7.6.1 Κατεργασίες της ανόδου με χρήση TiCl ₄ και TiO ₂ sol-gel	121
7.6.2 Κατεργασίες της μεσοπορώδους στοιβάδας P25 (ML) και της στοιβάδας σκέδασης (SL)	123
7.6.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας υπεριώδους - ορατού (UV-Vis)	125
7.6.4 Αποτελέσματα βελτιστοποίησης των συνθηκών της αντίδρασης για τη δημιουργία κβαντικών τελειών CdSe	126
7.6.5 Σύγκριση μεθόδων βελτιστοποίησης	128

Συμπεράσματα.....	130
Βιβλιογραφία.....	132

Κεφάλαιο 8ο: Ηλεκτρόδια καθόδου CoS-CuS παρασκευασμένα με ηλεκτροαπόθεση, για υψηλής απόδοσης ηλιακά κελιά κβαντικών τελειών.

8.1 Τεχνικές χαρακτηρισμού	135
8.2 Αποτελέσματα	136
8.2.1 Χαρακτηρισμός της φωτοανόδου	136
8.2.2 Χαρακτηρισμός της καθόδου	138
8.2.2.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός	138
8.2.2.2 Δομικός χαρακτηρισμός	141
8.2.2.3 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός	143
8.2.1.4 Αποδόσεις ηλιακών κελιών	145
Συμπεράσματα.....	151
Βιβλιογραφία.....	151

Κεφάλαιο 9ο: Παρασκευή νανοϋβριδικών υλικών GO-Cu-Co και χρήση τους στην κατασκευή ηλεκτροδίων καθόδου για ηλιακά κελιά κβαντικών τελειών με υψηλές αποδόσεις.

9.1 Τεχνικές χαρακτηρισμού	154
9.2 Χαρακτηρισμός των νανοϋβριδικών υλικών GO-Cu, GO-Co και GO-Cu-Co	155
9.2.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός	155
9.2.2. Δομικός χαρακτηρισμός	157
9.2.3. Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός	
9.2.3.1 Βολταμετρία γραμμικής σάρωσης	161
9.2.3.2 Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης	162
9.2.3.3 Χαρακτηρισμός ηλιακών κελιών	163
Συμπεράσματα.....	165
Βιβλιογραφία.....	165

Κεφάλαιο 10ο : Συνευαισθητοποίηση κβαντικών τελειών με οργανικές χρωστικές και περοβσκίτες αλογόνων

10.1 Συνευαισθητοποίηση κβαντικών τελειών με οργανικές χρωστικές	170
10.2 Συνευαισθητοποίηση κβαντικών τελειών με περοβσκίτες αλογόνων	173
10.2.1 Συμπαγής και μεσοπορώδης στοιβάδα TiO ₂	173
10.2.2 Εναπόθεση περοβσκίτη και κβαντικών τελειών	174

10.2.3 Spiro-MeOTAD ως HTM	174
10.2.4 Αντίθετο ηλεκτρόδιο	174
10.2.5 Χαρακτηρισμός ηλιακών κελιών	174
Βιβλιογραφία.....	176

Κεφάλαιο 11^ο: Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

11.1 Γενικά συμπεράσματα	178
11.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	182

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη και η μελέτη φωτοηλεκτροχημικών συστημάτων κβαντικών τελειών καθώς επίσης, η εφαρμογή τους σε διατάξεις μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρισμό. Η ανάγκη αντικατάστασης των συμβατικών ηλιακών στοιχείων πυριτίου, με στόχο τις μεγαλύτερες αποδόσεις και το χαμηλότερο κόστος, οδήγησε στην κατασκευή κυψελίδων με νανοδομημένα υλικά τα οποία εναποτίθενται υπό τη μορφή λεπτών υμενίων. Στην παρούσα διατριβή κατασκευάστηκαν φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με νανοκρυστάλλους ημιαγωγών (κβαντικές τελείες).

Οι κβαντικές τελείες είναι μικροσκοπικά κρυσταλλικά σωματίδια με οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που εξαρτώνται από το μέγεθός τους. Μερικές από αυτές τις ιδιότητες είναι η μεταβλητότητα των ενεργειακών χάσμάτων, η δυνατότητα παραγωγής πολλαπλών εξιτονίων, η φωτοσταθερότητα, η αδρανοποίηση του κελύφους, καθώς και ο υψηλός συντελεστής απορρόφησης, που είναι γνωστό ότι μειώνει το ρεύμα σκότους. Εκτός των σημαντικών τους ιδιοτήτων, θα πρέπει να συνυπολογιστεί και το χαμηλότερο κόστος. Μπορούν να παρασκευαστούν σε ποικιλία σχημάτων και μεγεθών με τεχνικές που παρέχουν άριστο έλεγχο του μεγέθους και να ενσωματωθούν απευθείας σε οπτικοηλεκτρικές συσκευές.

Οι κύριες συνιστώσες ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού είναι: (α) το ηλεκτρόδιο ανόδου (φωτοάνοδος), το οποίο αποτελείται από έναν ημιαγωγό ευρέος χάσματος, όπως η τιτάνια και από τον ευαισθητοποιητή, (β) το ηλεκτρόδιο καθόδου (αντιηλεκτρόδιο), το οποίο αποτελείται από κάποιο ευγενές μέταλλο με μεγάλο έργο εξόδου και (γ) τον ηλεκτρολύτη που περιέχει το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό ζεύγος.

Στα πλαίσια της εργασίας μελετήθηκε τόσο η άνοδος όσο και η κάθοδος των ηλιακών κελιών. Αρχικά κατασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν φωτοάνοδοι αποτελούμενες από TiO_2 και κβαντικές τελείες CdS , CdS-ZnS και CdSe με σκοπό να μελετηθεί το μέγεθος και η φασματοσκοπική συμπεριφορά κάθε είδους κβαντικών τελειών ξεχωριστά και στη συνέχεια κατασκευάστηκαν φωτοηλεκτρόδια που αποτελούνταν από συνδυασμούς $(\text{CdS})\text{CdSe}$ (πυρήνα) φλοιού κβαντικών τελειών. Διερευνήθηκε επίσης η σταθερότητα των φωτοηλεκτροδίων αυτών σε συνθήκες πραγματικής λειτουργίας ενός φωτοβολταϊκού κελιού. Οι συνθήκες αυτές, όπως η έκθεση σε ισχυρή φωτεινή ακτινοβολία, ατμόσφαιρα, καιρικές συνθήκες κ.λ.π. προκαλούν γήρανση και πιθανότατα μεταβολή των αρχικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων των ηλεκτροδίων. Ακολούθως, μελετήθηκε η επίδραση της δομής του εναποτιθέμενου TiO_2 στο φωτοηλεκτρόδιο των ηλιακών κελιών, που είναι ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες πυρήνα (φλοιού) $\text{CdS-ZnS}/\text{CdSe}/\text{ZnS}$. Στόχος του σχεδιασμού και της βελτιστοποίησης του μεσοπορώδους φιλμ TiO_2 ήταν η αύξηση της εναποτιθέμενης ποσότητας κβαντικών τελειών, η μείωση της διαδρομής των ηλεκτρονίων στο TiO_2 και η αναστολή της επανασύνδεσης των φορτίων. Για την περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης των ηλιακών κελιών, ελέγχθηκε η αντίδραση κατά τη διάρκεια σχηματισμού CdSe για τη σύνθεση των κβαντικών τελειών CdSe . Όσον αφορά στο ηλεκτρόδιο καθόδου, μία σειρά υλικών, αποτελούμενα από θειούχο

κοβάλτιο και θειούχο χαλκό (CoS-CuS) σε διάφορες αναλογίες πρόδρομων ενώσεων, χρησιμοποιήθηκαν για την ηλεκτροχημική παραγωγή και τον χαρακτηρισμό νέων σύνθετων ηλεκτροδίων καθόδου. Τέλος, με στόχο την περαιτέρω βελτιστοποίηση του ηλεκτροδίου καθόδου, διερευνήθηκε η σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών που αποτελούνται από GO σε συνδυασμό με νανοσωματίδια Cu και Co. Μετά τη σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών, ακολούθησε πλήρης χαρακτηρισμός τους και μελέτη της επίδρασης της ποσότητας του μετάλλου στις μορφολογικές, δομικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες του τελικού υλικού, καθώς και στην απόδοση των ηλιακών κελιών.

Abstract

The subject of this thesis is the development and study of photoelectrochemical systems based on quantum dots as well as their application in photovoltaic devices. The replacement request of conventional silicon solar cells, for higher efficiencies and lower cost, has led to the construction of cells with nanostructured materials which are deposited in the form of thin films. In the present thesis, photoelectrochemical cells sensitized with semiconductor nanocrystals (quantum dots) were constructed.

Quantum dots (QDs) are small crystalline particles with optical and electrical properties depending on their size. Some of these properties include the band gap excitability, the ability to produce multiple excitons, photostability, inactivation of the shell and the high absorption coefficient known to reduce the dark current. In addition to their important properties, the lowest cost should also be considered. The QDs can be produced in a variety of shapes and sizes with techniques that provide excellent size control and can be integrated directly into optoelectric devices.

The main components of a photoelectrochemical cell are: (a) the anode electrode (photoanode), comprising a wide gap semiconductor, such as titania and the sensitizer, (b) a cathode electrode (counter electrode) comprising a noble metal and (c) the electrolyte containing a suitable redox couple.

During this study, the photoanode and counter electrode of the solar cells were both studied. Initially, photoanodes consisting of TiO_2 and CdS, CdS-ZnS and CdSe quantum dots were designed and studied in order to investigate the size and spectroscopic behavior of each type of quantum dots separately and then photoelectrodes consisting of combinations of (CdS) CdSe (core) shell quantum were constructed. The stability of these photoelectrodes was also investigated under conditions of actual operation of a photovoltaic cell. These conditions, such as exposure to strong light, atmosphere, weather conditions, etc. cause aging and possibly alteration of the original properties and characteristics of the electrodes. Subsequently, the effect of TiO_2 structure in the photoelectrode sensitized with CdS-ZnS/CdSe/ZnS quantum dots was studied. The aim of the design and optimization of mesoporous TiO_2 film was to increase the deposited quantity of quantum dots, to reduce the electron path to TiO_2 and to inhibit the charge recombination. For further improving the efficiency of solar cells, the reaction for the synthesis of CdSe quantum dots has been optimized. With respect to the cathode electrode, a series of materials, consisting of cobalt sulfide and copper sulphide (CoS-CuS) in various precursors ratios, were utilized for the electrochemical production and characterization of new composite counter electrodes electrochemistry. Finally, for further optimizing the counter electrode, a series of nanohybrid materials consisting of GO with Cu and Co were synthesized. After their synthesis, they have been fully characterized and the effect of the metal quantity on the morphological, structural and electrochemical properties of the final material was studied, in addition to the efficiency of the resulting solar cells.

Εισαγωγή

Στην ιστορική πορεία που διάνυσαν οι ανθρώπινες κοινωνίες, πρωταρχικό ρόλο διαδραμάτισε η σχέση τους με το φυσικό περιβάλλον από όπου αντλούσαν τους αναγκαίους πόρους για την επιβίωση και την εξέλιξή τους. Η ίδια η ανάπτυξη και η εξέλιξη των κοινωνιών αυτών, ο τρόπος οργάνωσης και λειτουργίας τους, το επίπεδο της ανάπτυξής τους, η πορεία εξέλιξης της ίδιας της ανθρώπινης γνώσης, της επιστήμης, της τεχνολογίας αλλά και των μεγάλων πολιτισμικών δημιουργημάτων συνδέθηκαν και εξαρτήθηκαν άμεσα από την αξιοποίηση και εκμετάλλευση του φυσικού πλούτου, των πηγών και των μορφών ενέργειας που είτε ανήκαν στο φυσικό περιβάλλον είτε αποτελούσαν «προϊόντα», δημιουργήματα της επιστημονικής και τεχνολογικής προόδου.

Από τις βασικές μορφές της ενέργειας (ορυκτά καύσιμα, αιολική και υδροδυναμική ενέργεια) που αποτέλεσαν ιστορικά τη βάση της πορείας αυτής οδηγηθήκαμε στη νεώτερη περίοδο της ιστορικής αυτής διαδικασίας με αποκορύφωμα τον 19^ο και 20^ο αιώνα.

Ο εξηλεκτρισμός και η πυρηνική ενέργεια, οι ενεργειακές – τεχνολογικές δομές που συνδέθηκαν με τη σύγχρονη επιστημονική «επανάσταση» και επέφεραν ριζικές αλλαγές στη σχέση των μορφών ενέργειας με το φυσικό περιβάλλον και την κοινωνική και οικονομική ανάπτυξη, αποτελούν σήμερα μια νέα αφετηρία και διαμορφώνουν τους όρους για μια συνολική αντιμετώπιση των προβλημάτων.

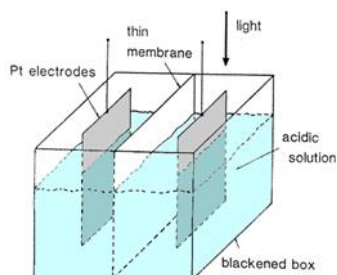
Το αποκαλούμενο σήμερα «ενεργειακό πρόβλημα» είναι πολυπαραγοντικό. Αφορά καταρχάς το ζήτημα της εξάντλησης των παραδοσιακών πηγών της ενέργειας (του γαιάνθρακα, του πετρελαίου και του φυσικού αερίου) και το πρόβλημα της καταστροφής του περιβάλλοντος («όξινη βροχή», το «φαινόμενο του θερμοκηπίου», η «τρύπα του όζοντος») και των επιπτώσεών της πάνω στις κρίσιμες κλιματικές αλλαγές που ήδη συντελούνται.

Ως επακόλουθο αναδεικνύεται το αίτημα για την αναζήτηση και εφαρμογή ενεργειακών μορφών και πηγών που μπορούν αφενός να προστατεύσουν το περιβάλλον και αφετέρου να αξιοποιήσουν τους φυσικούς ενεργειακούς πόρους. Έτσι το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στράφηκε προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στις οποίες συγκαταλέγονται ο αέρας (αιολική ενέργεια), το νερό (υδροδυναμική ενέργεια), η βιομάζα, ο ήλιος (ηλιακή ενέργεια).

Από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, μόνο ο ήλιος είναι σε θέση να παρέχει στον πλανήτη μας περίπου 10.000 φορές περισσότερη ποσότητα ενέργειας από αυτήν που απαιτείται κάθε μέρα παγκοσμίως, την αποκαλούμενη «ημερήσια απαιτούμενη παγκοσμίως ενέργεια». Για το λόγο αυτό, η επιστημονική έρευνα στράφηκε στους τρόπους συλλογής και μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε αξιοποιήσιμες μορφές ενέργειας. Η μετατροπή αυτή 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 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

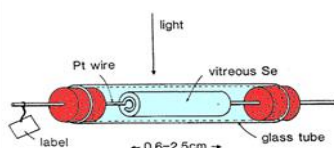
ή ηλεκτρισμό [1]. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι αν μόνο 1% της έκτασης της γης καλυπτόταν με φωτοβολταϊκές επιφάνειες απόδοσης 10%, οι παγκόσμιες ετήσιες ενεργειακές ανάγκες θα ικανοποιούνταν στο διπλάσιο.

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, από το οποίο αρχίζει η ιστορία των φωτοβολταϊκών, ξεκινάει το 1839 από το Γάλλο φυσικό Alexandre-Edmond Becquerel, ο οποίος, χρησιμοποιώντας δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια επικαλυμμένα με χαλκό ή άργυρο και βυθισμένα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα με άλατα αλογονούχων μετάλλων κατάφερε να παράγει μικρά ποσά ρεύματος και τάσης υπό φωτισμό, με διάφορους τύπους φωτός, συμπεριλαμβανόμενου και του ηλιακού [2], όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 1**.



Σχήμα 1. Ηλεκτρολυτικό κελί πειράματος Becquerel

37 χρόνια αργότερα, το 1876, παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το φωτοβολταϊκό φαινόμενο σε καθόλα στερεό σύστημα, όταν οι Adams και Day, ενώ ερευνούσαν την φωτοαγωγιμότητα του Se, παρατήρησαν ανωμαλίες, όταν αγωγοί Pt εφαρμόζονταν και στις δύο πλευρές του Se. Η παρατήρηση αυτή οδήγησε στην κατασκευή ενός πειραματικού συστήματος (**Σχήμα 2**) για τη μελέτη παραγωγής ηλεκτρισμού από το Se, υπό την επίδραση μόνο ηλιακού φωτός.



Σχήμα 2. Πειραματική συσκευή Adams-Day

Το σύστημα των Adams και Day οδήγησε το 1883 τον Αμερικανό εφευρέτη Charles Fritts στην κατασκευή του πρώτου φωτοβολταϊκού κελιού μεμβράνης Se επικαλυμμένου με ένα λεπτό φύλλο Au. Στο κελί αυτό στηρίχτηκαν οι πιο αποτελεσματικές φωτοβολταϊκές συσκευές μέχρι το 1940, οι οποίες και χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του φωτοηλεκτροδίου Se, Cu₂O ή Tl₂S. Καμία συσκευή δεν είχε ξεπεράσει το 1% σε απόδοση, μέχρι το 1941, όταν ο Αμερικανός μηχανικός Russel Ohl εισήγαγε τη θεωρία της σύνδεσης p-n (positive-negative junction) κρυστάλλων στην δομή του ηλεκτροδίου [3].

Από τότε αρκετοί ερευνητές ασχολήθηκαν με την αξιοποίηση του φαινομένου, προσπαθώντας να κατασκευάσουν φωτοευαίσθητες ηλεκτροχημικές επιφάνειες που θα λειτουργούν ως μετατροπείς της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα. Έτσι φτάσαμε στο σήμερα όπου τα ηλιακά κελιά αποτελούν βασικό πεδίο επιστημονικής μελέτης λόγω των προοπτικών που επιδεικνύουν. Πιο συγκεκριμένα, τα σύγχρονα φωτοβολταϊκά κελιά διακρίνονται σε Πρώτης, Δεύτερης και Τρίτης Γενιάς συσκευές, ανάλογα με την τεχνολογία στην οποία βασίζονται.

Τα **πρώτης γενιάς** φωτοβολταϊκά κελιά είναι τα κρυσταλλικά ή πολυκρυσταλλικά p-n κελιά πυριτίου, που είναι τα πιο διαδεδομένα φωτοβολταϊκά κελιά που έχουν επεκταθεί και καλύπτουν έως και το 85% της διεθνούς αγοράς. Ωστόσο, οι απαιτήσεις για υψηλής καθαρότητας κρυστάλλων πυριτίου, οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες παρασκευής, αλλά και οι μεγάλες ποσότητες υλικού που απαιτούνται είναι παράγοντες που ανεβάζουν το κόστος παραγωγής.

Τα **δεύτερης γενιάς** φωτοβολταϊκά κελιά βασίζονται στην τεχνολογία επιστρώσεως λεπτών υμενίων (thin films). Για την κατασκευή τους χρησιμοποιούνται υλικά όπως το άμορφο κρυσταλλικό πυρίτιο, το CdTe (Τελουριούχο Κάδμιο) και το πολυστρωματικό CIGS (χαλκός, ίνδιο, γάλλιο, δι-σελήνιο). Οι συσκευές αυτές πλεονεκτούν ως προς την ευκολία και το χαμηλότερο κόστος κατασκευής, καθώς και ως προς τη δυνατότητα χρήσης τους σε μια ευρεία γκάμα αρχιτεκτονικών εφαρμογών. Τα κελιά CdTe κατέχουν το 15% της διεθνούς αγοράς. Από όλα τα συστήματα, τα πιο αποδοτικά είναι αυτά που χρησιμοποιούν την τεχνολογία CIGS. Η απόδοσή τους, όσον αφορά εφαρμογές μεγάλης κλίμακας (modules), φτάνει στο 22.3% [4], απόδοση που τα καθιστά ανταγωνιστικά σε σχέση με τα συμβατικά φωτοβολταϊκά.

Τόσο τα πρώτης όσο και τα δεύτερης γενιάς ηλιακά κελιά αποτελούν συσκευές μονής p-n επαφής. Αυτό σημαίνει πως το θερμοδυναμικό όριο της απόδοσης μετατροπής φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια (η) που υπολογίζεται σε έναν ήλιο (AM 1.5G) είναι 32.9%. Το όριο αυτό, που είναι γνωστό και σαν όριο Shockley-Queisser, οφείλεται στο γεγονός ότι ο αριθμός των φωτονίων που συνεισφέρουν στη δημιουργία φωτορεύματος είναι πεπερασμένος. Φωτόνια με ενέργεια κάτω από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού δεν απορροφώνται, ενώ φωτόνια με μεγαλύτερη ενέργεια, απελευθερώνουν την πρόσθετη ενέργεια ($E_{\text{photon}} - E_{\text{gap}}$) υπό μορφή θερμότητας (hot-carriers). Επομένως ένας εύλογος επιστημονικός στόχος, είναι η υπέρβαση του ορίου αυτού [5]. Υπάρχουν διάφορες θεωρίες για την επίτευξη αποδόσεων πάνω από το όριο του 32.9%, όπως η δημιουργία παράλληλων ηλιακών κελιών (tandem cells), η εκμετάλλευση φορέων υψηλής ενέργειας (hot carrier cells), η ταυτόχρονη δημιουργία πολλών εξιτονίων (multiexciton generation), τα κελιά που χρησιμοποιούν ημιαγωγούς με ενεργειακές στάθμες που βρίσκονται στο ενεργειακό χάσμα (multiband cells) και τα θερμοφωτοβολταϊκά (thermophotovoltaics) [6].

Μερικές από τις κατηγορίες ηλιακών στοιχείων που μπορούν δυνητικά να το επιτύχουν και να αποτελέσουν τα φωτοβολταϊκά **τρίτης γενιάς**, είναι οι φωτοευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (Dye Sensitized Solar Cells) οι οποίες

βασίζονται στη χρήση νανοδομημένων υλικών, επίσης επιστρωμένων με τη μέθοδο των λεπτών υμενίων. Στα φωτοβολταϊκά τρίτης γενιάς ανήκουν επίσης οι ευαισθητοποιημένες φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες μέσω ανόργανων ημιαγωγίων υλικών υπό μορφή κβαντικών τελειών (Quantum Dot Sensitized Solar Cells) και τα υβριδικά, στερεά, ηλιακά στοιχεία με χρήση τόσο οργανικών όσο και ανόργανων ημιαγωγίων και αγώγιμων υλικών (Hybrid-Solid State Solar Cells), ευαισθητοποιημένων τόσο με χρωστικές ουσίες όσο και με κβαντικές τελείες.

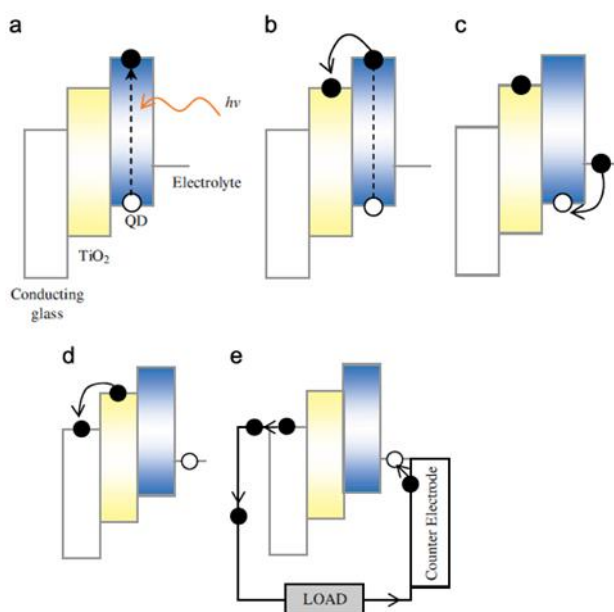
Η ιστορία αυτών των ηλιακών κελιών ξεκινάει το 1991, όταν οι O'Regan και Gratzel κατασκεύασαν ηλιακό κελί TiO_2 ευαισθητοποιημένο με χρωστική το οποίο ξεπερνούσε το 7% σε απόδοση [7]. Τα DSSCs έφτασαν σε μέγιστη απόδοση της τάξης του 12% [4]. Ο Martin A. Green και οι συνεργάτες του υπολόγισαν θεωρητικά ότι τα κελιά πολλαπλών κόμβων μπορούν να δώσουν αποδόσεις της τάξης 86.6%. Έτσι οι ερευνητικές ομάδες άρχισαν να αναζητούν ευαισθητοποιητές που θα είχαν εκείνες τις ιδιότητες ώστε να επιτευχθούν αποδόσεις ισοτίμες της θεωρητικής του Martin A. Green. Τέτοιες ιδιότητες εμφανίζουν ανόργανοι ημιαγωγάμοιοι νανοκρύσταλλοι κατασκευασμένοι από ανόργανα υλικά μεγέθους μερικών νανομέτρων, μέγεθος μικρότερο από το μήκος της εξιτονικής ακτίνας του Bohr, οι οποίοι ονομάζονται κβαντικές τελείες (QDs).

Οι κβαντικές τελείες, ή αλλιώς νανοκρύσταλλοι ημιαγωγών, είναι μικροσκοπικά κρυσταλλικά σωματίδια που παρουσιάζουν οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που εξαρτώνται από το μέγεθός τους. Μερικές από αυτές τις ιδιότητες είναι η μεταβλητότητα των ενεργειακών χασμάτων, η δυνατότητα παραγωγής πολλαπλών εξιτονίων, η φωτοσταθερότητα, η αδρανοποίηση του κελύφους, καθώς και ο υψηλός συντελεστής απορρόφησης, που είναι γνωστό ότι μειώνει το ρεύμα σκότους και το χαμηλό κόστος [8]. Οι νανοκρύσταλλοι αυτοί, με διαστάσεις μεταξύ 1 και 100 nm, καλύπτουν το κενό μεταξύ μικρών μορίων και μεγάλων κρυστάλλων, εκδηλώνοντας διακριτές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που παραπέμπουν σε μεμονωμένα άτομα και μόρια, καθώς επίσης επιτρέπουν την αξιοποίηση των χρήσιμων ιδιοτήτων των κρυσταλλικών υλικών. Σήμερα, οι χρωστικές αυτές παρασκευάζονται ως κολλοειδή αιωρήματα σε διαλύματα ή ως επιταξιακές δομές που αναπτύσσονται πάνω σε στερεά κρυσταλλικά υποστρώματα. Οι επιταξιακοί νανοκρύσταλλοι μπορούν να παρασκευαστούν σε ποικιλία σχημάτων και μεγεθών με τεχνικές που παρέχουν άριστο έλεγχο του μεγέθους και να ενσωματωθούν απευθείας σε οπτικοηλεκτρικές συσκευές [9].

Τα μοναδικά χαρακτηριστικά τους καθιστούν τις QD ιδιαίτερες σημαντικές σε διάφορες εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως στα laser διόδων (diode laser), στους ενισχυτές και στους βιολογικούς αισθητήρες. Για την εφαρμογή σε ηλιακά κελιά, οι ερευνητές έχουν πειραματιστεί κατά καιρούς με διάφορα υλικά, όπως τα InP , InGa , Ag_2S , Bi_2S_3 , Sb_2S_3 , CuInX_2 , CuGaX_2 , AgInX_2 , AgGaX_2 , ($X = \text{S}, \text{Se}$) και άλλα στοιχεία που περιέχουν ημιαγωγούς [8].

Η αρχή λειτουργίας ενός τυπικού κελιού ευαισθητοποιημένου με νανοκρυσταλλικούς ημιαγωγούς είναι η ακόλουθη: η κυψελίδα φωτίζεται από την

πλευρά του φωτοηλεκτροδίου οπότε η ακτινοβολία διέρχεται από το αγώγιμο γυαλί FTO και απορροφάται από την χρωστική (QDs). Η φωτοδιέγερση της χρωστικής, δηλαδή η μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από τη θεμελιώδη στη διεγερμένη στάθμη μέσω της απορρόφησης ενός φωτονίου, προκαλεί την έγχυση του ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού TiO_2 , ενώ ταυτόχρονα οξειδώνεται το φωτοευαίσθητο μόριο. Η χρωστική επανέρχεται στη θεμελιώδη κατάσταση μέσω της αντίδρασης με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη που δρα ως δότης ηλεκτρονίων. Ο ηλεκτρολύτης περιέχει ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα, όπως είναι το $\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$. Το ανιόν S^{2-} έχει την ιδιότητα να αναγεννά την χρωστική γρήγορα (σε μερικά ns) με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η επανασύνδεση με το ηλεκτρόνιο που έχει μεταβεί στη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου. Το κύκλωμα κλείνει με την κίνηση του ηλεκτρονίου μέσα από μια ωμική επαφή προς το εξωτερικό κύκλωμα, παράγοντας έργο [8]. Η μεγαλύτερη απόδοση που έχει επιτευχθεί στις διατάξεις αυτές, είναι της τάξεως του 12% [4]. Ολόκληρη η αρχή λειτουργίας ενός QDSSC φαίνεται στο **Σχήμα 3**.



Σχήμα 3. Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας ενός QDSSC μέσω της διαδρομής των διεγερμένων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών.

Βιβλιογραφία

- [1] M. West, Solar Energy Basics and More, Fact Sheet EES-98 (1993).
- [2] R. Williams, Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds, The Journal of Chemical Physics, 32, 1505, (1960).
- [3] M.A. Green, Photovoltaics: Coming of Age, Conference Record, 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Orlando, (1990).
- [4] <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>
- [5] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells, Chem. Rev., 110, 6595, (2010).
- [6] J. Bisquert, D. Cahen, G. Hodes, S. Ruhle, A. Zaban, Physical Chemical Principles of Photovoltaic Conversion with Nanoparticulate, Mesoporous Dye-Sensitized Solar Cells, J. Phys. Chem. B. 108, 8106, (2004).
- [7] B. O' Regan, M. Gratzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, Nature, 353, 737, (1991.)
- [8] H.K. Jun, M.A. Careem, A.K. Arof, Quantum dot-sensitized solar cells – perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers, Renewable and Sustainable Energy Reviews 22, 148, (2013).
- [9] R. Castellano, Solar Panel Processing, Archives contemporaries, (2010).

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1: Ηλεκτρόδιο ανόδου ηλιακής κυψελίδας

1.1 Δομή φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας

Μιας φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα αποτελείται από τα ακόλουθα κύρια μέρη: το ηλεκτρόδιο της ανόδου που αποτελείται από ένα διαφανές γυάλινο πλακίδιο με αγώγιμη επίστρωση πάνω στο οποίο εναποτίθεται λεπτή στρώση ημιαγωγού, οι κβαντικές τελείες που προσροφώνται πάνω στην επιφάνεια της ανόδου και λειτουργούν ως ευαισθητοποιητές του ημιαγωγού, ο ηλεκτρολύτης, δηλαδή ένας ανόργανος ή οργανικός διαλύτης που περιέχει ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος και βρίσκεται σε επαφή με τον φωτοευαισθητοποιημένο ημιαγωγό και το ηλεκτρόδιο της καθόδου, που είναι ένα αγώγιμο πλακίδιο επικαλυμμένο με κάποιο καταλυτικό υλικό, συνήθως Cu_2S , το οποίο έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη και κλείνει το κύκλωμα.

1.1.1 Ηλεκτρόδιο Ανόδου

Η φωτοάνοδος είναι το ηλεκτρόδιο που αποτελείται από τον ημιαγωγό και τον ευαισθητοποιητή, ο οποίος διεγείρεται με απορρόφηση φωτονίων. Οι βασικοί παράγοντες που καθορίζουν την καταλληλότητα του ημιαγωγού για τη χρήση του σε ηλιακά κελιά είναι οι ηλεκτρονικές δομές του, το ενεργειακό του χάσμα, οι θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας και τα ηλεκτροχημικά του δυναμικά.

1.1.1.1 Ιδιότητες Ημιαγωγών

Ως ημιαγωγός, ορίζεται το στερεό του οποίου το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ενεργειακών ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, δεν υπερβαίνει τα 4 eV [1,2].

Η διάκριση των στερεών σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές γίνεται σύμφωνα με τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών. Η θεωρία των ενεργειακών ζωνών αναφέρει ότι όταν σε ένα κρύσταλλο, συνέρχονται πολλά άτομα για το σχηματισμό ενός μορίου, κάθε στάθμη διευρύνεται σε ενεργειακή ζώνη, δηλαδή σε ζώνη επιτρεπών ενεργειακών καταστάσεων, που περιλαμβάνει N ενεργειακές στάθμες, όπου N είναι τα άτομα του κρυστάλλου [3]. Κάθε ενεργειακή στάθμη, σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli, μπορεί να περιέχει το πολύ δύο ηλεκτρόνια με αντίθετα spin. Η κάθε ενεργειακή ζώνη χαρακτηρίζεται από ένα καθορισμένο ανώτατο και ένα κατώτατο άκρο, εντός των οποίων γίνεται μετάπτωση ηλεκτρονίων με σχεδόν μηδενική ενέργεια. Η υψηλότερη κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη, ονομάζεται ζώνη σθένους (Valence Band, E_{VB}) και η χαμηλότερη κενή ενεργειακή ζώνη, ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band, E_{CB}). Η διαφορά ενέργειας που υπάρχει μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, ονομάζεται ενεργειακό χάσμα ή αλλιώς ενέργεια ζώνης χάσματος (band gap energy, E_g) και αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα του κάθε υλικού. Αγωγός ονομάζεται το στερεό του οποίου οι ενεργειακές ζώνες αλληλεπικαλύπτονται, δηλαδή, δεν υπάρχει μεταξύ τους ενεργειακό χάσμα, οπότε η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας γίνεται ευκολότερα. Στους *μονωτές* είναι σχεδόν αδύνατη η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, εξαιτίας

των υψηλών τιμών του ενεργειακού χάσματος ($E_g > 4\text{eV}$). Στους ημιαγωγούς, όπου το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο ($E_g < 4\text{eV}$), όταν τα ηλεκτρόνια σθένους διεγερθούν, μπορούν να ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα και να εισέλθουν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους κενές θέσεις, τις καλούμενες οπές (h^+).

Οι ημιαγωγοί στους οποίους η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ίση με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους, ονομάζονται *ενδογενείς ημιαγωγοί* και οι πιο συνηθισμένοι είναι οι στοιχειακοί Si, Ge και οι σύνθετοι InAs, SiC, GaAs [4]. Όταν η θερμοκρασία του ημιαγωγού είναι κοντά στο απόλυτο μηδέν, τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται στη ζώνη σθένους και το υλικό συμπεριφέρεται σαν μονωτής. Αν η θερμοκρασία αυξηθεί, τότε ορισμένα ηλεκτρόνια μπορούν να ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα, μεταβαίνοντας στη ζώνη αγωγιμότητας και το υλικό να γίνει αγωγίμο. Όταν τα ηλεκτρόνια μεταβούν στην ζώνη αγωγιμότητας, οι κενές θέσεις που αφήνουν στη ζώνη σθένους μπορούν να καταληφθούν από γειτονικά ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους και έτσι να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του υλικού. Οι οπές συμπεριφέρονται σε εφαρμογή εξωτερικού πεδίου σα να ήταν ηλεκτρόνια. Έτσι μπορούμε να πούμε ότι στους ημιαγωγούς έχουμε δύο ειδών φορείς αγωγιμότητας: τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και τις οπές, ο πληθυσμός των οποίων στους ενδογενείς ημιαγωγούς είναι ισάριθμος.

Μία άλλη κατηγορία ημιαγωγών είναι οι *εξωγενείς ημιαγωγοί*, που συνήθως είναι οξειδία μετάλλων, όπως NiO, TiO₂, ZnO οι οποίοι δεν έχουν ίσες συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών, είτε εξαιτίας κάποιας πρόσμιξης είτε εξαιτίας της έλλειψης στοιχειομετρικής αναλογίας. Ανάλογα με τον επικρατούντα φορέα φορτίου διακρίνονται σε *τύπου n* και *p* ημιαγωγούς. Αν η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους, τότε φορείς πλειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια και το ρεύμα οφείλεται σε αυτά. Σε αυτή την περίπτωση οι ημιαγωγοί ονομάζονται *n* τύπου. Αν οι φορείς πλειονότητας είναι οι οπές, τότε οι ημιαγωγοί είναι *p* τύπου. Στην περίπτωση που τα στοιχεία πρόσμιξης συνεισφέρουν στον ημιαγωγό αρνητικούς φορείς φορτίου, δηλαδή ηλεκτρόνια, τότε ονομάζονται δότες και στο ενεργειακό χάσμα δημιουργείται μία στάθμη δότη κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Αντίστοιχα, όταν στον ημιαγωγό τα στοιχεία πρόσμιξης συνεισφέρουν στον ημιαγωγό θετικούς φορείς φορτίου, δηλαδή οπές, τότε ονομάζονται δέκτες και στο ενεργειακό χάσμα δημιουργείται μία στάθμη δέκτη κοντά στη ζώνη σθένους. Η συμπεριφορά των ημιαγωγών και η διάκρισή τους σε ενδογενείς και εξωγενείς, n και p τύπου, μπορεί να περιγραφεί με τη χρήση της *ενέργειας επιπέδου Fermi (EF)*. Ως επίπεδο Fermi ορίζεται το μέτρο της πιθανότητας κατάληψης από ηλεκτρόνια ή οπές μιας επιτρεπτής ενεργειακής στάθμης, όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Σε έναν ημιαγωγό n τύπου το επίπεδο Fermi μετακινείται προς τα πάνω, κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ σε έναν ημιαγωγό p τύπου μετακινείται προς τα κάτω κοντά στη ζώνη σθένους. Σε έναν ημιαγωγό χωρίς προσμίξεις (ενδογενή ημιαγωγό), το επίπεδο Fermi βρίσκεται ακριβώς στη μέση της απόστασης των δύο ζωνών, σθένους και αγωγιμότητας. Η πιθανότητα οι ενεργειακές στάθμες με ενέργεια

E (eV) να καταληφθούν από ένα ηλεκτρόνιο κάτω από συνθήκες θερμικής ισορροπίας, δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$

Όπου k είναι η σταθερά Boltzmann σε eV/K, T είναι η θερμοκρασία σε K και E_F το επίπεδο Fermi, σε eV. Μία ενεργειακή στάθμη που βρίσκεται στο επίπεδο Fermi έχει 50% πιθανότητα να καταληφθεί από ένα ηλεκτρόνιο, ή πιο απλά το επίπεδο Fermi αποτελεί ένδειξη ύπαρξης συγκεντρώσεων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους [5].

Οι ημιαγωγοί που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της φωτοανόδου είναι ημιαγωγοί ευρέος ενεργειακού χάσματος όπως: TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 κ.α. Ο πιο διαδεδομένος ημιαγωγός είναι το TiO_2 .

1.1.1.2 Το TiO_2

Το επιστημονικό ενδιαφέρον για το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια, λόγω της χρήσης του σε διάφορες εφαρμογές, όπως στην φωτοκατάλυση, σε χρωστικές, σε ευαίσθητοποιημένα ηλιακά κελιά, σε ανιχνευτές, σε καλλυντικά και προστατευτικές επιστρώσεις. Συγκεκριμένα, το TiO_2 είναι ο πιο μελετημένος φωτοκαταλύτης, λόγω του ότι εμφανίζει υψηλή απόδοση, ενώ είναι ευρέως διαθέσιμο, μη τοξικό, παραμένει χημικά και βιολογικά σταθερό, έχει χαμηλό κόστος, είναι ανθεκτικό στη φωτοδιάβρωση, βιολογικά και χημικά αδρανές, και μπορεί να διεγερθεί είτε άμεσα μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας, είτε με ορατή ακτινοβολία με το μηχανισμό της φωτοευαισθητοποίησης [6].

Κρυσταλλογραφικά, το TiO_2 βρίσκεται σε 3 μορφές, τον ανατάση (τετραγωνική δομή), το ρουτίλιο (τετραγωνική δομή) και τον μπρουκίτη (ορθορομβική δομή) με συνηθέστερες δομές τις δύο πρώτες. Η φάση του ρουτίλιου είναι θερμοδυναμικά η πιο σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά σε μικρότερες θερμοκρασίες συναντώνται ο ανατάσης και ο μπρουκίτης. Η περαιτέρω σταθερότητά τους εξαρτάται από τη σύνθεση της επιφάνειας του οξειδίου και συνεπώς, από τις συνθήκες παρασκευής του οξειδίου. Το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 είναι αρκετά μεγάλο και πιο συγκεκριμένα του ανατάσης είναι 3.23 eV και του ρουτίλιου 3.02 eV [7], κάτι που έχει ως αποτέλεσμα να γίνεται απορρόφηση στο εγγύς υπεριώδες φάσμα.

Το 1991, οι O'Regan και Gratzel πρώτοι ανέφεραν ότι τα κελιά που περιείχαν TiO_2 και ήταν ευαίσθητοποιημένα με χρωστικές παρουσίασαν απόδοση άνω του 7%. Από τότε το επιστημονικό ενδιαφέρον στράφηκε στη χρήση φωτοηλεκτροχημικών κελιών (photoelectrochemical cells, PECs) βασισμένων σε νανοηλεκτρόδια ημιαγωγών οξειδίων μετάλλων (TiO_2 , ZnO , SnO_2) κυρίως όμως του TiO_2 , το οποίο εμφανίζει μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν σημαντικά τις ηλιακές κυψελίδες. Το TiO_2 έχει μεγάλη ενεργό επιφάνεια, γεγονός το οποίο οφείλεται στο συνδυασμό της επιφανειακής τραχύτητας και της μεσοπορώδους επιφάνειάς του. Έτσι, η ενεργός επιφάνεια προσροφά μεγαλύτερη ποσότητα ευαίσθητοποιητή, με

αποτέλεσμα περισσότερα ηλεκτρόνια να εγχέονται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού και να αυξάνεται τελικά η απόδοση της κυψελίδας [8]. Η απόδοση της ευαισθητοποιημένης κυψελίδας βελτιώνεται ακόμη περισσότερο, λόγω του εγκλωβισμού της ακτινοβολίας εντός των πόρων και των πολλαπλών ανακλάσεων που υποχρεώνουν το φως να διέλθει από όλα τα μονομοριακά στρώματα του ευαισθητοποιητή. Τα μόρια του ευαισθητοποιητή με τον τρόπο αυτό απορροφούν τη μέγιστη δυνατή ποσότητα φωτός [9]. Τέλος, ο βαθμός νανοκρυστάλλωσης του ημιαγωγού, το μέγεθος των σωματιδίων του και η μεταξύ τους ηλεκτρονική επικοινωνία είναι αρκετά σημαντικοί παράγοντες για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων, καθώς επηρεάζουν την έγχυση των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό. Το κατάλληλο προς χρήση μέγεθος των νανοσωματιδίων προβλέπεται με θεωρητικές μεθόδους. Οι ιδιότητες της ηλεκτρονιακής επικοινωνίας και της κρυσταλλικότητάς τους ελέγχονται κατά την παρασκευή του υμενίου σε κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Όπως έχει αποδειχθεί στο παρελθόν, η ευαισθητοποίηση με κβαντικές τελείες επιτρέπει (θεωρητικά) απόδοση πάνω από το όριο Shockley-Queisser με δημιουργία πολλαπλών εξιτονίων από ένα ηλεκτρόνιο. Η παρουσία κενών θέσεων στο TiO_2 για την πρόσδεση οξυγόνου το καθιστά μία n-τύπου φωτοάνοδο (το ίδιο ισχύει και για το ZnO , το οποίο είναι το δεύτερο πιο μελετημένο φωτοκαταλυτικό υλικό). Το ZnO είναι επίσης ένας ημιαγωγός με ευρύ ενεργειακό χάσμα και κοινά χαρακτηριστικά με το TiO_2 , όπως η κρυσταλλική δομή και ο δείκτης διάθλασης [10,11].

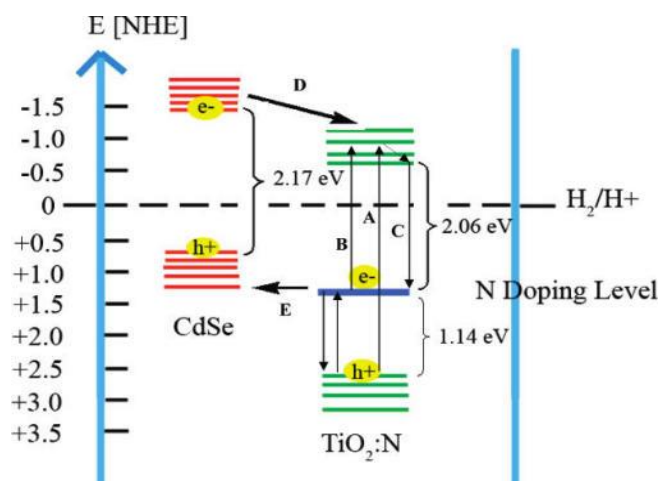
1.1.1.3 Το TiO_2 στις ηλιακές κυψελίδες

Το TiO_2 είναι ο βασικός ημιαγωγός που χρησιμοποιείται στα ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες ηλιακά κελιά. Για το λόγο αυτό, πολλοί ερευνητές ασχολήθηκαν με την επίδραση των δομών και των ιδιοτήτων του TiO_2 στη λειτουργία των ηλιακών κελιών. Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση των κρυσταλλογραφικών δομών της τιτανίας στην απόδοση των ηλιακών κελιών. Σύμφωνα με τους Ranade et al., ο ανατάσης και ο μπρουκίτης, δομές με μικρότερη επιφάνεια από το ρουτίλιο, είναι πιο σταθερές όταν τα σωματιδιά τους έχουν μικρότερο μέγεθος. Γι' αυτό το λόγο ο ανατάσης χρησιμοποιείται περισσότερο στα φωτοηλεκτρόδια στην καθαρή του μορφή, είτε σαν μείγμα με ρουτίλιο. Ο μπρουκίτης όμως είναι δύσκολο να παραχθεί καθαρός χωρίς πρόσμιξη με ρουτίλιο ή ανατάση, οπότε δεν χρησιμοποιείται [6]. Οι Toyoda et al. (2005) μελέτησαν δυο είδη νανοσωματιδίων TiO_2 : μία δομή χωρίς ρουτίλιο (100% ανατάσης) και μία δομή με πρόσμιξη ρουτιλίου (12% ρουτίλιο). Κβαντικές τελείες CdSe αποτέθηκαν στους δύο τύπους ηλεκτροδίων TiO_2 με χημική εναπόθεση (chemical deposition, CD). Οι οπτικές απορροφήσεις και οι φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των προϊόντων προσδιορίστηκαν με φωτοακουστικές (photoacoustic, PA) και μεθόδους φωτοηλεκτροχημικού ρεύματος (photoelectrochemical current, PEC). Η ένταση των φασμάτων PA και PEC των ηλεκτροδίων TiO_2 που περιείχαν ρουτίλιο ήταν μεγαλύτερη από αυτή του καθαρού ανατάσης, το οποίο υποδεικνύει μεγαλύτερη προσρόφηση κβαντικών τελειών CdSe στην περίπτωση των ηλεκτροδίων TiO_2 με

πρόσμιξη ρουτιλίου, από ότι στον καθαρό ανατάση. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι παρουσία ρουτιλίου στα ηλεκτρόδια TiO_2 μπορεί να βελτιώσει τις ηλεκτροχημικές ιδιότητές τους [12-14].

1.1.1.4 Η ενίσχυση του TiO_2

Το 2007, οι Tzarara Lopez-Luke et al. χρησιμοποίησαν διαφορετικούς συνδυασμούς τροποποιημένου TiO_2 . Παρουσίασαν μια απλή μέθοδο τροποποίησης νανοσωματιδίων TiO_2 με άζωτο όπως και ευαισθητοποίησής τους με QDs CdSe. Τα αποτελέσματα της έρευνας δείχνουν ότι από το σύνολο των τιμών των φιλμ που είχαν απλά τροποποιηθεί με N, ή ευαισθητοποιηθεί με QD, μεγαλύτερη βελτίωση παρατηρήθηκε στην περίπτωση των φιλμ TiO_2 που είχαν τροποποιηθεί με N και ευαισθητοποιηθεί με QDs CdSe ειδικά στις μετρήσεις του φωτορεύματος. Μια εξήγηση γι' αυτό είναι ότι η τροποποίηση με N μεταβάλλει τις ιδιότητες της επιφάνειας του φιλμ TiO_2 με τέτοιο τρόπο, ώστε η αλληλεπίδραση TiO_2 και QDs CdSe γίνεται πιο ισχυρή και επιτρέπει πιο αποδοτική έγχυση ηλεκτρονίων. Επίσης, η σύνδεση των εκτεθειμένων ιόντων Cd^{2+} και των ατόμων N στην επιφάνεια του TiO_2 μπορεί να αυξήσει την αλληλεπίδρασή τους. Τέλος, η πορώδης επιφάνεια του φιλμ TiO_2 μπορεί να επηρεάζεται από την τροποποίηση με N και να επιδρά στον τρόπο με τον οποίο οι CdSe QDs εισέρχονται στους πόρους και προσροφώνται πάνω στην επιφάνεια του τροποποιημένου με N, TiO_2 [15].



Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση της δομής των ενεργειακών ζωνών των κβαντικών τελειών CdSe διαμέτρου 3.5 nm με ενεργειακό χάσμα 2.17eV και του νανοκρυσταλλικού TiO_2/N με ενεργειακό χάσμα 3.2 eV, και συσχέτισή τους με το TiO_2 και την τροποποιημένη του μορφή με N, περίπου 1.14 eV πάνω από τη ζώνη σθένους, όπως αναφέρεται από τους Asahi et al.

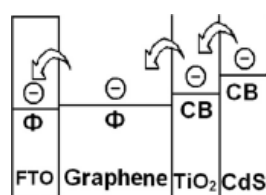
Σε παρόμοιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Shu et al. το 2012 όταν συνέκριναν την απόδοση των ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες ηλιακών κελιών στα οποία χρησιμοποίησαν σφαίρες TiO_2 με αυτή των κελιών στα οποία οι σφαίρες TiO_2 είχαν τροποποιηθεί με N. Η βελτίωση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών QDSSC μπορεί να αποδοθεί στην επιβράδυνση της επανασύνδεσης των φορτίων, στην επιτάχυνση του ρυθμού μεταφοράς ηλεκτρονίων, στην μεγαλύτερη απόθεση κβαντικών τελειών και

την ενισχυμένη σκέδαση φωτός στα φιλμ των τροποποιημένων με άζωτο σφαιρών TiO_2 [16].

Το 2010 οι Guang Zhu et al., παρουσίασαν την τροποποίηση του TiO_2 με Zn. Κατασκεύασαν ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες CdS ηλιακά κελιά πάνω σε φιλμ τροποποιημένου TiO_2 ενισχυμένο με Zn (Zn-TiO_2). Παρατηρήθηκε σημαντική ενίσχυση του φωτορεύματος και της φωτοβολταϊκής απόδοσης για τα κελιά που είχαν τροποποιηθεί με Zn. Σύμφωνα με τους Wang et al., το φωτόρευμα και η απόδοση αυξάνονται εξαιτίας της αυξημένης μετατόπισης του ηλεκτρονιακού επιπέδου Fermi προς τη ζώνη αγωγιμότητας, το οποίο βελτιώνει την απόδοση συλλογής φορτίου και οδηγεί στη αύξηση της απόδοσης των κελιών, δηλαδή της ικανότητάς τους να μετατρέπουν την ενέργεια του φωτός σε ηλεκτρική. Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαιώνει ότι η τροποποίηση με Zn βελτιώνει την μεταφορά ηλεκτρονίων στο φιλμ TiO_2 . Η χαμηλή αντίσταση μεταφοράς ηλεκτρονίων και η μεγάλη διάρκεια ζωής τους μπορεί να ευνοήσει την μεταφορά τους σε μεγαλύτερη απόσταση με μικρότερη παρεμπόδιση της διάχυσής τους ως ένα βαθμό, γεγονός που οδηγεί σε ελάττωση της επανασύνδεσής τους. Για το λόγο αυτό, το κελί $\text{Zn-TiO}_2/\text{CdS}$ εμφανίζει καλύτερη απόδοση κατά 24% σε σύγκριση με το TiO_2/CdS [17].

Τέλος, η τροποποίηση του TiO_2 με Ni [18] και με Ag [19] έδωσε πολύ μικρές τιμές αποδόσεων των φωτοβολταϊκών κελιών.

Παράλληλα με την παραπάνω έρευνα, οι Guang Zhu et al. πειραματίστηκαν πάνω στην τροποποίηση του TiO_2 με γραφένιο, χρησιμοποιώντας παρόμοια υλικά και τεχνικές. Παρατηρήθηκε ότι στο ηλεκτρόδιο στο οποίο ενσωματώθηκε γραφένιο υπάρχει μεγαλύτερη εναπόθεση κβαντικών τελειών CdS. Αυτή η αύξηση της ποσότητας των κβαντικών τελειών CdS είναι αποτέλεσμα της αύξησης της ειδικής επιφάνειας του TiO_2 όταν εισάγεται στο φιλμ το γραφένιο. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η απόδοση των ηλιακών κελιών που είναι ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες CdS ενισχύεται με την αύξηση του γραφενίου στο φιλμ TiO_2 και φτάνει στο μέγιστο όταν η περιεκτικότητα σε γραφένιο φτάνει στα 0.8 κ.β.%. Η βελτίωση της απόδοσης κατά 56%, σε σύγκριση με εκείνη του κελιού με ηλεκτρόδιο που περιέχει μόνο TiO_2 , αποδίδεται στην αυξημένη προσρόφηση CdS, στη μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών και της αντίδρασης αντίθετης φοράς, καθώς και στην ενίσχυση της μεταφοράς ηλεκτρονίων με την εισαγωγή του γραφενίου [20].



Σχήμα 2. Σχηματικό διάγραμμα των επιπέδων ενέργειας των FTO, γραφενίου, TiO_2 και CdS.

CB- conduction band
 Φ - work function

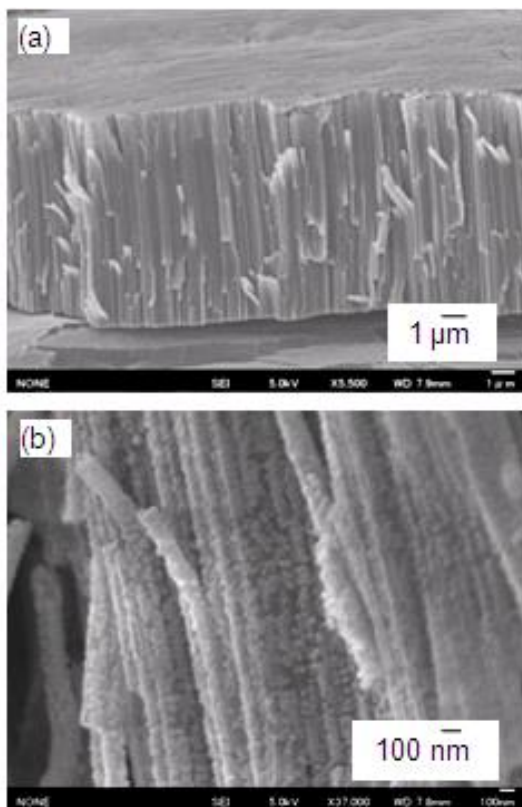
1.1.1.5 Η δομή και η μορφολογία του TiO_2

Η φώτο-φυσική και η φώτο-χημεία του διοξειδίου του τιτανίου είναι θέματα που απασχολούν τη βιβλιογραφία κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες, έτσι ώστε να βελτιωθούν και να ενισχυθούν οι λειτουργικές ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου με τη σύνθεση του ημι-μονοδιάστατου οξειδίου του τιτανίου σε μορφή νανοσωλήνων, νανοσυρμάτων και νανοζωνών ή ακόμα και κενών νανοσφαιρών. Ο περιορισμός της διάστασης σε συνδυασμό με τα νέα σχήματα αναδεικνύουν ενδιαφέρουσες φυσικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του οξειδίου του τιτανίου. Παρά το γεγονός ότι το ενεργειακό χάσμα αυτών των μονο-κρυσταλλικών νανοδομών τιτανίας έχει μικρή μεταβολή σε σχέση με το μη νανοκρυσταλλικό TiO_2 , παρατηρείται αύξηση της φωτοδραστικότητας, λόγω της καλύτερης μεταφοράς φορτίου στους κρυσταλλίτες, υψηλότερη παγίδευση ηλεκτρονίων και τέλος, εγγενώς υψηλή αναλογία διαστάσεων, όπως μια μεγάλη περιοχή επιφάνειας. Επιπλέον, είναι γνωστό, ότι το μέγεθος και το σχήμα των νανοκρυσταλλικών ημιαγωγών είναι σημαντικοί παράγοντες επειδή επηρεάζουν τη φύση του δεσμού και την πυκνότητα των ευαισθητοποιημένων μορίων ή ενώσεων. Η πυκνότητα έχει σημαντική επίδραση στη διαδικασία μεταφοράς φορτίου από τον ευαισθητοποιητή στον ημιαγωγό. Η γεωμετρία της επιφάνειας που έχουν οι νανοδομημένες αυτές μορφές τιτανίας τις καθιστά πολύ ενδιαφέρουσες υποψήφιες για περαιτέρω διερεύνηση των παραπάνω παραγόντων [21].

Τα μεσοπορώδη φιλμ, οι νανοράβδοι, τα νανοσύρματα και οι νανοσωλήνες είναι οι πιο κοινές νανοδομές για την εναπόθεση κβαντικών τελειών, αφού με τις δομές αυτές διατίθεται μεγάλη μικροσκοπική ενεργή επιφάνεια. Τα μεσοπορώδη φιλμ αποτελούνται τυπικά από κρυστάλλους με διάμετρο δεκάδων νανομέτρων τα οποία συντήκονται ή πλέζονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν ένα συνεχές δίκτυο. Παρασκευάζονται από πάστα με τη μέθοδο screen printing και από διάλυμα με ηλεκτροφορητική εναπόθεση ή με τη μέθοδο doctor blade. Τα μεγάλα σωματίδια με διαμέτρους από αρκετές δεκάδες έως εκατοντάδες νανόμετρα, εισάγονται, είτε απευθείας εντός του μεσοπορώδους φιλμ είτε ως ένα ξεχωριστό στρώμα, για να ενισχυθεί το μήκος της οπτικής διαδρομής με τη σκέδαση του φωτός. Οι νανοράβδοι και τα νανοσύρματα έχουν συνήθως υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων, λόγω της μονο-κρυσταλλικής φύσης της ράβδου/σύρματος, ενώ η μικροσκοπική επιφάνεια τους είναι μικρότερη από εκείνη των μεσοπορωδών φιλμ. Οι νανοράβδοι και τα σύρματα μπορούν να αυξήσουν το μέγεθός τους με μεθόδους χαμηλής θερμοκρασίας (<100°C) όπως η χημική ή η ηλεκτροχημική εναπόθεση, ενώ σε ενδιάμεση θερμοκρασία (~500°C) γίνεται σύνθεση νανοράβδων με πυρόλυση ψευκασιού. Πολύ καλά διατεταγμένοι νανοσωλήνες TiO_2 έχουν παραχθεί με ανοδική οξείδωση του τιτανίου και χρησιμοποιούνται ως υψηλού εμβαδού επιφάνειας και μεγάλου ενεργειακού χάσματος νανοδομές για τα ηλιακά κελιά. Επίσης, προτάθηκαν νανοδομές που αποτελούνται από νανοκρυστάλλους αγωγίμου οξειδίου του ινδίου και κασιιτέρου (ITO), που είναι επικαλυμμένες με ένα λεπτό στρώμα TiO_2 επειδή παρέχουν βελτιωμένη μεταφορά ηλεκτρονίων. Έχουν συντεθεί ακόμη εναλλακτικές μορφολογίες, όπως νανοκηρήθρες, φύλλα, έλικες και στύλοι. Ωστόσο, οι περισσότερες

από αυτές τις δομές δεν παρέχουν κάποιο πρωτοποριακό πλεονέκτημα σε σχέση με τη δομή νανοράβδου/σύρματος. Συνοπτικά, ένας αριθμός μεθόδων χαμηλού κόστους είναι διαθέσιμος για την παραγωγή νανοδομών με μεγάλη έκταση μικροσκοπικής επιφάνειας για την εναπόθεση λεπτών υλικών απορρόφησης [22].

Το 2005, οι Qing Shen et al. διερεύνησαν την αποτελεσματικότητα των **νανοσωλήνων και νανοσυρμάτων** TiO_2 και τα συνέκριναν σε φωτοβολταϊκά κελιά. Διαπιστώθηκε, ότι οι τιμές IPCE για τα ηλεκτρόδια TiO_2 που έχουν ευαισθητοποιηθεί με CdSe αυξάνονται με την αύξηση του πάχους του ηλεκτροδίου. Η υψηλότερη τιμή IPCE, περίπου 45%, ελήφθη με ηλεκτρόδια πάχους 2.8 μm . Αυτή η τιμή είναι ίδια ή ακόμη μεγαλύτερη από αυτήν των ηλεκτροδίων που είναι κατασκευασμένα από νανοσωματίδια TiO_2 [23].



Το 2010, σε συνέχεια της εργασίας αυτής, κατασκεύασαν **νανοσωλήνες** TiO_2 με ηλεκτροχημικό τρόπο ανοδιώνοντας φύλλο Ti. Οι νανοσωλήνες ευαισθητοποιήθηκαν σε όλο τους το μήκος με κβαντικές τελείες CdSe. Με τον τρόπο αυτό, και φωτίζοντας το ηλιακό κελί από την πλευρά της καθόδου, έφτασαν σε απόδοση 1.8% [24]. Τα φωτοηλεκτρόδια συστοιχίας **νανοσωλήνων** TiO_2 ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες CdS χρησιμοποιήθηκαν επίσης σε φωτοηλεκτροχημικά ηλιακά κελιά (PEC). Το 2008, οι Wen-Tao Sun et al πέτυχαν απόδοση 4.15% και σε μεγάλη τιμή τάσης ανοικτού κυκλώματος 1.27V [25].

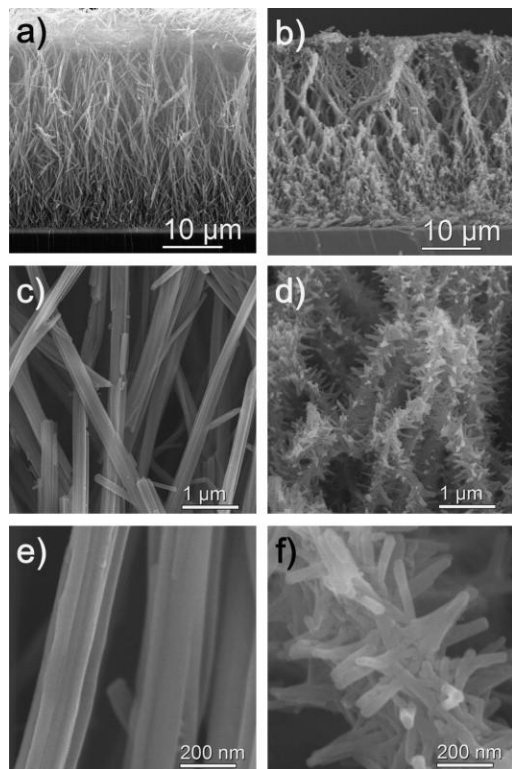
Εικόνα 1. Νανοσωλήνες TiO_2 κατασκευασμένοι με ανοδίωση φύλλου Ti.

Το 2010, οι D.R. Baker και P.V. Kamat αξιολόγησαν τη μεταφορά φορτίου από τις διεγερμένες κβαντικές τελείες CdS σε συστοιχία **νανοσωλήνων** TiO_2 και συνέκριναν την απόδοση των φωτοηλεκτροχημικών κελιών κατασκευασμένων με συστοιχία **νανοσωλήνων** TiO_2 σε σχέση με αυτά που ήταν κατασκευασμένα με **νανοσωματίδια** TiO_2 [26].

Το 2012, οι Yuekun L. et al κατασκεύασαν ηλεκτροχημικά, με ανοδική οξείδωση φύλλου τιτανίας, συστοιχία **νανοσωλήνων** TiO_2 με σκοπό τη χρήση τους σε φωτοβολταϊκά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες. Η φωτοάνοδος αυτή είναι ιδανική για χρήση σε φωτοηλεκτροκαταλυτικές συσκευές επειδή μπορεί να

μεταφέρει αποτελεσματικά τα φωτοπαραγόμενα εξιτόνια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της οπτικής απορρόφησης στην ορατή περιοχή και τη βελτίωση του διαχωρισμού φορτίου [27].

Η καλύτερη απόδοση μέχρι σήμερα (4.20%) σε **νανοσωλήνες TiO₂** επιτεύχθηκε από τους Rao et al. το 2014. Κατασκεύασαν, μέσω μιας υδροθερμικής μεθόδου, κάθετα ευθυγραμμισμένες συστοιχίες νανοσωλήνων ανάταση με ευθείς ή διακλαδισμένους νανοσωλήνες. Οι νανοσωλήνες αυτοί χρησιμοποιήθηκαν σε ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες CdS/CdSe. Οι συστοιχίες νανοσωλήνων TiO₂ είχαν μια απόδοση της τάξης του 4.20%, η οποία βελτιώθηκε κατά 30% με τους διακλαδισμένους νανοσωλήνες λόγω της βελτίωσης των τιμών του φωτορεύματος (Jsc) και του παράγοντα πλήρωσης (FF). Η σημαντική αυτή αύξηση της απόδοσης μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι με τη χρήση των διακλαδισμένων νανοσωλήνων αυξάνεται η σκέδαση του φωτός και με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η συλλογή του, γίνεται αποδοτική η έγχυση των ηλεκτρονίων και αυξάνεται η διάρκεια ζωής τους [28].



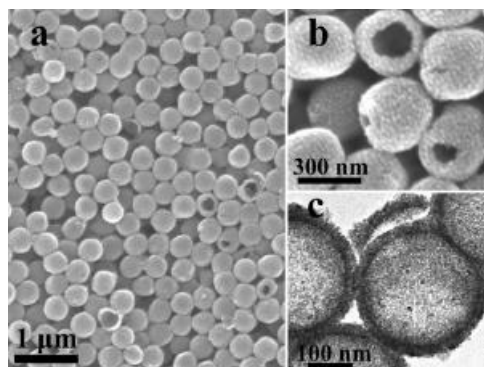
Εικόνα 2. Διακλαδισμένοι νανοσωλήνες TiO₂.

Μια άλλη ενδιαφέρουσα δομή του TiO₂ είναι οι **νανοζώνες** TiO₂. Η πρώτη πειραματική προσέγγιση για ευαισθητοποίηση νανοζωνών TiO₂ έγινε από τους Shen V. Chong et al. το 2007, που χρησιμοποίησαν νανοζώνες προκειμένου να απλοποιήσουν το γεωμετρικό παράγοντα στη νανομορφολογία του TiO₂. Για να διερευνηθεί αν η δομή των νανοζωνών επηρεάζει τις ιδιότητες των ανόδων, χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία Raman με την οποία επιβεβαιώθηκε η απορρόφηση των κβαντικών τελειών στο TiO₂ [21]. Οι D. Wang, et al. το 2010, διαπίστωσαν ότι η χρήση των νανοζωνών τιτανίας προτιμάται από αυτή των νανοσωματιδίων καθώς είναι μεγαλύτερος ο αριθμός των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων τα οποία μεταφέρονται από τις κβαντικές τελείες [29].

Πρόσφατα, σημαντικό κομμάτι της έρευνας φαίνεται να στρέφεται στη δημιουργία **κενών σφαιρών TiO₂**, επειδή έχουν αξιολογηθεί ως ελκυστικοί υποψήφιοι για αισθητήρες, μέσα αποθήκευσης λιθίου, μπαταρίες ιόντων-λιθίου, ηλιακά κελιά, και φωτοκατάλυση. Μέχρι στιγμής, οι κενές σφαίρες TiO₂ έχουν κατασκευαστεί κυρίως από υπομονάδες νανοσωματιδίων, πολυκρυσταλλικών ή άμορφων. Οι μορφές αυτές επηρεάζουν ή ακόμα και μειώνουν τις επιδόσεις στον τομέα των οπτικών, των

ηλεκτρονικών, και οπτικοηλεκτρονικών εφαρμογών, λόγω της κακής ποιότητας κρυστάλλων και της μη επαρκούς επαφής μεταξύ των υπομονάδων.

Για να αντιμετωπιστεί το παραπάνω μειονέκτημα, το 2011, οι H.Wang et al. παρουσίασαν μια διαδικασία ενός σταδίου με χρήση λέιζερ για την κατασκευή κενών σφαιρών TiO_2 ελεγχόμενου μεγέθους, με μηχανισμό ανάλογο με το φαινόμενο Kirkendall. Είναι αξιοσημείωτο, ότι οι μονό-κρυσταλλικές κενές σφαίρες παράγονται με τη διαδικασία αυτή, ακόμη και όταν το πείραμα διεξάγεται σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κενές σφαίρες με προσαρμοσμένο μέγεθος επιδεικνύουν συντονισμό σκέδασης του φωτός σε μεγάλο εύρος ορατού φωτός. Εμπνευσμένοι από την επίδραση της σκέδασης του φωτός, εισήγαγαν τις κενές σφαίρες TiO_2 σε ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες (QDSSCs) και πέτυχαν μια αξιοσημείωτη βελτίωση της απόδοσης κατά 10% [13]. Για να διερευνήσουν περαιτέρω το φαινόμενο των κενών σφαιρών TiO_2 (THS), οι H. Hu et al. μελέτησαν τις φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες των φωτοανόδων με THS ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες CdS/CdSe . Οι THS συντέθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της μήτρας από SiO_2 [30].



Εικόνα 3. εικόνες (a και b) SEM και (c) TEM των παρασκευασμένων άμορφων THS.

Παρά τα πολλά πλεονεκτήματα που προσφέρουν οι διάφορες δομές του οξειδίου του τιτανίου, η διαδικασία παρασκευής τους είναι αρκετά περίπλοκη. Για το λόγο αυτό οι περισσότεροι ερευνητές προτίμησαν τα φιλμ νανοσωματιδίων τιτανίας. Ως εκ τούτου, η βελτιστοποίηση των φιλμ αυτών είναι επιβεβλημένη, έτσι ώστε να κατασκευαστούν αποδοτικά ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες. Το 2011 πρώτοι οι Zhang et al μελέτησαν την επίδραση του μεγέθους των νανοσωματιδίων TiO_2 , του πάχους των υμενίων καθώς και της στιβάδας σκέδασης στην απόδοση των ηλιακών κελίων. Διαπίστωσαν, ότι η συμβολή της στιβάδας σκέδασης είναι σημαντική καθώς ρυθμίζει την κατανομή των οπών, μειώνει την επανασύνδεση των ηλεκτρονίων και επεκτείνει το μήκος της διαδρομής του φωτός. Η χρήση νανοσωματιδίων TiO_2 μεγάλου μεγέθους (300nm) έχει ως αποτέλεσμα την ευρύτερη κατανομή του μεγέθους των πόρων από μερικά νανόμετρα ως πάνω από 50 νανόμετρα και επομένως την αποτελεσματική κάλυψη των νανοσωματιδίων τιτανίας από τις κβαντικές τελείες. Τέλος, όσον αφορά στο πάχος των υμενίων, ο συνδυασμός

δυο μεσοπορώδων στιβάδων και μιας στιβάδας σκέδασης οδήγησε σε απόδοση της τάξης του 5% [31].

Το 2012 οι Tian et al βελτιστοποίησαν το πάχος του φιλμ και τα πορώδες του TiO_2 φτάνοντας σε απόδοση 4.64% [32].

Το 2014 οι Wang et al μελέτησαν την κατανομή των κβαντικών τελειών στο νανοπορώδες φιλμ της τιτανίας καθώς και το βέλτιστο πάχος των φιλμ αυτών έτσι ώστε να αυξήσουν την απόδοση των ηλιακών κελιών που είναι ευαίσθητοποιημένα με κβαντικές τελείες. Παρατήρησαν, ότι με την αύξηση του πάχους του φιλμ (από την επιφάνεια προς τα κάτω) η ποσότητα των κβαντικών τελειών μειώνεται, ενώ το μέγεθός τους αυξάνεται. Με την αύξηση του πάχους του υμενίου TiO_2 η κατανομή του μεγέθους των κβαντικών τελειών μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση του μεγάλου μεγέθους. Τέλος το βέλτιστο πάχος του υμενίου TiO_2 βρέθηκε ότι είναι 10μm [33].

Το 2015 οι Wei et al μελέτησαν την επίδραση της δομής του TiO_2 στην απόδοση των ηλιακών κελιών με κβαντικές τελείες. Παρατήρησαν ότι με την αύξηση του πάχους του υμενίου υπάρχει σημαντική ενίσχυση της επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων. Η βέλτιστη δομή της φωτοανόδου αποτελείται από δυο διαφορετικές στιβάδες, μια διαφανή πάχους 11.5 μm και μια σκέδασης πάχους 6μm. Η απόδοση των ηλιακών κελιών αγγίζει με αυτόν τον τρόπο το 7.55% [34].

Τέλος, με στόχο την αύξηση της απόδοσης των ηλιακών κελιών, η επιφάνεια των νανοσωματιδίων TiO_2 κατεργάστηκε με TiCl_4 . Παρατηρήθηκε ότι η κατεργασία αυτή δεν οδηγεί σε αξιόλογη αύξηση της απόδοσης, ενώ σε αντίθεση, η κατεργασία τόσο με NH_4F όσο και με HF βελτιώνουν την απόδοση των ηλιακών κελιών. Στην περίπτωση του φθορίου, η αύξηση της απόδοσης εξαρτάται από το είδος των κβαντικών τελειών. Για τις κβαντικές τελείες PbS αυξάνεται η κινητική της αντίδρασης εναπόθεσης οπότε περισσότερες κβαντικές τελείες αποτίθενται στο υμένιο τιτανίας, ενώ στην περίπτωση των CdS και CdSe, η αύξηση της απόδοσης οφείλεται στη μείωση του ρυθμού της επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων [35-37].

1.2 Οι κβαντικές τελείες ως ευαίσθητοποιητές

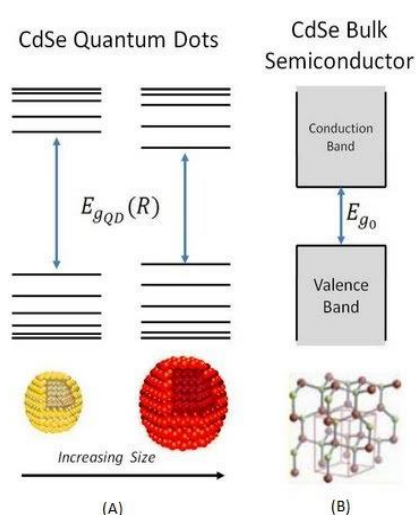
1.2.1 Κβαντικές τελείες

Η πρώτη κβαντική δομή που κατασκευάστηκε και μελετήθηκε ήταν το κβαντικό πηγάδι (Quantum well, QW), το οποίο συνιστά ένα πολύ λεπτό στρώμα (περίπου 10 nm πάχος) ενός ημιαγωγού, ανάμεσα σε ένα «οάντουιτς» από πολύ παχύτερες ζώνες μόνωσης. Όταν το στρώμα του ημιαγωγού απορροφά ένα φωτόνιο, προωθεί ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας και μ' αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής. Στο στρώμα αυτό, οι φορείς (ηλεκτρόνια και οπές) διαμένουν σε ένα πηγάδι δυναμικού κατά την κάθετη διεύθυνση (διεύθυνση z). Όταν το πάχος του στρώματος είναι συγκρίσιμο με τα χαρακτηριστικά μήκη των ηλεκτρονίων και των οπών, οι κυματοσυναρτήσεις του

φορέα είναι κβαντωμένες στη διεύθυνση z. Στις δύο άλλες διευθύνσεις οι φορείς δεν περιορίζονται. Ως αποτέλεσμα, τα QW συχνά καλούνται και υλικά δύο διευθύνσεων. Οι κβαντικές τελείες (Quantum Dots, QDs) είναι το αδιάστατο ανάλογο του QW. Με άλλα λόγια, η QD είναι ένας κρυσταλλικός ημιαγωγός με μέγεθος μετρήσιμο στην νανοκλίμακα, ο οποίος περιορίζει το ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής και στις τρεις διαστάσεις [38].

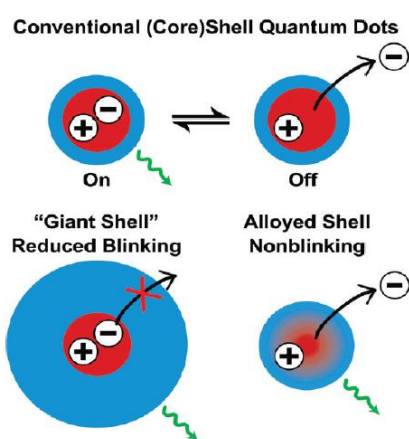
Οι κβαντικές τελείες, ή αλλιώς, οι νανοκρυσταλλοί ημιαγωγών, είναι μικροσκοπικά κρυσταλλικά σωματίδια που παρουσιάζουν οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που εξαρτώνται από το μέγεθός τους. Οι νανοκρυσταλλοί αυτοί γεφυρώνουν το κενό μεταξύ μικρών μορίων και μεγάλων κρυστάλλων, εκδηλώνοντας διακριτές ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, που παραπέμπουν σε μεμονωμένα άτομα και μόρια, όπως επίσης επιτρέπουν την αξιοποίηση των χρήσιμων ιδιοτήτων των κρυσταλλικών υλικών. Για τις πρώτες μελέτες νανοκρυσταλλικών ημιαγωγών χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια ενσωματωμένα σε γυάλινες μήτρες, παρόμοια με γυαλιά που περιέχουν χρωστικές-κρυσταλλικούς ημιαγωγούς. Σήμερα, οι χρωστικές αυτές παρασκευάζονται ως κolloειδή αιωρήματα σε διαλύματα ή σαν επιταξιακές δομές που καλλιεργούνται πάνω σε στερεά κρυσταλλικά υποστρώματα. Οι τεχνικές σύνθεσης με χρήση διαλυμάτων παρέχουν άριστο έλεγχο του μεγέθους, της μονοδιασποράς και του σχήματος, τα οποία δίνουν στις QD μερικές μοναδικές ιδιότητες. Οι επιταξιακοί νανοκρυσταλλοί μπορούν να παρασκευαστούν κατ' επανάληψη σε μια πλειάδα σχημάτων και μεγεθών, σε τακτικά πρότυπα και να ενσωματωθούν απευθείας σε οπτικοηλεκτρικές συσκευές [39]. Μερικές από αυτές τις ιδιότητες είναι η μεταβλητότητα των ενεργειακών χάσμάτων, η δυνατότητα παραγωγής πολλαπλών εξιτονίων από μια ηλεκτρονική διέγερση, η φωτοσταθερότητα, η αδρανοποίηση του κελύφους, ο υψηλός συντελεστής απορρόφησης, ο οποίος είναι γνωστό ότι μειώνει το ρεύμα σκότους και το χαμηλό κόστος [40]. Τα μοναδικά αυτά χαρακτηριστικά καθιστούν τις QD ιδιαίτερες σημαντικές σε διάφορες εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως τα laser διόδου, στους ενισχυτές και στους βιολογικούς αισθητήρες. Όσο για τα ηλιακά κελιά, οι ερευνητές έχουν πειραματιστεί κατά καιρούς με κβαντικές τελείες διαφόρων υλικών, όπως τα InP , InGa , Ag_2S , Bi_2S_3 , Sb_2S_3 , CuInX_2 , CuGaX_2 , AgInX_2 , AgGaX_2 , ($X=\text{Se}$) και άλλα στοιχεία που περιέχουν ημιαγωγούς [11].

Η νανοκρυσταλλική δομή των κβαντικών τελειών περιέχει από 100 έως και 105 άτομα, με διάμετρο από 2 nm (10 άτομα) έως 50 nm (50 άτομα). Μια από τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των QD είναι η ρύθμιση του ενεργειακού τους χάσματος με τη ρύθμιση του μεγέθους τους. Με τη μείωση του μεγέθους μιας κβαντικής τελείας παρατηρείται αύξηση του ενεργειακού χάσματος. Το μεγάλο ενεργειακό χάσμα σημαίνει ότι απαιτείται μεγάλης συχνότητας, άρα μικρού μήκους κύματος, ακτινοβολία για να διεγερθούν τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού. Στη συνέχεια, με την αποδιέγερση των ηλεκτρονίων εκπέμπονται συγχρόνως φωτόνια υψηλής συχνότητας. Συμπερασματικά, η μείωση του μεγέθους των κβαντικών τελειών μετατοπίζει την ακμή απορρόφησης του φωτός προς την υπεριώδη περιοχή του φάσματος [41].



Σχήμα 3. (A) Εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος των κβαντικών τελειών CdSe από το μέγεθός τους. Όταν το μέγεθός τους είναι μικρό (κίτρινο χρώμα) τότε το ενεργειακό χάσμα είναι μεγάλο και καθώς το μέγεθός τους αυξάνει (κόκκινο χρώμα) το ενεργειακό χάσμα περιορίζεται. (B) Όταν το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μικρό τότε υπάρχουν ταινίες αγωγιμότητας και σθένους, ενώ όπως φαίνεται στο σχήμα (A), όταν το ενεργειακό χάσμα έχει μεγαλύτερη τιμή σχηματίζονται διακριτές ενεργειακές στάθμες.

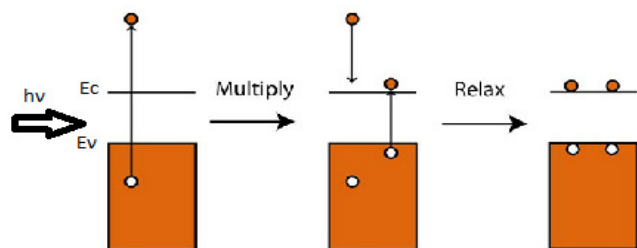
Οι νανοκρυσταλλικοί ημιαγωγοί επιδεικνύουν ιδιαίτερες οπτικές ιδιότητες οι οποίες μπορούν να μεταβάλλονται με την τροποποίηση της δομής και του μεγέθους τους. Ένα από τα πιο εντυπωσιακά χαρακτηριστικά τους είναι η στιγμιαία εκπομπή ακτινοβολίας ανά τακτά χρονικά διαστήματα (on/off blinking) [39], φαινόμενο που παρατηρείται και στις φθορίζουσες χρωστικές (Σχήμα 4). Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται σε νανοκρυστάλλους που αποτελούνται από πυρήνα (core) ημιαγωγικής κβαντικής τελείας και φλοιό (shell) ενός άλλου ημιαγωγού και προκύπτει είτε από τον επαναλαμβανόμενο ιονισμό των νανοκρυστάλλων, εξαιτίας της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών μέσω διαδικασιών Auger ή από την παγίδευση των φορέων φορτίου στα όριά τους.



Σχήμα 4. Απεικόνιση του φαινομένου στιγμιαίας εκπομπής φωτός σε συμβατικούς νανοκρυστάλλους που αποτελούνται από πυρήνα (core) QD ενός ημιαγωγού και φλοιό (shell) ενός άλλου (πάνω σχήμα). Εκπομπή φωτός παρουσιάζεται μόνο όταν το εξιτόνιο (ηλεκτρόνιο και οπή) είναι εντοπισμένο. Καταστολή του φαινομένου σε γιγαντιαίους shell κρυστάλλους και κρυστάλλους στους οποίους υπάρχει ομαλή μεταβολή της σύνθεσης του ημιαγωγού από τον πυρήνα στο φλοιό. (κάτω σχήμα).

Τέλος, μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των κβαντικών τελειών είναι ο πολλαπλασιασμός των φορέων ρεύματος (carrier multiplication) [39]. Όταν η κβαντική τελεία διεγερθεί από ένα φωτόνιο μεγαλύτερης ενέργειας από την ενέργεια χάσματος της κβαντικής τελείας, τότε υπάρχει πιθανότητα εκτός από την δημιουργία

ενός ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου να ελευθερωθεί ένα ποσό κινητικής ενέργειας το οποίο να διεγείρει ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο (ιονισμός πρόσκρουσης-impact ionization) (Σχήμα 5). Το φαινόμενο αυτό έχει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον στις ηλιακές κυψελίδες γιατί προβλέπει θεωρητικά κβαντικές αποδόσεις μεγαλύτερες από 100%.

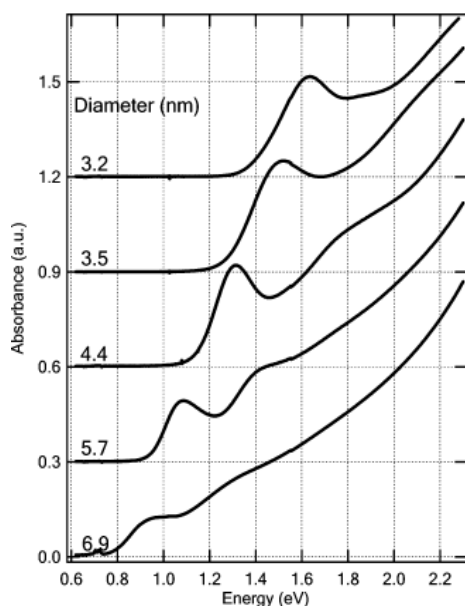


Σχήμα 5. Φαινόμενο impact ionization. Το φωτόνιο $h\nu$ με ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα της κβαντικής τελείας προκαλεί την διέγερση δύο ηλεκτρονίων.

Οι δυνατότητες εφαρμογών των κβαντικών τελειών ποικίλλουν λόγω της ιδιαιτερότητάς τους να εκπέμπουν φωτόνια επιθυμητής ενέργειας και να αποκτούν με ελεγχόμενο τρόπο το κατάλληλο μέγεθος. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παραγωγής τους, τον υψηλό συντελεστή απορρόφησης και τη χημική σταθερότητα σε σχέση με τις μοριακές χρωστικές προκάλεσαν το ερευνητικό ενδιαφέρον για την χρήση των κβαντικών τελειών ως ευαισθητοποιητές σε ηλιακές κυψελίδες (Quantum Dots Solar Cells, QDSCs).

1.2.2 Ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες

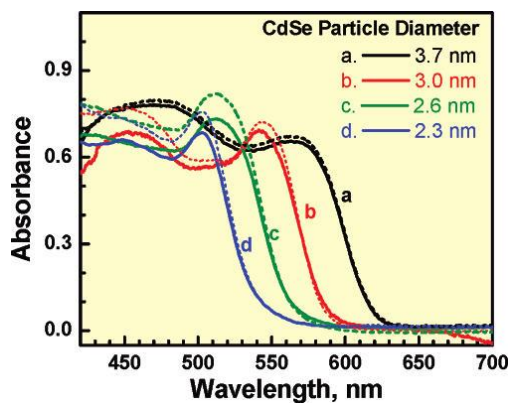
Διάφορες ερευνητικές ομάδες στα μέσα της δεκαετίας 2010, σε μια προσπάθεια να βελτιώσουν την απόδοση των QDSSCs, άρχισαν να πειραματίζονται σε μεθόδους ελέγχου του μεγέθους των QDs, με στόχο την βελτίωση απορρόφησης του φωτός και ελέγχου των ενεργειακών χάσμάτων (band gap ή band edge) [42,43].



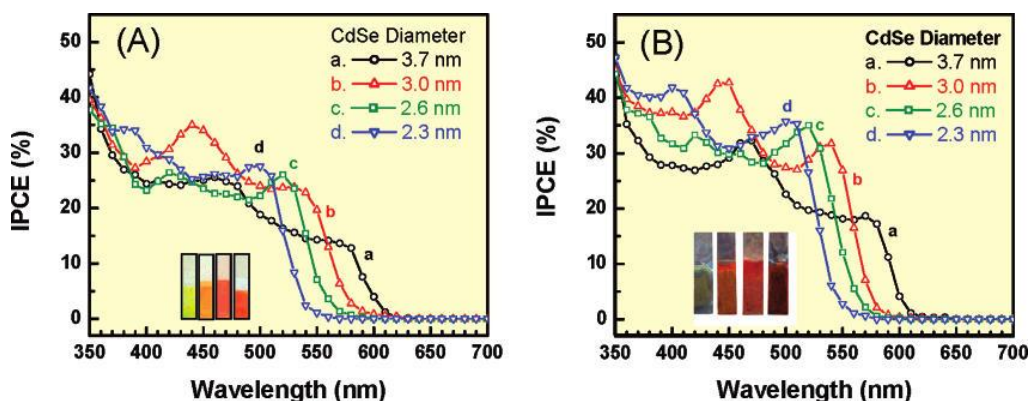
Το 2007, οι Pingrong Yu et al, πειραματίστηκαν στην ευαισθητοποίηση ηλιακών κελιών TiO_2 με κβαντικές τελείες InAs διαφόρων μεγεθών. Συγκεκριμένα, παρασκεύασαν QDs InAs πέντε διαφορετικών διαμέτρων (3.2, 3.5, 4.4, 5.7 και 6.9 nm). Στο σχήμα παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ του φάσματος απορρόφησης των κβαντικών τελειών InAs με το μέγεθός τους. Καθώς η διάμετρος μειώνεται από τα 6.9 στα 3.2 nm παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής απορρόφησης από τα 0.9 στα 1.65 eV.

Σχήμα 6. Φάσμα απορρόφησης διαφορετικών μεγεθών κβαντικής παρεμπόδισης [44].

Με σχεδόν το ίδιο σκεπτικό, το 2007, οι Kongkanand et al. παρασκεύασαν κβαντικές τελείες CdSe με διαμέτρους 3.7, 3.0, 2.6 και 2.3 nm. Χρησιμοποίησαν δύο διαφορετικές δομές TiO₂, νανοσωματίδια (nanoparticles, NP) και νανοσωλήνες (nanotubes, NT) και για τα τέσσερα δείγματα QDs. Στο σχήμα 7 απεικονίζονται τα φάσματα απορρόφησης και στο Σχήμα 8 τα IPCE των CdSe πάνω στο TiO₂.



Σχήμα 7. Φάσμα απορρόφησης CdSe QDs διαμέτρου (a) 3.7, (b) 3.0, (c) 2.6, και (d) 2.3 πάνω σε φιλμ TiO₂ ITO/TiO₂ (NP)/CdSe (συνεχείς γραμμές) και (Ti/TiO₂ (NT)/CdSe (διακεκομμένες γραμμές).



Σχήμα 8. IPCE ηλεκτροδίων (A) ITO/TiO₂ (NP)/CdSe και (B) (Ti/TiO₂ (NT)/CdSe.

Οι τιμές IPCE που μετρήθηκαν για τις 4 διαμέτρους, στα 580 nm (d) 3.7 nm, 540 nm (d) 3.0 nm, 520 nm (d) 2.6 nm, και 505 nm (d) 2.3 nm ήταν 14, 24, 26, and 28% για το ITO/TiO₂ (NP)/CdSe και 19, 32, 35, και 36% για το Ti/TiO₂ (NT)/CdSe αντίστοιχα. Η διαφορά στην απορρόφηση ($\leq 5\%$) μεταξύ των δομών TiO₂ είναι μικρότερη από τις διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των τεσσάρων IPCE, επομένως το IPCE δεν εξαρτάται τόσο από την διαφορά απορρόφησης των δύο ηλεκτροδίων. Θεωρείται πως η βελτίωση των IPCE στα μικρότερα μεγέθη οφείλεται στο μεγαλύτερο ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων. Τα μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια, όντας πιο ενεργητικά σε κατάσταση διέγερσης, είναι ικανά να προκαλούν έγχυση ηλεκτρονίων στο TiO₂ με μεγαλύτερο ρυθμό. Τα μικρότερα σε μέγεθος CdSe QDs εμφανίζουν μεγαλύτερο ρυθμό έγχυσης ηλεκτρονίων και υψηλότερο IPCE, ενώ τα μεγαλύτερα σωματίδια απορροφούν καλύτερα το ορατό φως αλλά έχουν μικρότερο ρυθμό έγχυσης [43].

1.2.3 Εμπλουτισμός των QDs

Ο εμπλουτισμός των QDs αποτελεί σημαντική παράμετρο, ιδιαίτερα όταν οι τελείες χρησιμοποιούνται σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές, ειδικά σε οπτικοηλεκτρονικές, μαγνητικές, βιολογικές και σπιντρονικές εφαρμογές. Οι προσμίξεις αυτές, που καλούνται τροποποιητές, διαταράσσουν τις δομές ζώνης δημιουργώντας τοπικές κβαντικές καταστάσεις, ανάμεσα στα ενεργειακά χάσματα. Στις κβαντικές τελείες, οι προσμίξεις αυτό-ιονίζονται χωρίς θερμική ενεργοποίηση λόγω της κβαντικής παρεμπόδισης. Όταν η ενέργεια της κβαντικής παρεμπόδισης ξεπερνά την ενέργεια της αλληλεπίδρασης Coulomb μεταξύ φορέων και κρυσταλλικών προσμίξεων (n-type ή p-type), επιτυγχάνεται αυτό-ιονισμός. Πολλά στοιχεία μετάπτωσης όπως τα Cr, Mn, Mg, Fe, Co, Hg και Ag καθώς και τα Cu, P, B, Na και Li, έχουν χρησιμοποιηθεί ως προσμίξεις QDs σε διάφορες εφαρμογές. Οι οπτικές ιδιότητες των QDs μπορούν να αλλάξουν με διαφοροποίηση της θέσης ή ποσότητας των προσμίξεων στις QDs [42]. Οι κolloειδείς κβαντικές τελείες με προσμίξεις Mn^{2+} αποτελούν το συνδυασμό που έχει μελετηθεί εκτενέστερα. Το 2008, οι R. Beaulac et al. κατασκεύασαν κolloειδείς κβαντικές τελείες με προσμίξεις Mn^{2+} μέσω σύνθεσης ανόργανης συμπλεγματοτικής θερμόλυσης. Σε μικρά μεγέθη κβαντικών τελειών (διαμέτρου ≤ 3 nm), παρουσιάζεται μεγάλης διάρκειας φωτοφωταύγεια (photoluminescence, PL), που ευαισθητοποιείται αποδοτικά από την διέγερση του ημιαγωγού. Σε ενδιάμεσα μεγέθη QDs, η θερμική ισορροπία μεταξύ διέγερσης και διεγερμένων καταστάσεων του Mn^{2+} οδηγεί σε εξιτονικό PL αυξημένου χρόνου σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε μεγάλα μεγέθη QDs (διαμέτρου ≥ 3 nm), όλες οι διεγερμένες καταστάσεις του Mn^{2+} βρίσκονται εκτός οπτικού χάσματος και οι νανοκρύσταλλοι παρουσιάζουν εξιτονική PL που συνυπάρχει με την ισχυρή μαγνητική ανταλλαγή ζεύγους εξιτονίου-προσμίξεων, το οποίο οδηγεί στην παρουσία περιστροφικής-πολώσιμης εξιτονικής PL στις κβαντικές τελείες [45].

Αργότερα, το 2008, οι W. Lee et al. παρουσίασαν την επίδραση των κβαντικών τελειών CdSe με προσμίξεις Mn^{2+} ως ευαισθητοποιητές σε QDSSC και παρατήρησαν ότι η χρήση συνδυασμού κβαντικών τελειών με και χωρίς προσμίξεις ενισχύει την ολική απόδοση. Η IPCE των συνευαισθητοποιημένων (με ταυτόχρονο συνδυασμό νοθευμένων και μη νοθευμένων QDs) κελιών παρουσίασε κορυφές απορρόφησης στα 541 και 578 nm, αντίστοιχα, με τα φάσματα των τροποποιημένων και μη QDs και ευρεία φασματική απόκριση σε όλο το ορατό φάσμα για εύρος μήκους κύματος 500-600 nm [46].

Το 2012, οι Santra και Kamat χρησιμοποίησαν το Mn έτσι ώστε να τροποποιήσουν τις ηλεκτρονιακές και τις φωτοφυσικές ιδιότητες των κβαντικών τελειών. Τα ηλεκτρόδια ανόδου αποτελούνταν από κβαντικές τελείες πυρήνα CdS με προσμίξεις Mn^{2+} και κβαντικές τελείες φλοιού CdSe και παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο SILAR. Τα ενεργειακά χάσματα που δημιουργούνται από την προσθήκη Mn παγιδεύουν τα ηλεκτρόνια που συλλέγονται στις οπές ή/και στο οξειδωμένο πολυσουλφίδιο του ηλεκτρολύτη. Πράγματι, η βελτίωση της τάσης των QDSSC δείχνει ότι η νόθευση με Mn βοηθά στη συσσώρευση των ηλεκτρονίων μέσα στο φιλμ, μετατοπίζοντας έτσι το

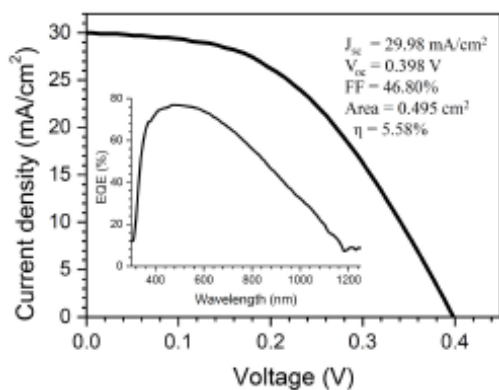
επίπεδο Fermi σε πιο αρνητικά δυναμικά. Η απόδοση των ηλιακών κελιών αυξήθηκε κατά 20% φτάνοντας στο 5.42% [47].

Οι Wang et al χρησιμοποιήσαν το Mn τόσο στις κβαντικές τελείες CdSe_{0.65}Te_{0.35} όσο και στο προστατευτικό στρώμα ZnS. Έτσι η φωτοάνοδος είχε τη μορφή TiO₂/Mn:QD/Mn:ZnS/SiO₂. Με τη μορφοποίηση αυτή, έφτασαν την απόδοση των ηλιακών κελιών στο 9.40%. Όλες οι ηλεκτροχημικές αναλύσεις δείχνουν ότι η παρουσία του Mn καταστέλλει την επανασύνδεση του φορτίου και επομένως βελτιώνει τα χαρακτηριστικά της κυψελίδας [48].

Οι εμπλουτισμένες QDs έχουν χρησιμοποιηθεί και ως καταλύτες στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Ειδικότερα, οι B.-M. Kim et al. το 2013 κατασκεύασαν δυο διαφορετικά QDSSCs, χρησιμοποιώντας TiO₂ ευαισθητοποιημένο με CdS/CdSe QDs και αντίθετο ηλεκτρόδιο PbS. Το αντίθετο ηλεκτρόδιο του δεύτερου κελιού, ήταν PbS με προσμίξεις Mn²⁺ με χρήση της μεθόδου SILAR. Μετρώντας τις αποδόσεις, παρατήρησαν 40% αύξηση απόδοσης μετατροπής στο δεύτερο κελί. Επιβεβαίωσαν δε, ότι το εμπλουτισμένο με Mn PbS, δεν δρούσε μόνο ως καταλύτης αλλά και ως δότης ηλεκτρονίων που παρήγαγε επιπλέον ηλεκτρόνια όταν φωτιζόταν [49].

Επαρκής μελέτη έχει γίνει επίσης και για τις κβαντικές τελείες PbS. Πρόσφατα, το 2013, δύο διαφορετικές ομάδες εστίασαν στην συμπεριφορά των εμπλουτισμένων QDs PbS ως ευαισθητοποιητές της τιτανίας. Οι Huang et al. νόθευσαν τις PbS QDs με Cu²⁺ μέσω SILAR για την κατασκευή QDSSC φιλμ TiO₂ με αντίθετο ηλεκτρόδιο Pt και ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίων. Η απόδοσή τους έφτασε το 2.02%, σχετικά χαμηλή για τα επίπεδα του 2013 [50].

Οι Lee et al. είχαν τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην προοπτική των νοθευμένων QDs PbS ως ευαισθητοποιητές των QDSSCs. Παρουσίασαν ένα ευασητοποιημένο φωτοβολταϊκό κελί κατασκευασμένο με χρήση κβαντικών τελειών PbS νοθευμένων με υδράργυρο, το οποίο επέδειξε ένα εξαιρετικά υψηλό J_{SC} στα 30 mA/cm² και πολλά υποσχόμενη απόδοση 5.58%. Αυτό εξηγείται από την ενίσχυση του δεσμού Pb-S λόγω παρεμβολής των ιόντων Hg μέσα στο πλέγμα του PbS. Η βελτιωμένη ομοιοπολικότητα και στοιχίση γύρω από το ιόν Pb οδηγεί σε πιο γρήγορη έγχυση ηλεκτρονίων και σε μειωμένη επανασύνδεση φορέων [51].



Σχήμα 9. Φωτοβολταϊκή απόδοση των PbS:Hg QDs ευαισθητοποιημένων ηλιακών κελιών. Περιεχόμενο διάγραμμα: η καμπύλη J-V και το φάσμα EQE των ηλιακών κελιών ευαισθητοποιημένων με PbS:Hg QDs.

1.2.4 Η επίδραση της δομής των κβαντικών τελειών στις φωτοφυσικές ιδιότητες και την απόδοση των QDSSCs

Έχοντας ως απώτερο στόχο την αύξηση της απόδοσης των ηλιακών κυψελίδων, πολλές ερευνητικές ομάδες, ασχολήθηκαν με τη δομή και τη φύση των ευαισθητοποιητών. Μερικές από τις πιο κοινές προσεγγίσεις της εναλλακτικής δομής και φύσης της ευαισθητοποίησης των QDs αποτελούν η δομή πυρήνα-φλοιού, οι επικαλυμμένες των QDs, η δομή κβαντικοί ιμάντες και το υπέρπλεγμα κβαντικών τελειών. Όσον αφορά τη φύση της ευαισθητοποίησης, η πλειοψηφία των ερευνητικών ομάδων έχει πειραματιστεί με την συν-ευαισθητοποίηση δύο κβαντικών τελειών διαφορετικών ενώσεων.

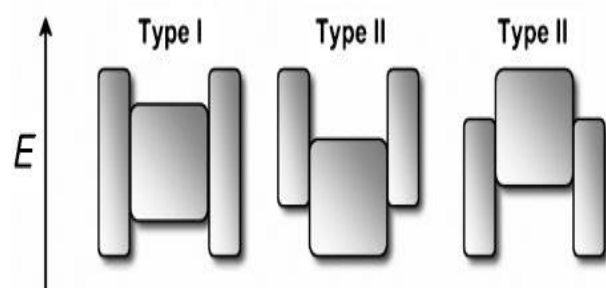
Δομή πυρήνα-φλοιού

Παρά τις μοναδικές ιδιότητες φωτοφυσικές των ημιαγωγών κβαντικών τελειών, οι «γυμνές» κβαντικές τελείες είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στην οξειδωση. Για παράδειγμα, τα εκτεθειμένα σελήνια των κβαντικών τελειών CdSe αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο, με αποτέλεσμα το σχηματισμό του SeO₂ και επομένως την αποδόμησή τους [52]. Κατά συνέπεια, οι επιστημονικές ομάδες βρίσκονται σε μια διαδικασία αναζήτησης κατάλληλων QDs για την επέκταση της απορρόφησης του ηλιακού φωτός, την ενίσχυση του διαχωρισμού φορτίου, και την επιβράδυνση της επανασύνδεσης. Για να είναι ένα αποτελεσματικοί οι ευαισθητοποιητές που χρησιμοποιούνται σε QDSSCs, θα πρέπει να ρυθμιστούν δύο σημαντικά χαρακτηριστικά: (i) το ενεργειακό χάσμα των QD, το οποίο καθορίζει το εύρος της συγκομιδής του φωτός, και (ii) η ενέργεια στην άκρη της ζώνης αγωγιμότητας, η οποία καθορίζει τη δυνατότητα αλλά και την απόδοση της έγχυσης ηλεκτρονίων στο TiO₂ αλλά και την επανασύνδεση φορέων στη διεπιφάνεια QD/ηλεκτρολύτη [53]. Μια από τις πιο επιτυχημένες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την μετάδοση της φωτοσταθερότητας και τη βελτίωση της απόδοσης της φωτοφωταύγειας (PL) είναι η επικάλυψη των CdSe κβαντικών τελειών με ένα ανόργανο υλικό ευρέως ενεργειακού χάσματος, όπως ZnS, ZnSe και CdS που οδηγεί σε μια δομή πυρήνα-κελύφους [52]. Οι κβαντικές τελείες πυρήνα-κελύφους χωρίζονται σε τύπου-1 και τύπου-2 ανάλογα με τη δομή τους ενεργειακού χάσματος τους.

Στον τύπο I-CS NCs, το κέλυφος χρησιμοποιείται για την παθητικοποίηση της επιφάνειας του πυρήνα με στόχο να βελτιώσει τις οπτικές ιδιότητές του. Το κέλυφος του NC διαχωρίζει φυσικά την επιφάνεια του οπτικώς ενεργού πυρήνα από το περιβάλλον μέσο. Κατά συνέπεια, μειώνεται η ευαισθησία των οπτικών ιδιοτήτων με τις αλλαγές στο τοπικό περιβάλλον της επιφάνειας των κβαντικών τελειών, που προκαλείται, για παράδειγμα, από την παρουσία των μορίων του οξυγόνου ή νερού. Τα συστήματα πυρήνα-κελύφους παρουσιάζουν γενικά βελτιωμένη σταθερότητα κατά της φωτοαποσύνθεσης. Ταυτόχρονα, η αύξηση του κελύφους μειώνει τον αριθμό των μη σταθερών δεσμών της επιφάνειας, οι οποίοι μπορούν να δράσουν ως καταστάσεις παγίδευσης φορτίου και ως εκ τούτου να μειώσουν το φθορισμό. Το πρώτο δημοσιευμένο πρωτότυπο σύστημα ήταν το CdSe / ZnS. Το κέλυφος ZnS μειώνει σημαντικά το φθορισμό και βελτιώνει τη σταθερότητα έναντι της

φωτολεύκανσης. Η ανάπτυξη κελύφους συνοδεύεται από μια μικρή μετατόπιση προς το ερυθρό (5-10 nm) της εξιτονικής κορυφής στο φάσμα απορρόφησης UV/Vis και στο μήκος κύματος εκπομπής της φωτοφωταύγειας (PL). Η παρατήρηση αυτή αποδίδεται σε μερική διαρροή του εξιτονίου μέσα στο υλικό του κελύφους.

Στα συστήματα τύπου II, η ανάπτυξη του κελύφους στοχεύει σε μια σημαντική μετατόπιση του μήκους κύματος εκπομπής των NCs προς το ερυθρό. Η κλιμακωτή ευθυγράμμιση ζώνης οδηγεί σε ένα μικρότερο αποτελεσματικό ενεργειακό χάσμα από ότι κάθε ένα από τα υλικά που συνιστούν τον πυρήνα και το περίβλημα. Το πλεονέκτημα αυτών των συστημάτων είναι η δυνατότητα χειρισμού του πάχους κελύφους και έτσι ο συντονισμός της απορρόφησης σε μήκη κύματος, τα οποία είναι δύσκολο να επιτευχθούν με άλλα υλικά. Οι κβαντικές τελείες τύπου-II έχουν αναπτυχθεί κυρίως για την απορρόφηση κοντά στο υπέρυθρο, χρησιμοποιώντας για παράδειγμα CdTe/CdSe και CdSe/ZnTe. Σε αντίθεση με τα συστήματα τύπου-I, οι χρόνοι απομείωσης PL είναι έντονα παρατεταμένοι στα τύπου-II συστήματα κβαντικών τελειών λόγω της χαμηλότερης επικάλυψης των κυματοσυναρτήσεων ηλεκτρονίων και οπών. Επειδή ένας από τους φορείς φορτίου (ηλεκτρόνιο ή οπή) βρίσκεται στο κέλυφος, μια ανάπτυξη του τύπου II κβαντικών τελειών πυρήνα-κελύφους με ένα εξωτερικό κέλυφος από ένα κατάλληλο υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τον ίδιο τρόπο όπως στα συστήματα τύπου I για βελτίωση του φθορισμού και της φωτοσταθερότητας. Στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση του τύπου-I και τύπου-II κβαντικών τελειών.



Σχήμα 10. Σχηματική αναπαράσταση της εναρμόνισης του επιπέδου ενέργειας σε διαφορετικά συστήματα πυρήνα/κελύφους ημιαγωγών NCs. Τα άνω και κάτω άκρα των ορθογωνίων αντιστοιχούν στις θέσεις της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους του πυρήνα (κέντρο) και των υλικών κελύφους, αντίστοιχα.

Η βασική διαφορά είναι ότι στο τύπου-I οι φορείς περιορίζονται στον πυρήνα στον οποίο γίνεται και η ακτινοβολητική εκπομπή ενώ στο τύπου-II οι φορείς διαχωρίζονται και η ακτινοβολητική εκπομπή γίνεται στην ετεροεπαφή.

Μια γενική απαίτηση για τη σύνθεση της CS κβαντικών τελειών με ικανοποιητικές οπτικές ιδιότητες είναι η ανάπτυξη κελύφους επιταξιακού τύπου. Ως εκ τούτου, η κατάλληλη εναρμόνιση ζώνης δεν είναι το μοναδικό κριτήριο για την επιλογή των υλικών, αλλά μάλλον τα υλικά του πυρήνα και του κελύφους θα πρέπει να κρυσταλλώνονται στην ίδια δομή και να παρουσιάζουν μια μικρή αναντιστοιχία πλέγματος. Στην αντίθετη περίπτωση, το κέλυφος μπορεί να καταπονηθεί και να προκύψουν ελαττώματα στη διεπιφάνεια πυρήνα/κελύφους ή εντός του κελύφους.

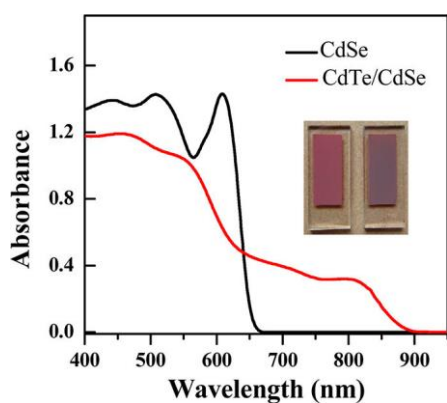
Μια άλλη παράμετρος που παίζει σημαντικό ρόλο στη δομή πυρήνα-κελύφους είναι το πάχος του κελύφους και απαιτεί ιδιαίτερης προσοχής. Αν το κέλυφος είναι πολύ λεπτό η παθητικοποίηση των κβαντικών τελειών του πυρήνα είναι αναποτελεσματική, με αποτέλεσμα να μειώνεται φωτοσταθερότητα. Στην αντίθετη περίπτωση, οι οπτικές ιδιότητες των κβαντικών τελειών πυρήνα-κελύφους γενικά επιδεινώνεται ως συνέπεια των τάσεων που προκαλούνται από αναντιστοιχία των υλικών πλέγματος πυρήνα και κελύφους, που οδηγούν και σε ελαττωματικές καταστάσεις.

Τα συστήματα πυρήνα-κελύφους είναι ως επί το πλείστον κατασκευασμένα από μία διαδικασία δύο σταδίων: την αρχική σύνθεση των κβαντικών τελειών του πυρήνα, που ακολουθείται από ένα στάδιο καθαρισμού, και την αντίδραση της ανάπτυξης του κελύφους. Κατά την διάρκεια αυτού του τελικού σταδίου, ένας μικρός αριθμός μονοστοιβάδων (τυπικά 1-5) του υλικού του κελύφους εναποτίθενται πάνω στους πυρήνες. Προκειμένου να αποτραπεί η δημιουργία πυρήνων του υλικού κελύφους και η ανεξέλεγκτη ανάπτυξη του μεγέθους του πυρήνα των κβαντικών τελειών, η θερμοκρασία για την ανάπτυξη του κελύφους είναι γενικά χαμηλότερη απ' αυτήν που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των QD του πυρήνα. Επιπλέον, τα πρόδρομα υλικά του κελύφους προστίθενται με αργό ρυθμό [54].

Μία από τις πρώτες προσεγγίσεις για τη βελτιστοποίηση του πάχους του κελύφους των QD πυρήνα-κελύφους πραγματοποιήθηκε από R.Vinayakan και συνεργάτες, ο οποίος διερεύνησε τη δυναμική της φωτοεπαγώμενης μεταφοράς φορτίου μεταξύ των κβαντικών τελειών CdSe, που έχουν ποικίλες μονοστοιβάδες ZnS και σαρωτές οπών όπως φαινοθειαζίνη (PT) και N-μεθλο φαινοθειαζίνη (NMPT). Οι κβαντικές τελείες που ελήφθησαν ήταν σχεδόν μονοδιασκορπισμένες και παρατηρήθηκε αύξηση στο συνολικό μέγεθος κατά την επικάλυψη. Τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής παρουσιάζουν μια βαθochρωμική μετατόπιση με την αύξηση του αριθμού των μονοστοιβάδων ZnS, που συνοδεύεται από μια δραματική αύξηση στην κβαντική απόδοση PL. Με την προσθήκη διαφόρων συγκεντρώσεων της PT (0-7 mM) σε γυμνές κβαντικές τελείες CdSe, το φασματικό προφίλ της απορρόφησης παρέμεινε ανεπηρέαστο, αποκλείοντας το ενδεχόμενο οποιασδήποτε χημικής υποβάθμισης των κβαντικών τελειών [53].

Όσον αφορά στις κβαντικές τελείες πυρήνα-κελύφους τύπου II, η πιο αποτελεσματική τους χρήση σε ηλιακά κελιά παρουσιάστηκε από τους Jin Wang et al. όταν χρησιμοποίησαν QD CdTe/CdSe. Μετά από εξέταση διαφόρων διαστάσεων, οι κβαντικές τελείες που σημείωσαν την καλύτερη επίδοση ήταν αυτές με διάμετρο πυρήνα 2.7 nm και διάμετρο πυρήνα/κελύφους 4.9 nm.

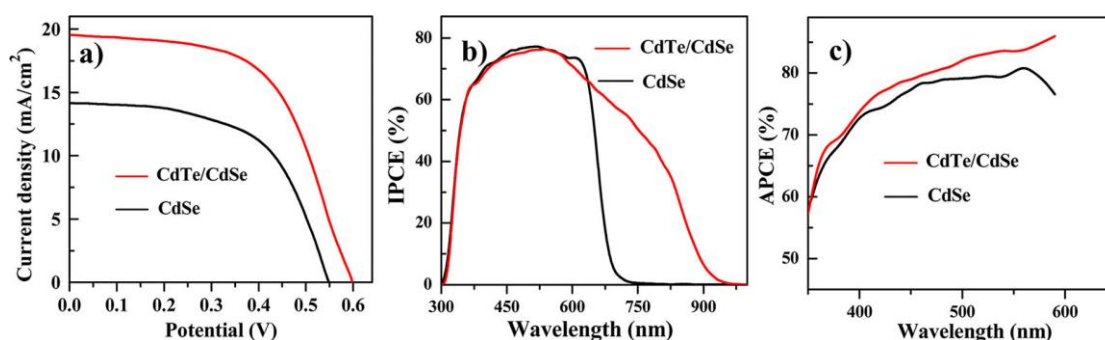
Τα φάσματα απορρόφησης και αντίστοιχες φωτογραφίες του CdTe/CdSe και των QD-CdSe αναφοράς παρουσιάζονται στο Σχήμα 11.



Σχήμα 11. φάσματα απορρόφησης του πανομοιότυπου μεγέθους CdTe / CdSe και ευαισθητοποιημένων TiO₂ ηλεκτροδίων με CdSe QD. Ένθετα: φωτογραφίες του CdTe/CdSe (δεξιά) και CdSe (αριστερά) TiO₂ ηλεκτρόδια ευαισθητοποιημένα με QDs.

Το εύρος συγκομιδής φωτός αυξάνεται σε μήκος κύματος κοντά στο 900 nm, όπως φαίνεται στα φάσματα απορρόφησης (Σχήμα 11). Τα διαγράμματα JV, IPCE και APCE, των κελιών CdTe/CdSe και CdSe φαίνονται στο Σχήμα 12

και ο Πίνακας 1 περιέχει το φωτοβολταϊκή απόδοση και των δύο κυψελίδων.



Σχήμα 12. Φωτοβολταϊκές αποδόσεις των CdSe και CdTe / CdSe QDSSCs. Καμπύλες (α) J-V, (β) IPCE, και (γ) APCE.

Πίνακας 1. Φωτοβολταϊκές παράμετροι των QDSSCs με διαφορετικούς ευαισθητοποιητές που έχουν όμοια μέγεθος σωματιδίων

QDs	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)
CdTe/CdSe	19.59	0.606	0.569	6.76
CdSe	14.12	0.548	0.580	4.49

Η υψηλότερη τιμή J_{sc} του κελιού CdTe/CdSe σε σύγκριση με την κυψελίδα CdSe αποδίδεται κυρίως στη διεύρυνση του φάσματος απορροφήσεως του φωτός και στην υψηλότερη απόδοση της έγχυσης του φωτός [54].

1.2.5 Επικαλύψεις κβαντικών τελειών

Η κάλυψη ή η παθητικοποίηση της επιφάνειας των κβαντικών τελειών είναι σημαντική για την ανάπτυξη φωτοσταθερότητας και αντοχής στην οξείδωση. Η μετατροπή της επιφάνειας των QDs είναι απαιτούμενη και εφαρμόζεται γενικά με την εναπόθεση οργανικού ή ανόργανου στρώματος πάνω στην QD [42]. Στην

περίπτωση των ανόργανων στρωμάτων, οι Qing Shen et al. το 2008, παρουσίασαν πειραματικά την επίδραση της επικάλυψης ZnS στην απόδοση των QDSSCs, επικαλύπτοντας CdSe QDs με ZnS. Χρησιμοποιώντας ένα μη επικαλυμμένο δείγμα για σύγκριση, σημείωσαν αύξηση της απόδοσης από το 1.16% σε 2.02%. Μια από τις συνέπειες της επικάλυψης ZnS είναι να παθητικοποιεί τις επιφανειακές καταστάσεις του CdSe, που οδηγεί σε μείωση της επιφανειακής παγίδευσης των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων και οπών των CdSe QDs. Έτσι, τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια μεταφέρονται αποτελεσματικά στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂, και λαμβάνεται υψηλότερο J_{sc}. Αυτό παρατηρείται και από τις υψηλότερες τιμές IPCE του επικαλυμμένου με ZnS QDSSC από του μη επικαλυμμένου. Ανάλογα, το ενισχύεται και το V_{oc} λόγω αύξησης του επιπέδου quasi-Fermi στο TiO₂ με την αύξηση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων που εγχέονται από τις CdSe QDs στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂. Η επικάλυψη ZnS είναι επίσης πιθανό εμπόδιο μεταξύ της διεπαφής CdSe - ηλεκτρολύτη, αφού το ενεργειακό χάσμα του ZnS είναι 3.8 eV, πολύ μεγαλύτερο του CdSe. Συνεπώς, η διαρροή ηλεκτρονίων από το CdSe στον ηλεκτρολύτη μπορεί να μειωθεί [55].

Εκτός των χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως επικαλύψεις, χρησιμοποιούνται και άλλες ως συνδέτες επικάλυψης (Capping ligands). Οι ενώσεις αυτές βελτιώνουν τη διαλυτότητα και τη σταθερότητα των σωματιδίων ενώ εμποδίζουν τη συσσώματωση. Επιδρούν επίσης σημαντικά στην ανάπτυξη χαρακτηριστικών και οπτικών ιδιοτήτων του υλικού. Οι πιο κοινοί συνδέτες επικάλυψης που έχουν ερευνηθεί σε οργανικά μέσα, είναι το trioctylphosphine oxide (TOPO), φωσφορικά οξέα, αμίνες, θιόλες και καρβοξυλικά οξέα [56].

1.2.6 Συν-ευαισθητοποίηση











Οι QDs ημιαγωγών έχουν ιδιαίτερες ιδιότητες οι οποίες εξαρτώνται κυρίως από το μέγεθος και τη φύση τους. Με σκοπό το συνδυασμό των διαφορετικών πλεονεκτημάτων της κάθε QD, οι ερευνητικές ομάδες χρησιμοποίησαν δύο είδη QD ως συν-ευαισθητοποιητές σε μια προσπάθεια να βελτιώσουν τις ιδιότητες απορρόφησης φωτός και μεταφοράς φορτίου στην φωτοάνοδο. Μέχρι το 2009, τα πιο μελετημένα υλικά QD για τα QDSSCs ήταν τα CdS, CdSe, PbS, PbSe και InP. Μεταξύ αυτών, τα CdS και CdSe ήταν μέχρι τότε τα πιο υποσχόμενα έχοντας σημειώσει τις καλύτερες αποδόσεις. Οι Peng et al. ανέφεραν απόδοση 4.15% για ηλεκτροχημικό κελί αποτελούμενο από νανοσωλήνες τιτανίας ευαισθητοποιημένους με QDs CdSe. Ως αποτέλεσμα, σχεδόν όλη η έρευνα στην συν-ευαισθητοποίηση έγινε με βάση τις κβαντικές τελείες CdS και CdSe. Την ίδια περίοδο οι Taro Toyoda et al. και οι P. Sudhagar et al. δούλεψαν πάνω στα συν-ευαισθητοποιημένα QDSSCs με CdS και CdSe. Οι P. Sudhagar et al. κατασκεύασαν έξι QDSSCs, ένα με CdS, ένα με CdSe και τέσσερα με συνδυασμό των δύο QDs με διαφορά τους κύκλους εναπόθεσής τους σε 2, 3, 4 και 5 αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα τους φανερώνουν αυξημένη απόδοση για το κελί με τους 4 κύκλους εναπόθεσης. Οι Toyoda et al. συνέκριναν τις φωτοβολταϊκές παραμέτρους κελιών ευαισθητοποιημένων μόνο CdSe με αυτών που είχαν

συνδυασμό CdS και CdSe σε χρόνους εναπόθεσης του CdSe από 2 έως 24 ώρες. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μέγιστο IPCE δίνεται για το συν-ευαισθητοποιημένο ηλεκτρόδιο και είναι 30% μεγαλύτερο από του ηλεκτροδίου με μόνο CdS. Το ρεύμα βραχυκύκλωσης στο συνευαισθητοποιημένο κελί αυξάνεται με την αύξηση απορρόφησης των QDs CdSe, δείχνοντας επίσης μείωση των κέντρων ανασυνδιασμού, καταστάσεων διεπαφής και αύξηση του επιπέδου quasi-Fermi. Η τάση ανοιχτού κυκλώματος και ο παράγοντας πλήρωσης είναι σχεδόν ανεξάρτητοι του χρόνου απορρόφησης. Η απόδοση φωτοβολταϊκής μετατροπής του συν-ευαισθητοποιημένου QDSSC παρουσιάζει μια μέση αύξηση στο τριπλάσιο για όλους τους χρόνους εναπόθεσης [57,58].

1.2.7 Διαδοχικά στρώματα QDs

Όσο αφορά την διαδοχική δομή των QDs ημιαγωγών, μια από τις πιο αποδοτικές προσεγγίσεις έγινε από τους Kamat et al. το 2012. Συγκεκριμένα, συνέθεσαν υψηλής ακτινοβολίας CdSeS κβαντικές τελείες με κλιμακωτή δομή κραμάτων ώστε να διαμορφώσουν δομή διαδοχικών στρωμάτων που θα προσλάμβαναν συνεργειτικά τα φωτόνια. Η ευκολία της εναπόθεσης επιλεγμένων, βάσει σύνθεσης, τριμερών χαλκογενιδίων μέσα στο πορώδες υμενίου TiO_2 , τους επέτρεψε να κατασκευάσουν διαδοχικά στρώματα ευαισθητοποίησης και να μεγιστοποιήσουν την πρόσληψη των φωτονίων ορατού φάσματος. Η μεταβλητότητα των χαρακτηριστικών απορρόφησης, τους επέτρεψε να δοκιμάσουν το πρότυπο ενός παγχρωματικού ηλιακού κελιού. Η παρουσία των S και Se στις κβαντικές τελείες CdSeS υποδεικνύει το αποτελεσματικό ενεργειακό χάσμα των τελειών για συγκεκριμένο μέγεθος. Παρασκευάστηκαν τρεις αναλογίες S:Se. Η 1:50 (πράσινο), η 1:25 (πορτοκαλί) και η 1:5 (κόκκινο). Οι τιμές των J_{sc} , V_{oc} , FF και η των τριών QDSSCs περιέχονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Φωτοηλεκτροχημικές παράμετροι των QDSSCs

Configuration ^a	Sample-EPD time in min	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	Expected η (%)	Increase (%)
	Green-30	6.1	0.541	0.50	1.65	-	-
	Orange-30	7.5	0.549	0.51	2.10	-	-
	Red-30	10.2	0.566	0.51	2.94	-	-
	Green-15/Red-15	8.9	0.547	0.51	2.49	1.91	30.4
	Orange-15/Red-15	11.2	0.557	0.51	3.20	2.27	40.9
	Green-10/Orange-10/Red-10	10.9	0.548	0.50	3.00	1.87	60.4
	[Green+Orange+Red] mixed-30	8.5	0.552	0.50	2.34	2.21	5.9
	Red-15/Green-15	9.5	0.548	0.49	2.54	2.68	-5.2
	Red-15/Orange-15	10.7	0.567	0.49	2.92	2.77	5.4
	Red-10/Orange-10/Green-10	10.6	0.544	0.46	2.66	2.64	0.8

Η μεγαλύτερη απόδοση 3.20% που παρατηρήθηκε για τα στρώματα πορτοκαλί/κόκκινο δείχνει ότι η χρήση διαδοχικών στρώσεων με διαφορετική περιοχή απορρόφησης είναι αποτελεσματική για την απόδοση του κελιού. Αντίστοιχα τα στρώματα πράσινο/κόκκινο είχαν απόδοση 2.49%. Για να εξετάσουν περαιτέρω το φαινόμενο, συνέκριναν τις αποδόσεις κελιού με τρεις στρώσεις QDs, 70% πράσινο, 20% πορτοκαλί και 10% κόκκινο με ένα κελί που οι αναλογίες αυτές αναμείχθηκαν πριν την εναπόθεση και σχημάτισαν ένα στρώμα. Το κελί τριών στρώσεων απέδωσε στο 3.0%, έναντι του κελιού με το μείγμα, στο 2.34%. Τα αποτελέσματα αυτά ενισχύουν την θεωρία κατά την οποία η συνεργατική πρόσληψη και μετατροπή φωτονίων στο εύρος του ορατού φάσματος μπορεί να επιτευχθεί με συστηματικές στρώσεις κβαντικών τελειών [59].

1.2.8 Εκ των υστέρων επεξεργασία παθητικοποίησης

1.2.8.1 Ανόπτηση

Ανόπτηση είναι η διαδικασία θέρμανσης των QDs με σκοπό της τη μείωση της συγκέντρωσης των ανωμαλιών και τη βελτίωση της αγωγιμότητας τόσο των QDs όσο και της φωτοανόδου.

Αρχικά, οι Xin Song et al. το 2010, σε πείραμά τους συνέθεσαν νανοδομημένες QDs CdS που επικάλυπταν συστοιχίες ZnO και τις ανόπτησαν. Το πιο σημαντικό στην ανόπτηση, είναι η επιλογή της σωστής θερμοκρασίας καθώς οι κβαντικές τελείες μπορούν εύκολα να καταστραφούν από υπερθέρμανση. Επιπλέον η θερμοκρασία είναι καθοριστικής σημασίας για μεγαλύτερες αποδόσεις μετατροπής. Στην έκθεση των Xin Song et al. η πιο αποτελεσματική θερμοκρασία ανόπτησης φάνηκε να είναι οι 400 °C. Σε όλα τα ζεύγη δειγμάτων φαίνεται πως η ανόπτηση όντως βελτίωσε τις αποδόσεις που παρά την αύξηση αυτή ήταν και πάλι χαμηλές τους [60].

1.2.8.2 Ανόπτηση και Επικάλυψη

Βάσει αυτής της προοπτικής οι Auttasit Tubtimtae et al. το 2012, προκειμένου να αναδείξουν τις επιπτώσεις μιας σειράς διαδικασιών παθητικοποίησης στα ηλιακά κελιά συν-ευαισθητοποιημένα με QDs CdS/CdSe, διεξήγαγαν πείραμα στο οποίο νανοπορώδες ηλεκτρόδιο τιτανίας ευαισθητοποιήθηκε από κοινού με QDs CdS/CdSe. Χρησιμοποίησαν τρεις διαφορετικές διεργασίες εκ των υστέρων διεργασιών. Α) επικάλυψη με ιόντα φθορίου, β) επικάλυψη με ZnS και γ) ανόπτηση στο ίδιο πειραματικό φωτοηλεκτρόδιο.

Α) Επικάλυψη με ιόντα φθορίου. Είναι η διαδικασία παθητικοποίησης η οποία περιορίζει τον ανασυνδιασμό μεταξύ QDs CdS και CdSe. Οι Tubtimtae et al. επικάλυψαν με ανιόντα φθορίου εμβαπίζοντας το φωτοηλεκτρόδιο TiO_2 σε ένα σε υδατικό διάλυμα NH_4F . Κατέληξαν σε 2 στρώσεις επικάλυψης ανιόντων φθορίου, η

πρώτη πριν την εναπόθεση των QDs CdS και η δεύτερη μετά την εναπόθεση διπλής στρώσης QDs.

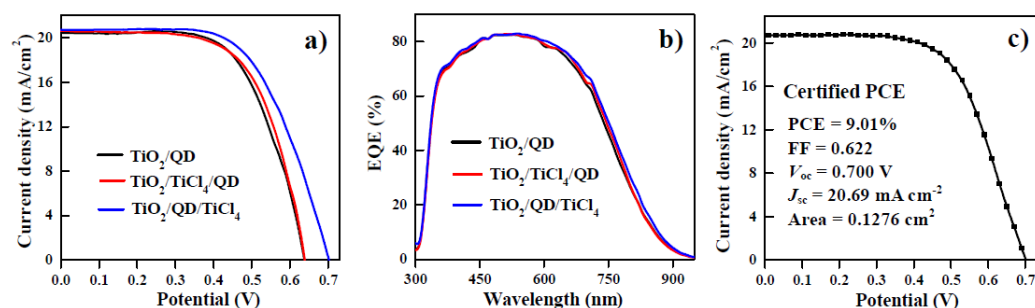
Β) Επικάλυψη ZnS. Είναι η διαδικασία παθητικοποίησης η οποία σχηματίζει ένα φράγμα δυναμικού μεταξύ των QDs και του ηλεκτρολύτη, εμποδίζοντας έτσι τον ανασυνδιασμό των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας με τις οπές του ηλεκτρολύτη.

Οι Tubtimitae et al. εφάρμοσαν διάφορες επικαλύψεις πέρα από αυτήν των ιόντων φθορίου και ZnS. Για να επιτευχθεί η παθητικοποίηση χρησιμοποιήθηκε του Titanium isopropoxide (TIP) σαν συμπαγής στιβάδα (compact layer) και TiO₂ σαν στιβάδα σκέδασης (scattering layer). Ο στόχος αυτού του πειράματος ήταν να υπολογίσει την ενίσχυση της κάθε εκ των υστέρων επεξεργασίας στην απόδοση του κελιού. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η απόδοση αυξήθηκε από το 1.09 στο 3.11% μετά το σύνολο των διεργασιών, περίπου στο τριπλάσιο της αρχικής. Όσο για τις επικαλύψεις ιόντων φθορίου και ZnS, ενίσχυσαν συνολικά την απόδοση περίπου 14%. $\eta = 1.09\% \rightarrow (\text{TIP}) 1.55\% \rightarrow (\text{SL}) 2.16\% \rightarrow (\text{ανόπτηση}) 2.30\% \rightarrow (\text{ιόντα φθορίου/ZnS}) 2.62\% \rightarrow (\text{Au CE}) 3.11\%$. [61]

Η παθητικοποίηση με ZnS έχει γίνει ευρέως αποδεκτή και χρησιμοποιείται σε όλες σχεδόν τις επιστημονικές εργασίες που αφορούν στις κβαντικές τελείες.

1.2.8.3 Επικάλυψη

Εκτός από το ZnS, το 2015 οι Ren et al. επικάλυψαν τόσο τις κβαντικές τελείες όσο και το διοξείδιο του τιτανίου με άμορφο οξείδιο τιτανίου και με έναν συνδυασμό ZnS/SiO₂. Στόχος τους ήταν να μειωθούν οι ατέλειες που προκαλούνται από την αναντιστοιχία μεταξύ των διεπαφών και επομένως να κατασταλλεί η επανασύνδεση των φορτίων και να επιτευχθεί η ενίσχυση της φωτοβολταϊκής απόδοσης. Το άμορφο οξείδιο του τιτανίου τοποθετήθηκε πάνω στις κβαντικές τελείες CdSe και CdSe_{0.65}Te_{0.35} μέσω υδατικού διαλύματος TiCl₄ βελτιστοποιώντας τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία εναπόθεσης. Στη συνέχεια τα φωτοηλεκτρόδια επικαλύφθηκαν επιπλέον με ZnS/SiO₂.



Σχήμα 13 Διαγράμματα J-V και EQE των ηλιακών κελιών TiO₂/QD/TiCl₄, TiO₂/QD και TiO₂/TiCl₄/QD

Η απόδοση των ηλιακών κελιών με τη δομή $\text{TiO}_2/\text{QD}/\text{TiCl}_4/\text{ZnS}/\text{SiO}_2$ έφτασε στο 9.13%. Παρατηρείται λοιπόν, ότι η παρουσία ενός στρώματος άμορφου TiO_2 στη διεπαφή μεταξύ της επιφάνειας του μεσοπορώδους υποστρώματος TiO_2 και των κβαντικών τελειών και του στρώματος ZnS/SiO_2 είναι ικανή να μειώσει σημαντικά το μηχανισμό της επανασύνδεσης και ως εκ τούτου να ενισχύσει την απόδοση πέραν του 9%. Η ενίσχυση οφείλεται στη βελτίωση της V_{oc} ενώ η J_{sc} και ο FF παραμένουν αμετάβλητοι μετά την προσθήκη της επικάλυψης άμορφου TiO_2 . Το άμορφο TiO_2 χρησιμεύει ταυτόχρονα ως στρώμα παθητικοποίησης για καταστολή της επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων και τη βελτίωση της απόδοσης των QDSSCs σε σύγκριση με το κρυσταλλικό TiO_2 [62].

1.2.8.4 Άλλες μέθοδοι

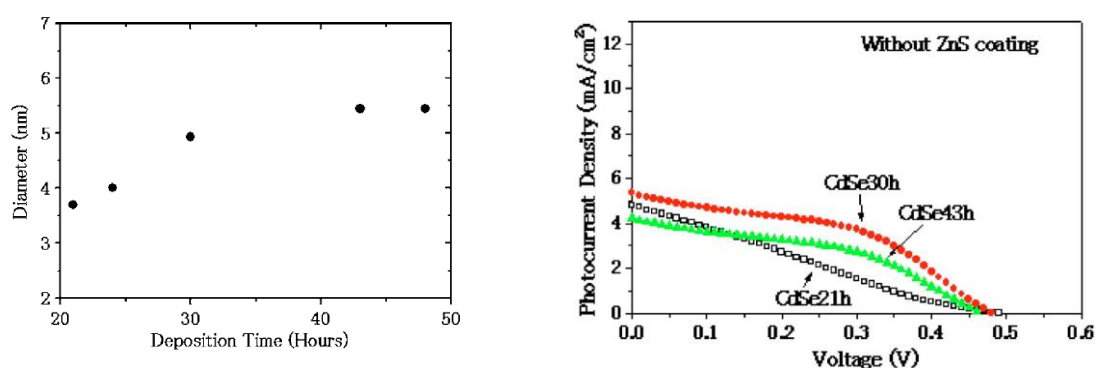
Εκτός από τις παραπάνω μεθόδους, για την παθητικοποίηση και την προστασία των κβαντικών τελειών, χρησιμοποιήθηκαν μονοσθενή ανιόντα αλογονιδίων [63], συνδυασμός οργανικών ενώσεων με ανιόντα αλογονιδίων [64] και θειόλες [65]. Οι μέθοδοι αυτές αύξησαν την απόδοση των ηλιακών κελιών ως το 7%.

1.3 Μέθοδοι εναπόθεσης κβαντικών τελειών

Η μέθοδος εναπόθεσης των κβαντικών τελειών στο ημιαγωγίμο υπόστρωμα έχει μεγάλη σημασία, καθώς πρέπει να γίνει ενσωμάτωση των κβαντικών τελειών στη μήτρα του ημιαγωγού, έτσι ώστε να προκύψει μία στιβάδα κβαντικών τελειών που καλύπτει πλήρως την κρυσταλλική επιφάνεια. Επίσης, πρέπει να αποφεύγεται η φραγή της εισόδου των πόρων του ημιαγωγού, γεγονός που δυσκολεύει την επαφή του ηλεκτρολύτη και των κβαντικών τελειών στο εσωτερικό των πόρων. Οι μέθοδοι εναπόθεσης μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες ομάδες: τις *in-situ* και *ex-situ* παρασκευή και σύνδεση κολλοειδών προπαρασκευασμένων κβαντικών τελειών. Οι τεχνικές που εφαρμόζονται στην *in-situ* μέθοδο είναι αυτές της απόθεσης μέσω χημικού λουτρού (Chemical Bath Deposition / CBD) και της διαδοχικής ρόφησης και αντίδρασης ιοντικών στρωμάτων (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction / SILAR). Οι τεχνικές αυτές είναι απλές, και χρησιμοποιούνται για παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Το μειονέκτημα των τεχνικών αυτών είναι ότι δεν επιτρέπουν τον ακριβή έλεγχο της κατανομής του σωματιδιακού μεγέθους των κβαντικών τελειών. Στις μεθόδους *ex-situ* χρησιμοποιούνται προπαρασκευασμένες κβαντικές τελείες που ροφώνται στην ημιαγωγίμη επιφάνεια με τη βοήθεια μοριακών συνδετήρων "linkers" που έχουν ποικίλες χαρακτηριστικές/δραστικές ομάδες. Η σύνδεση/απόθεση όμως των κβαντικών τελειών μπορεί να γίνει και απευθείας χωρίς τη χρήση συνδετικών μορίων. Αντίθετα με τις προηγούμενες τεχνικές, η τεχνική αυτή καθιστά εφικτό τον ακριβή έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων και επομένως, και των ιδιοτήτων φασματικής απορρόφησης των κβαντικών τελειών.

1.3.1 Χημικό Λουτρό Απόθεσης (CBD)

Στη μέθοδο CBD η πυρηνογένεση και η ανάπτυξη των κβαντικών τελειών γίνεται στο λουτρό. Κατιονικά και ανιονικά διαλύματα που παρασκευάζονται χωριστά τοποθετούνται μαζί σε ένα δοχείο σχηματίζοντας το διάλυμα του λουτρού που θα αντιδράσει σε αργό ρυθμό. Στο λουτρό αυτό βυθίζεται ηλεκτρόδιο ημιαγωγού για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα και έτσι οι κβαντικές τελείες αναπτύσσονται στην επιφάνεια της ευρείας ζώνης χάσματος του ημιαγωγού πάνω στο ηλεκτρόδιο. Έτσι η απόθεση και η ανάπτυξη των κβαντικών τελειών ελέγχεται από τον χρόνο εμφάνισης [40]. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη και σύνδεση κβαντικών τελειών CdS και CdSe σε διάφορους ημιαγωγούς. Το 2008 οι Qing Shen και συνεργάτες χρησιμοποίησαν τη μέθοδο CBD για την προσρόφηση κβαντικών τελειών CdSe σε φιλμ TiO₂ για διαφορετικούς χρόνους με σκοπό την παραγωγή ηλιακών κυψελίδων ευαίσθητοποιημένων με κβαντικές τελείες.



Σχήμα 14. Διάμετρος κβαντικών τελειών CdSe σε συνάρτηση με το χρόνο εναπόθεσης και χαρακτηριστικές J-V QDSSCs αλλάζοντας το χρόνο προσρόφησης τους σε υμένια τιτανίας.

Μελετήθηκαν οι εξαρτήσεις του μεγέθους των κβαντικών τελειών και φωτοβολταϊκών ιδιοτήτων από τον χρόνο προσρόφησης των CdSe στο υμένιο της τιτανίας.

Η εξάρτηση της μέσης διαμέτρου από το χρόνο προσρόφησης φαίνεται στο Σχήμα 16. Είναι φανερό ότι οι κβαντικές τελείες αναπτύχθηκαν γρήγορα κατά τη διάρκεια της αρχικής διαδικασίας προσρόφησης και μετά από ορισμένο χρόνο, ο ρυθμός ανάπτυξης κρυστάλλων επιβραδύνθηκε. Μετά τις 40 ώρες προσρόφησης, η διάμετρος των QD σταθεροποιήθηκε στα 5.5 nm. Ο βέλτιστος χρόνος προσρόφησης για την επίτευξη της υψηλότερης απόδοσης μετατροπής ενέργειας είναι 30 ώρες. [55]

1.3.2 Μέθοδος SILAR (Successive Ionic Layer Absorption and Reaction / Διαδοχικής Ρόφησης και Αντίδρασης Ιοντικών Στρωμάτων)

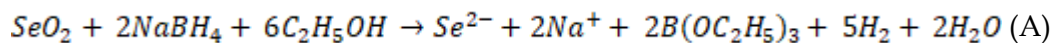
Η μέθοδος SILAR είναι επέκταση της τεχνικής CBD. Στη προσέγγιση αυτή κατιονικά και ανιονικά πρόδρομα τοποθετούνται χωριστά σε δύο δοχεία. Το καλυμμένο με ημιαγωγό ηλεκτρόδιο βυθίζεται στο κατιοντικό πρόδρομο ξεπλένεται

και ξηραίνεται. Στη συνέχεια βυθίζεται στο δοχείο του ανιοντικού προδρόμου διαλύματος και ξηπλένεται και ξηραίνεται. Η εμφάνιση των δύο αυτών σταδίων θεωρείται ως μια απόθεση ή ως ένας κύκλος SILAR. Το μέγεθος των αποτιθεμένων κβαντικών ελέγχεται από τον αριθμό των κύκλων. Σε κάθε κύκλο, ο χρόνος βύθισης προσαρμόζεται ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό μέγεθος σωματιδιακής ανάπτυξης. Η μέθοδος είναι σχεδιασμένη ώστε το μέγεθος των σωματιδίων να αυξάνει κατά μια στοιβάδα για κάθε κύκλο εμφάνισης. Όπως αναφέρεται από τους Sentamilsevi και συνεργάτες η μέθοδος SILAR είναι καλύτερη από την CBD γιατί είναι συντομότερη και στοιχειομετρικά ορθότερη. Η SILAR χρησιμοποιείται επιτυχώς για την απόθεση CdS, CdSe και CdTe πάνω σε υμένα ημιαγωγών. Μέχρι το 2009 η μέθοδος SILAR είχε χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή διαφόρων ανόργανων ημιαγωγικών τροποποιημένων ηλεκτροδίων, ιδιαίτερος θειούχων μετάλλων, αλλά ποτέ σεληνιούχων και τελουριούχων μετάλλων γιατί είναι δύσκολο να παρασκευαστούν σταθερές πρόδρομες ενώσεις Se^{2-} και Te^{2-} . Η εφαρμογή της μεθόδου SILAR για την παρασκευή σεληνιούχων και τελουριούχων τροποποιημένων μεταλλικών μεσοπορωδών οξειδίων δεν υπήρξε επιτυχής. Το πρόβλημα αυτό περιόρισε την παρασκευή των QDSSCs από ορισμένα μόνο υλικά, όπως CdS και Pbs, ενώ οι ευαίσθητοποιητές σεληνιούχων μετάλλων παρασκευάζονταν με ηλεκτροχημικές μεθόδους ή με τεχνική CBD βασισμένες στην αργή απελευθέρωση σεληνιούχου μετάλλου από το W_2SeO_3 και τα κατιόντα μετάλλου. Από τη σύγκριση των μεθόδων SILAR και CBD, για την παρασκευή τροποποιημένων ηλεκτροδίων CdSe, η CBD είναι αποτελεσματική (διαρκεί από μερικές ώρες έως και όλη τη νύχτα), ελάχιστα ελεγχόμενη (ως προς το μέγεθος και την πυκνότητα των QDs) και μη επιλεκτική αφού γίνονται αποθέσεις όχι μόνο στα ηλεκτρόδια, αλλά και στον κυρίως όγκο του διαλύματος και στα πλαϊνά τοιχώματα του δοχείου απόθεσης. Η μέθοδος SILAR ως προς την αρχή της, αλλά και την πρακτική της, θεωρείται ο καλύτερος τρόπος απόθεσης τροποποιημένων QDs (κραματοποιημένων, ντοπαρισμένων ή πολυστρωμάτων) πάνω σε μεσοπορώδη μεταλλικά οξείδια από διεργασία που χρησιμοποιεί διάλυμα. Έτσι υπήρξε επείγουσα ανάγκη για να αναπτυχθούν αποτελεσματικές και γενικά παρασκευαστικές μεθοδολογίες που θα επέτρεπαν την απόθεση σεληνιούχων και τελουριούχων κβαντικών τελειών πάνω σε οξείδια μετάλλων με τη μέθοδο SILAR [40].

Μια από τις πρώτες προσεγγίσεις του θέματος έγινε το 2009 από διάφορους ερευνητές [H. Lee, M. Wang, P. Chen, D.R. Gamelin, M. Zakeeruddin, M. Gratzel και Md.K.Nazeeruddin] και οδήγησε στην εξέλιξη μιας νέας διεργασίας. Η διεργασία αυτή πρότεινε την παρασκευή σεληνιούχων και τελουριούχων ιόντων με τη αναγωγή των αντίστοιχων προδρόμων διοξειδίων σε αιθανόλη, που οδηγεί σε ανάπτυξη με SILAR κβαντικών τελειών CdSe και CdSe(Te) πάνω σε μεσοπορώδη υμένα TiO_2 . Η εφαρμογή αυτών των CdSe κβαντικών τελειών, ως ευαίσθητοποιητών, σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά με αναγεννητικό οξειδοαναγωγικό ζεύγος σύμπλοκο του Co π.χ. $\text{Co}(\text{o-phen})_3^{2+3+}$ αποδείχθηκε πολλά υποσχόμενη με αποδόσεις 4.2%.

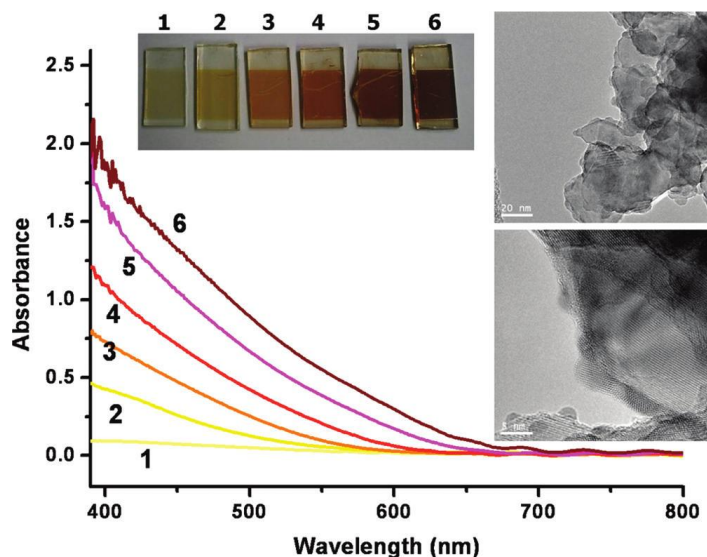
Για την εφαρμογή της μεθόδου SILAR, για την απόδοση σεληνιούχων μετάλλων είναι απαραίτητη η παρασκευή και η διατήρηση σε διάλυμα σταθερών σεληνιούχων ιόντων για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Σύμφωνα με την αντίδραση A:



το SeO_2 ανάγεται από NaBH_4 σε αιθανόλη. Όταν 2 ισοδύναμα 2NaBH_4 προστίθενται σε αιθανολικό διάλυμα SeO_2 σε αδρανή ατμόσφαιρα (N_2 ή Ar), παρατηρείται βαθμιαία χρωματική αλλαγή από βαθύ κόκκινο σε διάφανο. Αυτό αναδεικνύει την αναγωγή του Se^{4+} (στο SeO_2) σε Se^{2-} . Το διαφανές διάλυμα μεταφέρεται σε glove bag με αδρανές αέριο όπου πραγματοποιείται η μέθοδος SILAR. Με κάθε κύκλο SILAR τα σωματίδια CdSe γίνονται μεγαλύτερα και πιο πυκνά, όπως αποδεικνύεται από τα φάσματα απορρόφησης που εμφανίζονται στο Σχήμα 15.

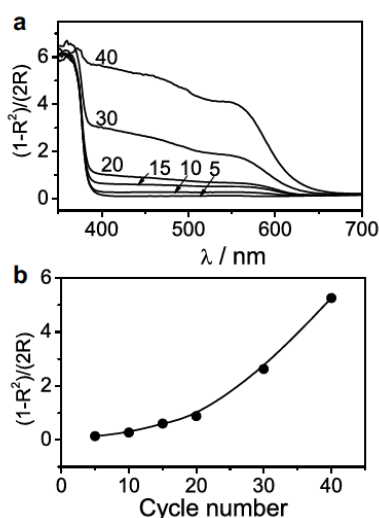
Παρόμοια προσέγγιση έγινε και για την παρασκευή τελουριούχων κβαντικών τελειών. Η αναγωγή του TeO_2 έγινε και πάλι από 2NaBH_4 και προέκυψε από διάλυμα ανοιχτού ροζ χρώματος, που χρησιμοποιήθηκε για τη απόθεση τελουριούχων μετάλλων. CdTe αποτέθηκε πάνω σε κβαντικές τελείες CdSe στον τελευταίο κύκλο SILAR και έτσι παρασκευάστηκαν ευαίσθητοποιητές τύπου II ετεροδομημένων κβαντικών τελειών. Η τροποποίηση αυτή αποδείχθηκε ότι αυξάνει σημαντικά την ολική απόδοση των ευαίσθητοποιημένων με κβαντικές τελείες κελιών [66].



Σχήμα 15. Φάσμα απορρόφησης λεπτών υμενίων ~2 μm από 20 nm TiO_2 μετά από SILAR CdSe QDs (ένας- έξι κύκλοι) και οι φωτογραφίες τους.

Σε μία πρόσφατη εργασία των Barcelo et al αποδεικνύεται ότι η μέθοδος SILAR πλεονεκτεί όταν εφαρμόζεται σε μεσοπορώδη ηλεκτρόδια ZnO λόγω της απλότητάς της, της ομογενούς κατανομής των κβαντικών τελειών, του υψηλού βαθμού κάλυψης με κβαντικές τελείες και των υψηλών τιμών IPCE σε QDSSCs.

Όσο μεγαλώνει ο αριθμός των κύκλων SILAR παρατηρείται αύξηση του χρωματισμού του ηλεκτροδίου (γίνεται πορτοκαλοκόκκινο) που αποτιμάται με αύξηση της κλίμακας απορρόφησης μεταξύ 400 και 600nm (Σχήμα 18). Εάν ο αριθμός των κύκλων αυξηθεί η απορρόφηση μετατοπίζεται ελαφρά προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Το φαινόμενο αυτό είναι συνέπεια του μεγέθους κβάντωσης, που οδηγεί σε μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα από εκείνο που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό CdSe, δηλαδή 1.7eV στα 730nm. Έτσι, η αλλαγή του χρώματος των ηλεκτροδίων οφείλεται στη αύξηση του αριθμού των νανοσωματιδίων CdSe αλλά και στην αύξηση του μεγέθους τους. Από το σχήμα των καμπυλών φάσματος προκύπτουν κάποια στοιχεία για τον έλεγχο του μεγέθους έτσι ακόμα και μετά από 40 κύκλους το φάσμα εμφανίζει έναν ώμο (shoulder) που δείχνει ότι η κατανομή του μεγέθους των νανοσωματιδίων του CdSe δεν είναι πολύ ευρεία [67].



Σχήμα 16. Μετατροπή Kubelka-Munk της ανάκλασης των υμενίων ZnO ευαισθητοποιημένων με SILAR (a). Εξέλιξη απορρόφησης φωτός ($\lambda = 450$ nm) με τους κύκλους SILAR (b).

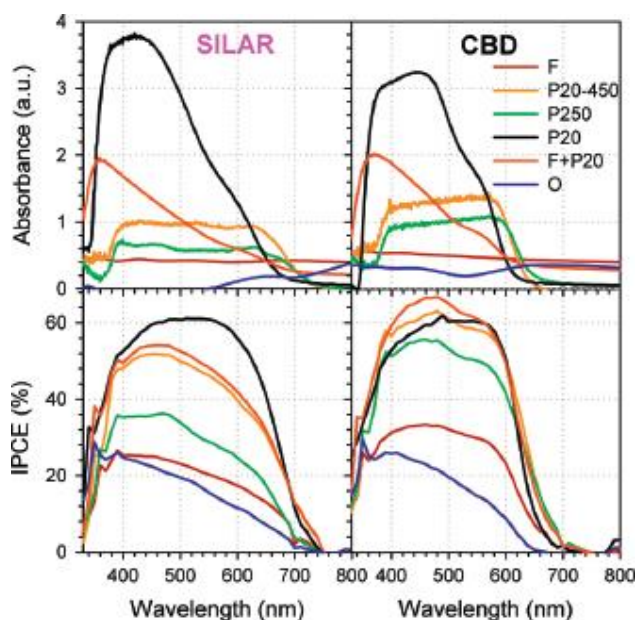
Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι ακόμα και μετά από 40 κύκλους SILAR, δεν υπάρχει απόφραξη των πόρων, ενώ βρέθηκε ότι υπάρχει υψηλού βαθμού κάλυψη, δηλαδή υψηλό επίπεδο απόθεσης, που σημαίνει ότι τα ηλεκτρόδια ZnO ευαισθητοποιούνται ικανοποιητικά με τη μέθοδο SILAR [67].

1.3.3. Μια κατάλληλη μέθοδος in-situ απόθεσης

Παλαιότερα, πολλές ερευνητικές ομάδες έκαναν διάφορες βελτιώσεις και στις δύο μεθόδους (SILAR και CBD) είτε χρησιμοποιώντας εναλλακτικά ιοντικά διαλύματα ή κβαντικές τελείες, είτε αλλάζοντας τον χρόνο εμφάνισης ή τον αριθμό των κύκλων, είτε χρησιμοποιώντας διάφορα μεταλλικά οξείδια με ιδιότητες ημιαγωγού [40].

Σύμφωνα με τη μελέτη του M. Samadpour et al σημαντικός παράγοντας για τον καθορισμό της πιο κατάλληλης in situ μεθόδου είναι η δομή του ημιαγωγικού μεταλλικού οξειδίου. Ειδικότερα, η ομάδα διεξήγαγε μια σειρά πειραμάτων στα οποία άλλαζαν τη δομή του ημιαγωγού και τη μέθοδο της απόθεσης. Χρησιμοποιήθηκαν 6 διαφορετικές μορφολογικά δομές TiO₂. Τρεις από τις δομές ήταν νανοσωματιδιακές (P20, P250 και P20-450) και έγιναν από πάστες του εμπορίου

(Dyesol) με μέγεθος σωματιδίων TiO_2 20nm, 250nm και 20-450nm αντίστοιχα. Δύο από τις δομές ήταν ινώδεις με κοίλες ίνες (F και F + P20) και μια δομή με κυλινδρική μορφολογία (O). Η πρώτη πάστα δίνει ηλεκτρόδια με μεγάλη ενεργή επιφάνεια, ενώ οι άλλες δύο χρησιμοποιούνται συνήθως ως στιβάδες σκέδασης του φωτός σε DSSCs. Τα ηλεκτρόδια με τις διαφορετικές νανοδομές ευαισθητοποιήθηκαν με κβαντικές τελείες CdS/CdSe που αναπτύχθηκαν κατευθείαν πάνω στην επιφάνεια του φωτοηλεκτρίδιου. Η απόθεση και ανάπτυξη του CdS έγινε με 4 κύκλους SILAR, ενώ η απόθεση του CdSe έγινε μετά την απόθεση του CdS με SILAR και CBD. Για τα φωτοηλεκτρόδια η πλέον λειτουργική ιδιότητα είναι αυτή της συλλογής του φωτός. Η οπτική απορρόφηση των ευαισθητοποιημένων ηλεκτροδίων φαίνεται στο Σχήμα 17. Παρατηρείται καλή συσχέτιση μεταξύ της απορρόφησης και της επιφάνειας, ανεξάρτητα της μεθόδου ευαισθητοποίησης (SILAR ή CBD). Αυτό καταδεικνύει ότι η δημιουργία των κβαντικών τελειών είναι ανάλογη της ενεργής επιφάνειας του TiO_2 . Αντίθετα, η IPCE εξαρτάται από τη μέθοδο ευαισθητοποίησης.



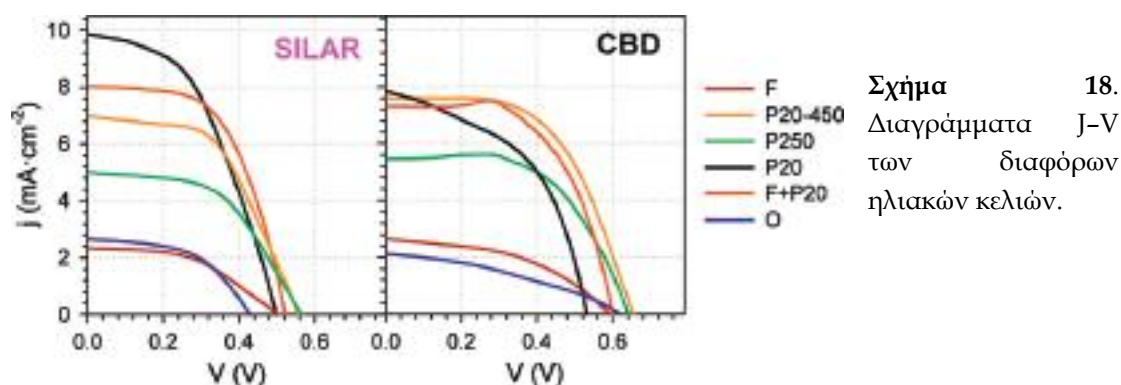
Σχήμα 17. Οπτική απορρόφηση των ευαισθητοποιημένων ηλεκτροδίων και IPCE των αντίστοιχων κελιών.

Τα διαγράμματα J-V αυτών των ηλιακών κελιών εμφανίζονται στο Σχήμα 18 και οι φωτοβολταϊκές παράμετροι που προκύπτουν από αυτές στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Φωτοβολταϊκές παράμετροι των ηλιακών κελιών σε φως ενός ήλιου .

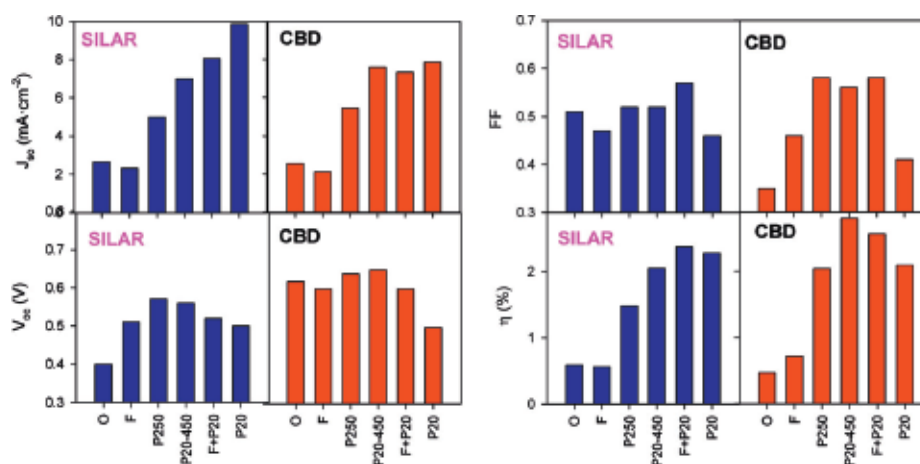
	Εναπόθεση QD	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
F	SILAR	0.51	2.33	0.47	0.56
F	CBD	0.60	2.56	0.46	0.72
P20-450	SILAR	0.56	6.98	0.52	2.05
P20-450	CBD	0.65	7.5	0.56	2.8
P250	SILAR	0.57	5	0.52	1.48

P250	CBD	0.64	5.45	0.58	2.04
P20	SILAR	0.5	9.86	0.46	2.28
P20	CBD	0.5	7.84	0.51	2.1
F+P20	SILAR	0.52	8.04	0.57	2.38
F+P20	CBD	0.6	7.33	0.58	2.57
O	SILAR	0.43	2.66	0.51	0.59
O	CBD	0.62	2.12	0.35	0.47



Σχήμα 18. Διαγράμματα J-V των διαφόρων ηλιακών κελιών.

Οι τιμές V_{oc} εμφανίζουν σημαντική διακύμανση που εξαρτάται από το νανοδομημένο ηλεκτρόδιο και τη μέθοδο ανάπτυξης των κβαντικών τελειών, που βρίσκονται μεταξύ 0.5 και 0.65V. Η V_{oc} μειώνεται συστηματικά με την αύξηση της επιφάνειας, με εξαίρεση τις δομές O και F που εμφανίζουν χαμηλή μηχανική σταθερότητα και πολύ μικρή πρόσφυση στο υπόστρωμα. Τη συμπεριφορά αυτή τη βλέπουμε στο Σχήμα 19 όπου τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά έχουν καταγραφεί συναρτήσει των διαφορετικών δομών της TiO_2 , ταξινομημένων με κριτήριο την ενεργή επιφάνεια ($O < F < P250 < P20-450 < F + P20 < P20$), και για τις δύο μεθόδους απόθεσης, CBD και SILAR. Η μονοτονική αύξηση της I_{sc} με την επιφάνεια για τα δείγματα με SILAR σχετίζεται συστηματικά με την μείωση της V_{oc} .



Σχήμα 19. Φωτοβολταϊκές παράμετροι για διαφορετική μορφολογία TiO_2 ταξινομημένες με την επιφάνεια ($O < F < P250 < P20-450 < F+P20 < P20$) για CBD και SILAR.

Οι τάσεις αυτές εκφράζονται με προοδευτική αύξηση της απόδοσης με την αύξηση της επιφάνειας που εξισορροπείται για τη δομή με τη μεγαλύτερη επιφάνεια (P20). Για την CBD δεν υπάρχει αύξηση της I_{sc} με τις δομές με τη μεγαλύτερη επιφάνεια, ενώ η V_{oc} εμφανίζει την ίδια συμπεριφορά με τη SILAR. Αυτό οδηγεί στην εμφάνιση μιας μέγιστης απόδοσης για τις ενδιάμεσες επιφάνειες (P20-450) και μείωση για τα δείγματα της μέγιστης επιφάνειας. Στη CBD και οι δύο πρόδρομες ενώσεις (Cd και Se) πρέπει να διαχυθούν στους πόρους του ηλεκτροδίου για να γίνει ομοιόμορφη απόθεση, ενώ στη SILAR ένα μόνο πρόδρομο είδος πρέπει να διαχυθεί. Πιθανόν το μικρότερο μέγεθος των πόρων της δομής P20 εμποδίζει την πορεία της CBD. Για να κατανοηθεί περαιτέρω ο φωτοηλεκτροχημική επίδοση των εξετασθέντων ηλιακών κελιών, έγινε χαρακτηρισμός φασματοσκοπίας εμπέδησης στο σκοτάδι. Ως γενική τάση, μπορεί να παρατηρηθεί ότι το ποσό της εναπόθεσης των κβαντικών τελειών για την ίδια δομή δεν μεταβάλλεται με τη μέθοδο εναπόθεσης. Η τάση αυτή, επίσης, ακολουθείται από τις δομές F + P20, F και O. Αντίθετα, εξαίρεση αποτελεί η συμπεριφορά της δομής P250. Συμπεραίνεται ότι η μέθοδος ανάπτυξης των κβαντικών τελειών δεν επηρεάζει τη σχετική θέση της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 . Τα δείγματα που παρασκευάζονται με πάστες παρουσιάζουν μετατόπιση προς τα άνω όρια της ζώνης αγωγιμότητας. Οι υψηλότερες τιμές της V_{oc} λαμβάνονται για τα δείγματα P20-450 και P250 σε σύγκριση με το δείγμα P20, βλ. Πίνακα 3. Συγκρίνοντας τα δείγματα που έγιναν με την ίδια μέθοδο εναπόθεσης, SILAR ή CBD, τα P20-450 και P250 παρουσιάζουν υψηλότερη τιμή V_{oc} από το δείγμα το P20. Ως γενική τάση, μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα δείγματα με τη μέθοδο CBD εμφανίζουν υψηλότερη αντίσταση επανασύνδεσης σε σύγκριση με τα δείγματα SILAR. Η δομή O αποτελεί εξαίρεση, αλλά τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με αυτή τη δομή είναι λιγότερο αναπαραγωγίσιμα λόγω των μηχανικών προβλημάτων προσκόλλησης, γεγονός που οδηγεί σε δυσκολίες για την άμεση σύγκριση μεταξύ διαφόρων δειγμάτων. Η τάση αυτή εξηγεί τη μεγαλύτερη τιμή της V_{oc} που παρατηρείται σε κελιά με τη μέθοδο CBD. Από την άλλη πλευρά, έχει παρατηρηθεί ότι οι κβαντικές τελείες έχουν ενεργό ρόλο στη διαδικασία της επανασύνδεσης στα QDSSCs. Με κριτήριο την επανασύνδεση, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι σε σύγκριση με τη μέθοδο SILAR, η μέθοδος ανάπτυξης CBD παράγει κβαντικές τελείες ημιαγωγών με ενισχυμένες ιδιότητες. Έχει αποδειχθεί ότι, με εξαίρεση αποτέλεσμα επανασύνδεσης, υπάρχει μια άμεση συσχέτιση μεταξύ έγχυσης του φωτός και απόδοσης των ηλιακών κελιών. Επίσης, η έγχυση των κβαντικών τελειών από το CdSe σε TiO_2 είναι πιο γρήγορη με αρκετό φορτίο κβαντικών τελειών και χωρίς περιορισμό διάχυσης της αναπτυξιακής διαδικασίας. Ως σχετικό αποτέλεσμα, υψηλότερες τιμές της V_{oc} λαμβάνονται συστηματικά με τη μείωση της επιφανειακής μορφολογίας TiO_2 και για τη μέθοδο CBD. Αυτό συσχετίζεται με μια μετατόπιση της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 προς τα πάνω στα δείγματα με πάστες που προκαλούν σκέδαση σε σχέση με τις διαφανείς πάστες και στην υψηλότερη αντίσταση επανασύνδεσης (χαμηλότερο ποσοστό επανασύνδεσης) που παρατηρήθηκαν για CBD σε σύγκριση με τα δείγματα SILAR. Η κινητική της έγχυσης εξαρτάται επίσης από τη δομή του TiO_2 και από τη μέθοδο εναπόθεσης των κβαντικών τελειών, που είναι συστηματικά πιο γρήγορη για τη μέθοδο CBD. Όλα τα παραπάνω δείχνουν ότι

οι μέθοδοι ανάπτυξης CBD και SILAR παράγουν κβαντικές τελείες CdSe με σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες από την άποψη της φωτοβολταϊκής απόδοσης. Η μέθοδος CBD οδηγεί σε υψηλότερες επιδόσεις ηλιακών κελιών. Αυτά τα αποτελέσματα παίζουν σημαντικό ρόλο στη βελτιστοποίηση της απόδοσης των QDSSCs.

Αυτή η πρόσφατη μελέτη των Mahmoud Samadpour et al. το 2012 δείχνει ότι η σύγκριση μεταξύ των δύο in-situ μεθόδων (CBD- SILAR) δεν έχει κανένα νόημα αν δεν υπάρχει σημαντική πληροφορία σχετικά με τη δομή και τη σύνθεση του υλικού της ανόδου.

Κατά συνέπεια, τα ερευνητικά αποτελέσματα δείχνουν ότι η μέθοδος SILAR είναι περισσότερο κατάλληλη για τις δομές με μεγάλο εμβαδό επιφάνειας, όπου παρατηρείται μονοτονική αύξηση της J_{sc} με την αύξηση της επιφάνειας. Το μικρό μέγεθος των πόρων στις δομές υψηλού εμβαδού επιφάνειας και οι συνθήκες θερμοκρασίας εμποδίζουν την ανάπτυξη των κβαντικών τελειών με τη μέθοδο CBD, περιορίζοντας την απόδοση αυτών των κελιών. Η υψηλότερη J_{sc} επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιείται η μέθοδος CBD, για τις ενδιάμεσες επιφάνειες, με αρκετή φόρτιση κβαντικών τελειών και χωρίς περιορισμό διάχυσης της αναπτυξιακής διαδικασίας. Έτσι προκύπτει ότι, υψηλότερες τιμές V_{oc} λαμβάνονται συστηματικά με τη μείωση της επιφάνειας του TiO_2 και με τη μέθοδο CBD. Τέλος, για κάθε μέθοδο in-situ εναπόθεσης εμφανίζεται μια διαφορετική κινητική έγχυσης. Όταν χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος CBD, η κινητική έγχυσης φαίνεται να είναι ταχύτερη. Η επανασύνδεση και η ανάλυση έγχυσης δείχνουν ότι οι μέθοδοι ανάπτυξης CBD και SILAR παράγουν κβαντικές τελείες CdSe με σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες όσον αφορά την φωτοβολταϊκή απόδοση σε κελιά [68].

1.3.4 Σύνδεση στην επιφάνεια ex-situ ή in-situ με συνδετικά μόρια (linkers)

Αν και οι προηγούμενες μέθοδοι εξασφαλίζουν την άμεση επαφή μεταξύ οξειδίου του τιτανίου και κβαντικών τελειών, δεν υπάρχει διακριτός (ξεχωριστός) έλεγχος για τη κάλυψη και το μέγεθος των QDs. Εκτός αυτού τα αποθέματα απέχουν πολύ από το να είναι στοιχειομετρικά γιατί, π.χ. είναι δυνατός ο σχηματισμός στοιχειωδών στιβάδων καθώς και σωματιδίων και επιθυμητών ενώσεων. Τα προβλήματα αυτά περιορίζονται ή δεν υφίστανται εάν γίνει πρώτα η παρασκευή των QDs και ακολουθήσει η τροποποίηση της στιβάδας του οξειδίου με κβαντικές τελείες. Ως επί το πλείστον η σύνδεση των QDs με το οξείδιο γίνεται με τη χρήση ενός συνδετικού μορίου (linker), το οποίο συνδέει την κβαντική τελεία στο σωματίδιο του οξειδίου, λειτουργώντας ως μοριακό καλώδιο. Έχουν βρεθεί διάφορα μόρια «συνδετήρες» και έχει διαπιστωθεί ότι η χημική φύση του μορίου παίζει αποφασιστικό ρόλο στον καθορισμό της απόδοσης της έγχυσης των ηλεκτρονίων στη μήτρα. Για την απόθεση κβαντικών τελειών με επιφανειακή σύνδεση μέσω linkers, οι QDs προπαρασκευάζονται με τη χρήση ενδιάμεσων ληπτών. Οι ενδιάμεσοι λήπτες ελέγχουν το σχήμα, το μέγεθος και επομένως τις οπτικές ιδιότητες της νανοδομής.

Μερικά παραδείγματα ενδιάμεσων ληπτών είναι: το μερκαπτοπροπονικό οξύ (MPA), τριοκτυλοφωσφίνη (TOP), τριοκτυλοφωσφίνο οξείδιο (TOPO) και θειογλυκολικό οξύ (TGA). Η σύνδεση γίνεται σε δοχείο όπου το πρόδρομο του μετάλλου (δηλαδή CdO) θερμαίνεται πριν την έγκλειση του επόμενου οργανομεταλλικού προδρόμου (δηλαδή διάλυμα TOP-Se). Η αντίδραση ανάπτυξης σταματάει όταν δεν υπάρχει θερμότητα. Διαπιστώνεται, λοιπόν, ότι το μέγεθος των QDs ελέγχεται από τη θερμοκρασία και από τη συγκέντρωση του ενδιάμεσου λήπτη. Η καταγραφή της ανάπτυξης γίνεται με φασματοσκοπία UV/Vis. Μετά την παρασκευή των QDs, το ηλεκτρόδιο, ήδη καλυμμένο με ημιαγωγό ευρέος ενεργειακού χάσματος, βυθίζεται σε διάλυμα που περιέχει μοριακούς συνδετήρες (όπως MPA). Η βύθιση προκαλεί τη σύνδεση του linker πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού, ενώ το άλλο άκρο του μορίου του διατίθεται για τη σύνδεση με την κβαντική τελεία. Τα μόρια των linkers βοηθούν στην πιο αποτελεσματική διασπορά και σταθεροποίηση των QDs. Η επόμενη βύθιση του ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου σε διάλυμα που περιέχει τις κβαντικές τελείες εξασφαλίζει την ρόφηση των QDs πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου. Η εμβάπτιση αυτή μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες έως και μερικές ημέρες και θεωρείται πολύ χρονοβόρα σε σχέση με τις μεθόδους SILAR και CBD. Κατά τη βύθιση στο διάλυμα QD γίνεται ανταλλαγή υποκαταστατών. Όσον αφορά την κolloειδή απόθεση *in situ* μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα ίδια υλικά με δύο κύριες διαφορές: την απουσία των linkers και την παρασκευή των QDs μέσα στο μεσοπορώδη ημιαγωγό ευρέος ενεργειακού χάσματος [69,70].

1.3.5 Άλλες μέθοδοι

Εκτός από τις μεθόδους SILAR, CBD και την απόθεση με linkers, οι κβαντικές τελείες μπορούν να παρασκευαστούν με απευθείας ρόφηση (DA) ή φυσική ρόφηση. Στην DA οι κβαντικές τελείες συνδέονται στο υμένιο του ημιαγωγού χωρίς linkers. Στην μέθοδο αυτή είναι δυνατόν να παρατηρηθεί μεγάλου βαθμού συσσωμάτωση των QDs, ενώ η επιφανειακή κάλυψη είναι μικρή. Παρόλα αυτά οι QDs που παρασκευάζονται με DA δίνουν μεγαλύτερες τιμές IPCE σε σύγκριση με εκείνες που γίνονται με linkers, όπως αναφέρουν οι Guijarro και συνεργάτες.[71]

Η μέθοδος της φυσικής ρόφησης, προτάθηκε από τους Ruhle και συνεργάτες, αλλά δεν μελετήθηκε διεξοδικά και η βιβλιογραφία εδώ είναι περιορισμένη. Σύμφωνα με αυτή, γυμνά ηλεκτρόδια ημιαγωγού (π.χ. TiO₂, ZnO) βυθίζονται στο διάλυμα των κβαντικών τελειών μέχρι 100h. Η απόδοση των κελιών αυτών εμφανίζεται να είναι καλύτερη από αυτή των κελιών με linkers [22].

Οι Wijayantha και συνεργάτες πρότειναν τη μέθοδο πίεσης, στην οποία ένα πολυμερές υμένιο τοποθετείται πάνω στην επιφάνεια του CdS που έχει αποθεθεί πάνω στο TiO₂. Σε μια φωτοάνοδο αυτού του τύπου παρατηρείται μερική καταστροφή ή και απώλεια της στοιβάδας CdS. Εκτός αυτού, στη μέθοδο αυτή μπορεί να δημιουργηθούν περιοχές στο ηλεκτρόδιο στις οποίες δεν είναι δυνατή η διείσδυση του ηλεκτρολύτη. Παρ' όλα αυτά, η μέθοδος πίεσης, σύμφωνα με τους

συγγραφείς του άρθρου θεωρείται μια εναλλακτική μέθοδος παρασκευής χαμηλού κόστους ευαίσθητοποιημένων με QDs ηλεκτροδίων [72].

Η ηλεκτροφορητική απόθεση προτάθηκε από τους Salant και συνεργάτες το 2010, και τα κελιά που παρασκευάζονται με τη μέθοδο αυτή έχουν αποδόσεις της τάξης του 1.7%. Σ' αυτή τη μέθοδο η απόδοση δεν εξαρτάται από το μέγεθος και αυτό σημαίνει ότι ακόμα και σε μεγαλύτερα μεγέθη κβαντικών τελειών μπορεί να γίνει έγχυση του ηλεκτρονίου [73].

Το 2012 οι Roulose και συνεργάτες ανέπτυξαν μια συνδυαστική μέθοδο παρασκευής κβαντικών τελειών CdSe, χρησιμοποιώντας linkers με ηλεκτροφορητική απόθεση. Η μέθοδος πλεονεκτεί γιατί δίνει καλύτερη απόθεση QD σε TiO_2 σε λιγότερο χρόνο [74].

Κβαντικές τελείες μπορούν να παρασκευαστούν και με απόθεση πυρόλυσης ψεκασμού (spray pyrolysis deposition, SPD). Οι Lee και συνεργάτες αναφέρουν ότι CdS κβαντικές τελείες αποτέθηκαν σε TiO_2 με SPD, χρησιμοποιώντας μείγμα διαλυμάτων χλωριούχου καδμίου και θειουρίας. Η αποτεθείσα στοιβάδα ήταν πορώδης. Το φωτοηλεκτρόδιο εκπλύθηκε για την απομάκρυνση της περίσσειας χλωριούχου καδμίου. Η απόδοση των κελιών αυτών είναι συγκρίσιμη με αυτή των κελιών που παρασκευάζονται με άλλες μεθόδους [75].

Οι Im και συνεργάτες χρησιμοποίησαν τη μέθοδο αυτή σε συνδυασμό με DA (άμεση ρόφηση) κολλοειδών κβαντικών τελειών CdSe που είχαν μια ιξώδη στοιβάδα ZnS. Αυτό επετεύχθη με ψεκασμό του κολλοειδούς σε μεσοπορώδες υπόστρωμα TiO_2 , που είχε προθερμανθεί στους 200°C . Το ηλεκτρόδιο που παρασκευάστηκε με αυτόν τον τρόπο ανοιπήθηκε, με θέρμανση στους 450°C για 5min σε ατμόσφαιρα αέρα, για να βελτιωθεί η επαφή των κβαντικών τελειών με το TiO_2 . Η μέγιστη απόδοση έφτασε το 1.7%, που αποδόθηκε στη μεγάλη επιφάνεια επαφής του ηλεκτρολύτη με το CdS. Ακόμα και αν οι απαιτούμενες θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερες των 400°C , η απόδοση δε βελτιώνεται και έτσι η μέθοδος δε χρησιμοποιήθηκε από πολλούς ερευνητές [70].

Άλλες νέες εναλλακτικές μέθοδοι είναι οι τεχνικές ηλεκτροψεκασμού και περιστροφικής επικάλυψης SILAR. Στην τεχνική του ηλεκτροψεκασμού το αιώρημα των κβαντικών τελειών τοποθετείται σε μια σύριγγα. Μια αντλία τροφοδοτεί με σταθερή ροή τη βελόνα, στην οποία εφαρμόζεται υψηλό δυναμικό έτσι ώστε στην άκρη της βελόνας να σχηματιστεί ένας κώνος. Το αιώρημα ψεκάζεται πάνω στο TiO_2 που είναι κάθετο προς τη βελόνα. Η μέθοδος μοιάζει αρκετά με τη μέθοδο ηλεκτροπεριστροφής. Στη μέθοδο περιστροφικής επικάλυψης SILAR, τα ανιόντα και τα κατιοντικά πρόδρομα ρίχνονται σταγόνα-σταγόνα πάνω στην επιφάνεια του υμενίου TiO_2 . Το δείγμα τότε καλύπτεται με περιστροφή χωρίς έκπλυση και ξήρανση. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές μέχρι να σχηματιστεί η επιθυμούμενη στοιβάδα QDs. Η μέθοδος είναι απλή και γρήγορη συγκρινόμενη με την απλή SILAR, χρειάζεται όμως περαιτέρω βελτίωση μέχρι να παρασκευαστούν κελιά με απόδοση παρόμοια με αυτή των κελιών της κανονικής SILAR.

Μια άλλη υποσχόμενη μέθοδος είναι η τεχνική της Ατομικής στοιβάδας απόθεσης (Atomic Layer Deposition, ALD) [40]. Η ALD πλεονεκτεί αρκετά έναντι των άλλων

μεθόδων παρασκευής QDs, γιατί είναι υψηλής απόδοσης, με μικρή διακύμανση μεγέθους QDs. Παρόλα αυτά ο σχηματισμός των τελειών απαιτεί τη χρήση επιφανειακών υποκαταστατών συνδέσμου για την αποφυγή της συσσωμάτωσης. Οι σύνδεσμοι συχνά μονώνουν ή εμποδίζουν την εξαγωγή των ηλεκτρονίων από τις τελείες. Επίσης καθορίζουν το φράγμα κβαντικού περιορισμού, περιορίζουν την ικανότητα χειρισμού του ενεργειακού χάσματος ελέγχοντας το ύψος του φράγματος. Τα κατάλληλα υλικά γι' αυτήν τη μέθοδο ανάπτυξης είναι περιορισμένα γιατί πρέπει να πληρούν αυστηρές προδιαγραφές που αφορούν στις παραμέτρους πλέγματος και κρυσταλλικής δομής. Επιπλέον, απαιτούνται μέθοδοι επιταξιακής ανάπτυξης, όπως επιταξία μοριακής ακτίνας (MBE) και οργανομεταλλική χημική απόθεση ατμών (MOCVD) που είναι διεργασίες υψηλού κενού ή υψηλών θερμοκρασιών, που αυξάνουν το κόστος αυτών των μεθόδων [70].

Βιβλιογραφία

- [1] Seeger K., *Semiconductor Physics: An introduction* (Springer Series in Solid-State Sciences), Springer, (1991).
- [2] Wikipedia: the free encyclopedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Semiconductor>
- [3] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108, 1, 1, (1997).
- [4] D.I. Kondarides, "Photocatalysis", in "Catalysis", [Ed. Gabriele Centi], in *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*, EOLSS, Oxford, UK, (2010).
- [5] S. Maheshwar, *Encyclopedia of Electrochemistry, Photoelectrochemistry*, Chapter 4, *The Photoelectrochemistry of Semiconductor/Electrolyte Solar Cells*, (2007).
- [6] A.Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst, *Catalysts*, 3, 1, 36-73, (2013).
- [7] Z. Wang, U. Helmersson, P.-O. Kall, Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature, *Thin Solid Films*, 405, 50, (2002).
- [8] T. Dittrich, Porous TiO₂: Electron Transport and Application to Dye Sensitized Injection Solar Cells, *Phys.Stat.Sol.* 182, 447, (2000).
- [9] A. Usami, A theoretical simulation of light scattering of nanocrystalline films in photoelectrochemical solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 62, 239, (2000).
- [10] H. Chen, W. Li, H. Liu, L. Zhu, A suitable deposition method of CdS for high performance CdS-sensitized ZnO electrodes: sequential chemical bath deposition, *Solar Energy*, 84, 1201, (2010).
- [11] T. J. Macdonald, T. Nann, Quantum Dot Sensitized Photoelectrodes, *Nanomaterials*, 1, 1, 79, (2011).

- [12] T. Toyoda, I. Tsuboya, Q. Shen, Effect of rutile-type content on nanostructured anatase-type TiO₂ electrode sensitized with CdSe quantum dots characterized with photoacoustic and photoelectrochemical current spectroscopies, *Materials Science and Engineering C*, 25 853, (2005).
- [13] H. Wang, M. Miyauchi, Y. Ishikawa, A. Pyatenko, N. Koshizaki, Y. Li, L. Li, X. Li, Y. Bando, D. Golberg, Single-Crystalline Rutile TiO₂ Hollow Spheres: Room-Temperature Synthesis, Tailored Visible-Light-Extinction, and Effective Scattering Layer for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 19102, (2011).
- [14] C. Dong, X. Li, J. Qi, First-Principles Investigation on Electronic Properties of Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Based on Anatase TiO₂ Nanotubes, *J. Phys. Chem. C*, 115, 20307, (2011).
- [15] T.L. Luke, A. Wolcott, Li-P. Xu, S. Chen, Z. Wen, J. Li, El. Rosa, J.Z. Zhang, Nitrogen-Doped and CdSe Quantum-Dot-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films for Solar Energy Conversion Applications, *J. Phys. Chem. C*, 112, 4, 1282, (2008).
- [16] T. Shu, P. Xiang, Z.-M. Zhou, H. Wang, G-H Liu, H-W Han, Y-D Zhao, Mesoscopic nitrogen-doped TiO₂ spheres for quantum dot-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 68, 166, (2012).
- [17] G. Zhu, Z. Cheng, T. Lv, L. Pan, Q. Zhao, Z. Sun, Zn-doped nanocrystalline TiO₂ films for CdS quantum dot sensitized solar cells, *Nanoscale*, 2, 1229, (2010).
- [18] A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, D. Velauthapillai, R. Balasundaraprabhu, S. Agilan, Fabrication of Ni-doped TiO₂ thin film photoelectrode for solar cells, *Sol. Energy*, 106, 159, (2014).
- [19] A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, D. Velauthapillai, Enhanced photovoltaic performance of quantum dot sensitized solar cells with Ag-doped TiO₂ nanocrystalline thin films, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 25, 2724, (2014).
- [20] G. Zhu, T. Xu, T. Lv, L. Pan, Q. Zhao, Z. Sun, Graphene-incorporated nanocrystalline TiO₂ films for CdS quantum dot-sensitized solar cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 650, 248, (2011).
- [21] S.V. Chong, N. Suresh, J. Xia, N. Al-Salim, H. Idriss, TiO₂ Nanobelts/CdSSe Quantum Dots Nanocomposite, *J. Phys. Chem. C*, 111, 28, 10389, (2007).
- [22] S. Ruhle, M. Shalom, A. Zaban, Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells, *Chem. Phys. Chem.*, 11, 2290, (2010).
- [23] Q. Shen, T. Sato, M. Hashimoto, C. Chen, T. Toyoda, Photoacoustic and photoelectrochemical characterization of CdSe-sensitized TiO₂ electrodes composed of nanotubes and nanowires, *Thin Solid Films*, 499, 299, (2006).
- [24] Qing Shen, A. Yamada, S. Tamura, T. Toyoda, CdSe quantum dot-sensitized solar cell employing TiO₂ nanotube working-electrode and Cu₂S counter-electrode, *Appl. Phys. Lett.* 97, 123107, (2010).
- [25] W.-T. Sun, Y. Yu, H.-Y. Pan, X.-F. Gao, Q. Chen, L.-M. Peng, CdS Quantum Dots Sensitized TiO₂ Nanotube-Array Photoelectrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 4, 1124, (2008).
- [26] D. R. Baker, P. V. Kamat, Photosensitization of TiO₂ Nanostructures with CdS Quantum Dots: Particulate versus Tubular Support Architectures, *Advanced Functional Materials*, 19, 5, 805, (2009).
- [27] Y. Lai, Z. Lin, D. Zheng, L. Chi, R. Du, C. Lin, CdSe/CdS quantum dots co-sensitized TiO₂ nanotube array photoelectrode for highly efficient solar cells, *Electrochimica Acta*, 79, 175, (2012).

- [28] H.-S. Rao, W.-Q. Wu, Y. Liu, Y.-F. Xu, B.-X. Chen, H.-Y. Chen, D.-B. Kuang, C.-Y. Su, CdS/CdSe co-sensitized vertically aligned anatase TiO₂nanowire arrays for efficient solar cells, *Nano Energy*, 8, 1, (2014).
- [29] D. Wang, H. Zhao, N. Wu, M. A. El Khakani, D. Ma, *J. Phys. Chem. Lett.*, Tuning the Charge-Transfer Property of PbS-Quantum Dot/TiO₂-Nanobelt Nanohybrids via Quantum Confinement, 1,7, 1030, (2010).
- [30] H. Hu, H. Shen, C. Cui, D. Liang, P. Li, S. Xu, W. Tang, Preparation and photoelectrochemical properties of TiO₂ hollow spheres embedded TiO₂/CdS photoanodes for quantum-dot-sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 560 1, (2013).
- [31] Q. Zhang, X. Guo, X. Huang, S. Huang, D. Li, Y. Luo, Q. Shen, T. Toyoda, Q. Meng, Highly efficient CdS/CdSe-sensitized solar cells controlled by the structural properties of compact porous TiO₂ photoelectrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 4659, (2011).
- [32] J. Tian, R. Gao, Q. Zhang, S. Zhang, Y. Li, J. Lan, X. Qu, G. Cao, Enhanced Performance of CdS/CdSe Quantum Dot Cosensitized Solar Cells via Homogeneous Distribution of Quantum Dots in TiO₂ Film, *J. Phys. Chem. C*, 116 18655, (2012).
- [33] S. Wang, W. Dong, X. Fang, S. Wu, R. Tao, Z. Deng, J. Shao, L. Hu, J. Zhu, CdS and CdSe quantum dot co-sensitized nanocrystalline TiO₂ electrode: Quantum dot distribution, thickness optimization, and the enhanced photovoltaic performance, *Journal of Power Sources*, 273, 645, (2015).
- [34] H. Wei, G. Wang, Y. Luo, D. Li, Q. Meng, Investigation on Interfacial Charge Transfer Process in CdSe_xTe_{1-x} Alloyed Quantum Dot Sensitized Solar Cells, *Electrochimica Acta*, 173, 156, (2015).
- [35] M. Samadpour, P.P. Boix, S. Gimenez, A.I. Zad, N. Taghavinia, I. Mora-Sero, J. Bisquert, Fluorine Treatment of TiO₂ for Enhancing Quantum Dot Sensitized Solar Cell Performance, *J. Phys. Chem. C*, 115, 14400, (2011).
- [36] Lai, C.-H.; Chou, P.-T., All chemically deposited, annealing and mesoporous metal oxidefree CdSe solar cells, *Chem. Commun.*, 47, 3448, (2011).
- [37] Z. Du, H. Zhang, H. Bao and X. Zhong, Optimization of TiO₂ photoanode films for highly efficient quantum dot-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 2, 13033, (2014).
- [38] D. J. Norris, Measurement and Assignment of the Size-Dependent Optical Spectrum in Cadmium Selenide (CdSe) Quantum Dots, Department of chemistry, University of Chicago, (1990).
- [39] A. M. Smith, S. Nie, Semiconductor nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering, *Accounts of Chemical Research*, 43, 2, 190, (2010).
- [40] H.K. Jun, M.A. Careem, A.K. Arof, Quantum dot-sensitized solar cells – perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 22, 148, (2013).
- [41] I. Mora-Seró, S. Giménez, F. Fabregat-Santiago, R. Gómez, Q. Shen, T. Toyoda, J. Bisquert, Recombination in Quantum Dot Sensitized Solar Cells, *Acc. Chem. Res.*, 42, 11, 1848, (2009).
- [42] D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, P. H. Holloway, Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review, *Materials*, 3, 2260, (2010).
- [43] A. Kongkanand, K. Tvrđy, K. Takechi, M. Kuno, P. V. Kamat, Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe-TiO₂ Architecture, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 4007, (2008).
- [44] P. Yu, K. Zhu, A.G. Norman, S. Ferrere, A.J. Frank, A.J. Nozik, Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells Sensitized with InAs Quantum Dots, *J. Phys. Chem. B*, 110, 25451, (2006).

- [45] R. Beaulac, P.I. Archer, S.T. Ochsenein, D.R. Gamelin, Mn²⁺Doped CdSe Quantum Dots: New Inorganic Materials for Spin-Electronics and Spin-Photonics, *Adv. Funct. Mater.*, 18, 3873, (2008).
- [46] W. Lee, W.-C. Kwak, S.K. Min, J.-C. Lee, W.-S. Chae, Y.-M. Sung, S.-H. Han, Spectral broadening in quantum dots-sensitized photoelectrochemical solar cells based on CdSe and Mg-doped CdSe nanocrystals, *Electrochemistry Communications*, 10, 1699, (2008).
- [47] P.K. Santra, P.V. Kamat, Mn-Doped Quantum Dot Sensitized Solar Cells: A Strategy to Boost Efficiency over 5%, *J. Am. Chem.Soc.*, 134, 2508, (2012).
- [48] J. Wang, Y. Li, Q. Shen, T. Izuishi, Z. Pan, K. Zhao, X. Zhong, Mn doped quantum dot sensitized solar cells with power conversion efficiency exceeding 9%, *J. Mater. Chem. A*, 4, 877, (2016).
- [49] B.-M. Kim, M.-K. Son, S.-K. Kim, N.-Y. Hong, S. Park, M.-S. Jeong, H. Seo, K. Prabakar, H.-J. Kim, Improved performance of CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells using Mn-doped PbS quantum dots as a catalyst in the counter electrode, *Electrochimica Acta* 117, 92, (2014).
- [50] Z. Huang, X. Zou, H. Zhou, A strategy to achieve superior photocurrent by Cu-doped quantum dot sensitized solar cells, *Materials Letters*, 95, 139, (2013).
- [51] J.-W. Lee, D.-Y. Son, T.K. Ahn, H.-W. Shin, I.Y. Kim, S.-J. Hwang, M. J. Ko, S. Sul, H. Han, N.-G. Park, Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell with Unprecedentedly High Photocurrent, *Scientific Reports*, 3, Article number: 1050 (2013).
- [52] R. Vinayakan, T. Shanmugapriya, P.V. Nair, P. Ramamurthy, K.G. Thomas, An Approach for Optimizing the Shell Thickness of Core-Shell Quantum Dots Using Photoinduced Charge Transfer, *J. Phys. Chem. C*, 111,28, (2007).
- [53] J. Wang, I. Mora-Seró, Z. Pan, K. Zhao, H. Zhang, Y. Feng, G. Yang, X. Zhong, J. Bisquert, Core/Shell Colloidal Quantum Dot Exciplex States for the Development of Highly Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells, *J.Am.Chem.Soc.*, 135, 15913, (2013).
- [54] M. Protiere, P. Reiss, L. Li, Core/Shell semiconductor nanocrystals, *Small*, 5, 2, 154, (2009).
- [55] Q. Shen, J. Kobayashi, L.J. Diguna, T. Toyoda, Effect of ZnS coating on the photovoltaic properties of CdSe quantum dot-sensitized solar cells, *J. Appl. Phys.* 103, 084304, (2008).
- [56] J. K. Cooper, A.M. Franco, S. Gul, C. Corrado, J.Z. Zhang, Characterization of Primary Amine Capped CdSe, ZnSe, and ZnS Quantum Dots by FT-IR: Determination of Surface Bonding Interaction and Identification of Selective Desorption, *Langmuir*, 27, 13, 8486, (2011).
- [57] T. Toyoda, K. Oshikane, D. Li, Y. Luo, Q. Meng, Photoacoustic and photoelectrochemical current spectra of combined CdS/CdSe quantum dots adsorbed on nanostructured TiO₂ electrodes, together with photovoltaic characteristics, *J. Appl. Phys.*, 108, 114304 (2010).
- [58] P. Sudhagar, J.H. Jung, S. Park, Y.-G. Lee, R. Sathyamoorthy, Y.S. Kang, H. Ahn, The performance of coupled (CdS:CdSe) quantum dot-sensitized TiO₂ nanofibrous solar cells, *Electrochemistry Communications*, 11, 2220, (2009).
- [59] P.K. Santra, P.V. Kamat, Tandem-Layered Quantum Dot Solar Cells: Tuning the Photovoltaic Response with Luminescent Ternary Cadmium Chalcogenides, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 2, 877, (2013).

- [60] X. Song, Y.-S. Fu, Y. Xie, J.-G. Song, H.-L. Wang, J. Sun, X.-W. Du, The effect of post-annealing on the conversion efficiency of solar cells sensitized by CdS quantum dots, *Semicond. Sci. Technol.*, 25, 045031, (2010).
- [61] A. Tubtimtae, M.-W. Lee, Effects of passivation treatment on performance of CdS/CdSe quantum-dot co-sensitized solar cells, *Thin Solid Films*, 526, 225, (2012).
- [62] Z. Ren, J. Wang, Z. Pan, K. Zhao, H. Zhang, Y. Li, Y. Zhao, I. Mora-Sero, J. Bisquert, X. Zhong, Amorphous TiO₂ Buffer Layer Boosts Efficiency of Quantum Dot Sensitized Solar Cells to over 9%, *Chem. Mater.*, 27, 24, 8398, (2015).
- [63] J. Tang, K.W. Kemp, S. Hoogland, K.S. Jeong, H. Liu, L. Levina, M. Furukawa, X. Wang, R. Debnath, D. Cha, K.W. Chou, A. Fischer, A. Amassian, J.B. Asbury, E.H. Sargent, Colloidal-quantum-dot photovoltaics using atomic-ligand passivation, *Nature Materials* 10, 765, (2011).
- [64] A.H. Ip, S.M. Thon, S. Hoogland, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, R. Debnath, L. Levina, L.R. Rollny, G.H. Carey, A. Fischer, K.W. Kemp, I.J. Kramer, Z. Ning, A.J. Labelle, K.W. Chou, A. Amassian, E.H. Sargent, Hybrid passivated colloidal quantum dot solids, *Nature Nanotechnology*, 7, 577, (2012).
- [65] D.A.R. Barkhouse, A.G. Pattantyus-Abraham, L. Levina, E.H. Sargent, Thiols Passivate Recombination Centers in Colloidal Quantum Dots Leading to Enhanced Photovoltaic Device
- [66] H. Lee, M. Wang, P. Chen, D.R. Gamelin, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, Md.K. Nazeeruddin, Efficient CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Prepared by an Improved Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Process, *Nano Lett.*, 9, 12, 4221, (2009).
- [67] I. Barceló, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, Efficient sensitization of ZnO nanoporous films with CdSe QDs grown by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 220, 47, (2011).
- [68] M. Samadpour, S. Giménez, P.P. Boix, Q. Shen, M.E. Calvo, N. Taghavinia, A. Irajizad, T. Toyoda, H. Míguez, I. Mora-Seró, Effect of nanostructured electrode architecture and semiconductor deposition strategy on the photovoltaic performance of quantum dot sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 75, 139, (2012).
- [69] H. Wang, C. Luan, X. Xu, S.V. Kershaw, A.L. Rogach, In Situ versus ex Situ Assembly of Aqueous-Based Thioacid Capped CdSe Nanocrystals within Mesoporous TiO₂ Films for Quantum Dot Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 116, 1, 484, (2012).
- [70] S.H. Im, Y.H. Lee, S.I. Seok, S.W. Kim, S.-W. Kim, Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells Fabricated by the Combined Process of the Direct Attachment of Colloidal CdSe Quantum Dots Having a ZnS Glue Layer and Spray Pyrolysis Deposition, *Langmuir*, 26, 23, 18576, (2010).
- [71] N. Guijarro, T. Lana-Villarreal, I. Mora-Sero, J. Bisquert, R. Gomez, CdSe Quantum Dot-Sensitized TiO₂ Electrodes: Effect of Quantum Dot Coverage and Mode of Attachment, *J. Phys. Chem. C*, 113, 10, 4208, (2009).
- [72] K.G.U. Wijayantha, L.M. Peter, L.C. Otley, Fabrication of CdS quantum dot sensitized solar cells via a pressing route, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83, 363, (2004).
- [73] A. Salant, M. Shalom, I. Hod, A. Faust, A. Zaban, U. Banin, Quantum Dot Sensitized Solar Cells with Improved Efficiency Prepared Using Electrophoretic Deposition, *ACS Nano*, 4, 10, 5962, (2010).
- [74] A.C. Poulouse, S. Veerananarayanan, S.H. Varghese, Y. Yoshida, Functionalized electrophoretic deposition of CdSe quantum dots onto TiO₂ electrode for photovoltaic application, *Chemical Physics Letters*, 539-540, 197, (2012).
- [75] Y.H. Lee, S.H. Im, J.H. Rhee, J.-H. Lee, S.I. Seok, Performance enhancement through post-treatments of CdS-sensitized solar cells fabricated by spray pyrolysis deposition, *Appl. Mater. Interfaces*, 2, 6, 1648, (2010)

Κεφάλαιο 2: Ηλεκτρολύτης ηλιακής κυψελίδας

2.1 Οι ηλεκτρολύτες και τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη.

Ηλεκτρολύτης ονομάζεται η ουσία της οποίας το διάλυμα επιτρέπει τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος και εμφανίζει ηλεκτρική αγωγιμότητα, λόγω των ιόντων που περιέχει. Όταν τα ιόντα ανταλλάσσουν φορτία συμμετέχοντας σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις οι ηλεκτρολύτες λέγονται οξειδοαναγωγικοί [1]. Οι υγροί ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται στα ηλιακά κελιά αποτελούνται συνήθως από ένα διάλυμα στο οποίο είναι διαλυμένα ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος και πρόσθετα [2]. Ο ρόλος του οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη σε μια φωτοευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα είναι θεμελιώδους σημασίας για την σταθερή και αποδοτική λειτουργία της γιατί παγιδεύει τις φωτοεπαγόμενες οπές [3]. Ο ηλεκτρολύτης γεμίζει τους πόρους του υμενίου και έρχεται σε επαφή με τα νανοσωματίδια της τιτανίας με σκοπό την αναγέννηση της κυψελίδας [1].

2.1.1 Πρόσθετα

Εκτός από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος εισάγονται στους υγρούς ηλεκτρολύτες διάφορα πρόσθετα, συνήθως ειδικά κατιόντα ή ενώσεις. Τα πρόσθετα αυτά προσροφώνται στην επιφάνεια του TiO_2 , επηρεάζοντας έτσι τη ζώνη αγωγιμότητάς του, η οποία συνδέεται στενά με το φωτορεύμα και την φωτοτάση. Ως εκ τούτου, ενισχύονται οι αποδόσεις των φωτοβολταϊκών κελιών [2].

2.1.2 Υγρός διαλύτης

Ο βασικός ρόλος του υγρού διαλύτη, στον οποίο διαλύονται το οξειδοαναγωγικό ζεύγος και τα πρόσθετα, είναι η μεταφορά των παραπάνω συστατικών στη μεσοπορώδη μήτρα του φιλμ TiO_2 . Ένας υδατικός ηλεκτρολύτης έχει μεγάλη επιφανειακή τάση γεγονός που καθιστά δύσκολη τη διαβροχή και συνεπώς την εισαγωγή του στη μεσοπορώδη μήτρα ενός φιλμ TiO_2 . Όταν δεν υπάρχει στενή επαφή μεταξύ του φωτοηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη, η απόδοση της κυψελίδας είναι χαμηλή. Για το λόγο αυτό, αρκετοί ερευνητές χρησιμοποιούν πολικούς διαλύτες, όπως την αλκοόλη, για να αντικαταστήσει το νερό, αλλά, η διαλυτότητα του ηλεκτρολύτη στην αλκοόλη είναι μικρότερη από ότι στο νερό. Για να λυθούν τα παραπάνω προβλήματα, χρησιμοποιείται ως συν-διαλύτης ένα διάλυμα αλκοόλης/νερού. Η βέλτιστη αναλογία της αλκοόλης προς το νερό, καθώς και οι συγκεντρώσεις των συστατικών που περιέχονται στον ηλεκτρολύτη, καθορίζονται σύμφωνα με την απόδοση του ηλιακού κελιού. [4]

2.1.3 Οξειδοαναγωγικό ζεύγος

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

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

2.1.4 Ηλεκτρολύτες για QDSSCs

Τα τελευταία χρόνια, μεγάλη πρόκληση για τους ερευνητές αποτελούν τα ηλιακά κελιά που χρησιμοποιούν ευαισθητοποιητές χαλκογενιδίων. Στην περίπτωση αυτή, οι ηλεκτρολύτες I^-/I_3^- δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα ηλιακά κελιά που είναι ευαισθητοποιημένα με ανόργανους ημιαγωγούς, όπως οι κβαντικές τελείες χαλκογενιδίων, λόγω της ιδιαίτερα διαβρωτικής τους φύσης, εκτός εάν προστατεύονται με επικάλυψη TiO_2 . Έτσι, έχουν προταθεί ως εναλλακτικοί ηλεκτρολύτες οξειδοαναγωγικά ζεύγη όπως $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ και S^2/S_n^{2-} σε υδατικά μέσα και $[Co(orphen)_3]^{2+/3+}$ σε οργανικά μέσα.

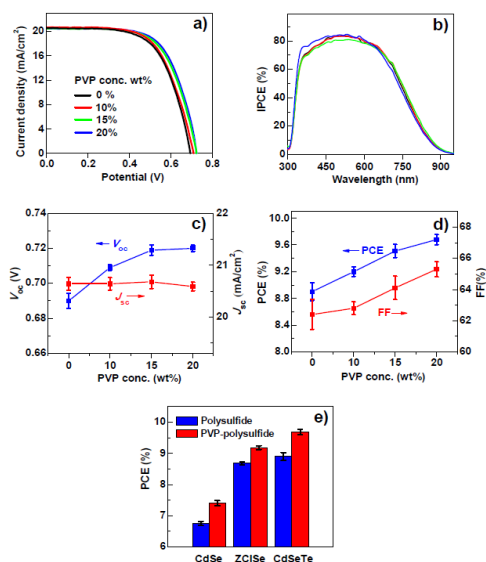
Ο υδατικός ηλεκτρολύτης S^2/S_n^{2-} είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος στα QDSSCs, ωστόσο το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του δεν είναι πλήρως καθορισμένο λόγω της σύνθετης χημείας των θειούχων ενώσεων στο νερό, που οδηγεί σε εξουδετέρωση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους λόγω σταδιακής και δυσανάλογης παραγωγής υδρόθειου, θειωδών και θειικών ριζών (H_2S , SO_3^{2-} , SO_4^{2-}) [5]. Ο υδατικός ηλεκτρολύτης S^2/S_n^{2-} είναι αποτελεσματικός επειδή παγιδεύει τις φωτοπαραγόμενες οπές και μπορεί να αντιμετωπίσει τα προβλήματα που προκύπτουν από τη διάβρωση της ανόδου [3].

Παρά το γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος της επιστημονικής κοινότητας χρησιμοποιεί υδατικούς ηλεκτρολύτες, έχει ερευνηθεί αρκετά η χρήση του ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίου σε διάλυμα αλκοόλης/νερού. Η βέλτιστη αναλογία της αλκοόλης /νερού, καθώς και οι συνθέσεις των συστατικών που περιέχονται στον ηλεκτρολύτη, καθορίζονται σύμφωνα με την απόδοση του QDSSCs [4]. Η ομάδα των

Yuh-Lang Lee και Chi-Hsiu Chang συμπέραναν ότι ο βέλτιστος ηλεκτρολύτης πολυσουλφιδίου για ένα QDSSC παρασκευάζεται με διαλύτη μεθανόλης/νερού (7/3 κατ'όγκο) και περιέχει 0.5M Na₂S, 2M S και 0.2M KCl.

Ένας ακόμα συχνά χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης είναι αυτός με βάση το κοβάλτιο [6-9]. Ο ηλεκτρολύτης αυτός χρησιμοποιείται τόσο στα DSSCs όσο και σε ηλιακά κελιά με συννευαισθητοποίηση QD και χρωστικών ουσιών. Η μεγαλύτερη απόδοση έχει επιτευχθεί από τους Lee et al. [6] και είναι 4.76%.

Όπως προαναφέρθηκε τα πρόσθετα στον ηλεκτρολύτη μπορούν να οδηγήσουν σε ηλιακά κελιά με αυξημένη απόδοση. Στα ηλιακά κελιά που είναι ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετα το GuSCN το οποίο παρουσιάζεται από τους Chou et al. [10] σαν κατάλληλο πρόσθετο για ηλεκτρολύτες πολυσουλφιδίων, τα νανοσωματίδια SiO₂ σταθεροποιούν τον ηλεκτρολύτη, όπως και τα ιοντικά υγρά τα οποία φαίνεται να είναι συμβατά με τα QDSSCs, όπως παρουσιάζεται από τους Jonanonki et al.[5]. Την μεγαλύτερη απόδοση πέτυχαν οι Jiang et al. που παρουσίασαν την πολύ-βυνιλ-πυρολυδόνη (PVP) ως ένα εξαιρετικό πρόσθετο για τους ηλεκτρολύτες πολυσουλφιδίων. Προκειμένου να βελτιστοποιήσουν τον ηλεκτρολύτη χρησιμοποίησαν το πρόσθετο σε διάφορες περιεκτικότητες. Όπως φαίνεται από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις, η απόδοση των ηλιακών κελιών αυξήθηκε φτάνοντας σε μέγιστο στο 9.77% αυξάνοντας τις τιμές των Voc και FF. Από τις μετρήσεις της εμπέδησης φάνηκε ότι το PVP ανέστειλε την επανασύνδεση φορτίου στη διεπαφή φωτοανόδου/ηλεκτρολύτη [11].



Σχήμα 20. (a) Διαγράμματα J-V των CdSeTe QDSCs με ηλεκτρολύτη με πρόσθετο PVP σε διάφορες συγκεντρώσεις και τα αντίστοιχα διαγράμματα IPCE (b). (c) Εξάρτηση των Voc και Jsc από τη συγκέντρωση του PVP. (d) Εξάρτηση των PCE και FF από τη συγκέντρωση του PVP. (e) αποδόσεις ηλιακών κελιών διαφόρων τύπων κβαντικών τελειών με ηλεκτρολύτη με και χωρίς PVP.

Τέλος αρκετοί ερευνητές κατασκεύασαν ηλιακά κελιά ημιστερεάς κατάστασης με χρήση ηλεκτρολυτών υδρογέλης, το καλύτερο από αυτά έφτασε σε απόδοση 4% [12-14]

Βιβλιογραφία

- [1] Δ. Περγαντή, Μελέτη ηλεκτρολύτων για εφαρμογές σε Φωτοεναισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π, Αθήνα 2009.
- [2] Z. Yu, Liquid Redox Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells, Doctoral Thesis, KTH Chemical Science and Engineering, Stocholm 2012.
- [3] V. Chakrapani, D. Baker, P.V. Kamat, Understanding the Role of the Sulfide Redox Couple (S^{2-}/S_n^{2-}) in Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 24, 9607, (2011).
- [4] Y.-L. Lee, C.-H. Chang, Highly Efficient CdS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Based on a Modified Polysulfide Electrolyte, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 22, 8458, (2011).
- [5] V. Jovanovski, V. Gonzalez-Pedro, S. Gimenez, E. Azaceta, G. Cabanero, H. Grande, R. Tena-Zaera, I. Mora-Sero, J. Bisquert, A Sulfide/Polysulfide-Based Ionic Liquid Electrolyte for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 50, 20156, (2011).
- [6] H.J. Lee, D.W. Chang, S.-M. Park, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, CdSe quantum dot (QD) and molecular dye-hybrid sensitizers for TiO_2 mesoporous solar cells: working together with a common hole carrier of cobalt complexes, *Chemical Communications*, 46, 8788, (2010).
- [7] H.J. Lee, M. Wang, P. Chen, D.R. Gamelin, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, Efficient CdSe quantum dot-sensitized solar cells prepared by an improved successive ionic layer adsorption and reaction process, *Nano Letters*, 9, 4221, (2009).
- [8] H.J. Lee, J.-H. Yum, H.C. Leventis, S.M. Zakeeruddin, S.A. Haque, P. Chen, S.I. Seok, M. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, CdSe quantum dot-sensitized solar cells exceeding efficiency 1% at full sun intensity, *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 11600, (2008).
- [9] H.J. Lee, P. Chen, S.-J. Moon, S. Frederic, K. Sivula, T. Bessho, D.R. Gamelin, P. Comte, S.M. Zakeeruddin, S.I. Seok, M. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, Regenerative PbS and CdS quantum dot sensitized solar cells with a cobalt complex as hole mediator, *Langmuir*, 25, 7602, (2009).
- [10] C.-Y. Chou, C.-P. Lee, R. Vittal, K.-C. Ho, Efficient quantum dot-sensitized solar cell with polystyrene-modified TiO_2 photoanode and with guanidine thiocyanate in its polysulfide electrolyte, *Journal of Power Sources*, 19, 6595, (2011).
- [11] G. Jiang, Z. Pan, Z. Ren, J. Du, C. Yang, W. Wang, X. Zhong, Poly(vinyl pyrrolidone): a superior and general additive in polysulfide electrolytes for high efficiency quantum dot sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 4, 11416, (2016).
- [12] Z. Yu, Q. Zhang, D. Qin, Y. Luo, D. Li, Q. Shen, T. Toyoda, Q. Meng, Highly efficient quasi-solid-state quantum-dot-sensitized solar cell based on hydrogel electrolytes, *Electrochemistry Communications* 12, 1776, (2010).
- [13] P.K. Singh, K.W. Kim, H.-W. Rhee, Quantum dot doped solid polymer electrolyte for device application, *Electrochemistry Communications* 11, 1247, (2009).
- [14] H.-Y. Chen, L. Lin, X.-Y. Yu, K.-Q. Qiu, X.-Y. Lü, D.-B. Kuang, C.-Y. Su, Dextran based highly conductive hydrogel polysulfide electrolyte for efficient quasi-solid-state quantum dot-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 92, 117, (2013).

Κεφάλαιο 3: Ηλεκτρόδιο καθόδου ηλιακής κυψελίδας

3.1 Ο ρόλος του αντίθετου ηλεκτροδίου

Το αντίθετο ηλεκτρόδιο (CE) αποτελεί ένα από τα τρία βασικά μέρη ενός ηλιακού κελιού. Συλλέγει τα ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα και στη συνέχεια ανάγει το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη έτσι ώστε να αναγεννηθεί ο ευαισθητοποιητής μετά την έγχυση των ηλεκτρονίων[1].

Το «ιδανικό» αντίθετο ηλεκτρόδιο πρέπει να πληροί τις παρακάτω προδιαγραφές:

1. Χημική σταθερότητα στον ηλεκτρολύτη, το οποίο σημαίνει καμία αξιολογη αλλοίωση του υλικού του CE.
2. Μεγάλη δρώσα επιφάνεια, έτσι ώστε να έχει υψηλή καταλυτική δραστηριότητα.
3. Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία επιτυγχάνεται μέσω μικρής αντίστασης στη μεταφορά ηλεκτρονίων.
4. Χαμηλό κόστος κατασκευής, καθώς τα περισσότερα CEs που χρησιμοποιούνται είναι ευγενή μέταλλα (Pt Au), λόγω των παραπάνω απαιτήσεων.

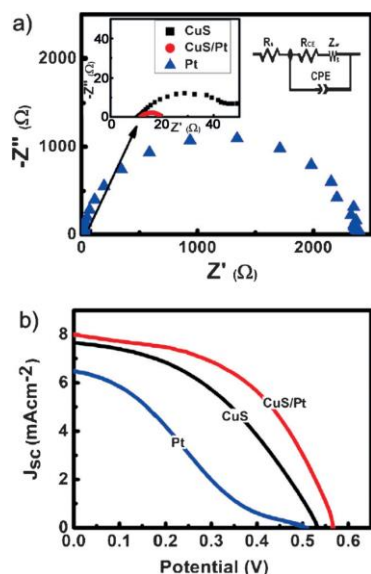
3.1.1 Τα CEs που χρησιμοποιούνται σε QDSSCs

Τα ηλεκτρόδια καθόδου που χρησιμοποιούνται σε ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες μπορούν να ταξινομηθούν σε 5 κατηγορίες: στα ευγενή μέταλλα (Au, Pt), στις μεταλλικές ενώσεις (CoS, CuS, Cu₂S, NiS, PbS), στα παράγωγα του άνθρακα (γραφένιο, νανοσωματίδια άνθρακα, νανοσωλήνες άνθρακα), στα πολυμερή (PEDOT, PANI, PPy, PTs) και στο συνδυασμό των τεσσάρων κατηγοριών.

3.1.1.1 Ευγενή μέταλλα

Από τη στιγμή που το οξειδοαναγωγικό ζεύγος πολυσουλφιδίων (S^{2-}/S_x^{2-}) χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης στα QDSSCs, η αντικατάσταση της Pt ήταν επιβεβλημένη. Οι Mora-Sero et al. (2008) [2] εκτίμησαν ότι το ηλεκτρόδιο πλατίνας αποτελούσε περιοριστικό παράγοντα για την απόδοση των κυψελίδων εξαιτίας της ισχυρής απορρόφησης ιόντων σουλφιδίου στην επιφάνεια της πλατίνας, τα οποία βλάπτουν την καταλυτική της δραστηριότητα. Ομοίως, οι Lee και Lo (2009) [3] έδειξαν ότι το αντίθετο ηλεκτρόδιο Au σε CdS/CdSe QDSSCs είναι ανθεκτικότερο από την πλατίνα στα ιόντα του θείου δίνοντας υψηλότερες αποδόσεις της τάξης του 4.2%. Στην προσπάθεια να αντιμετωπίσουν τα παραπάνω προβλήματα οι Raj et al.[4] χρησιμοποίησαν τον CuS ως προστατευτική στιβάδα στο ηλεκτρόδιο της πλατίνας. Παρασκεύασαν τρία διαφορετικά αντίθετα ηλεκτρόδια, CuS, Pt, και CuS/ Pt. Από τις μετρήσεις της εμπέδησης συμπεραίνεται ότι την χαμηλότερη τιμή της R_{ct} (

αντίσταση μεταφοράς φορτίου) παρουσίασε το CuS/Pt, η οποία εξασφαλίζει την ταχύτερη μεταφορά ηλεκτρονίων στη διεπαφή CE / ηλεκτρολύτη. Η χαμηλότερη τιμή Z_w βρέθηκε επίσης για το CuS / Pt CE, και στην οποία οφείλεται η έντονη αναγωγή του ηλεκτρολύτη που πραγματοποιήθηκε στη διεπαφή του ηλεκτροδίου CuS / Pt εξαιτίας της υψηλής καταλυτικής του δραστηριότητας. Έτσι, η απόδοση του ηλιακού κελιού με το ηλεκτρόδιο CuS / Pt ήταν 2.3%, ενώ οι τιμές PCE για το CuS και την Pt ήταν 1.7 και 0.8%, αντίστοιχα.



Σχήμα 21. a) Διαγράμματα Nyquist των συμμετρικών κελιών Pt, CuS, και CuS/Pt. b) Διαγράμματα J-V των τριών QDSSCs με ηλεκτρόδια καθόδου Pt, CuS, και CuS/Pt CEs.

3.1.1.2 Μεταλλικές ενώσεις

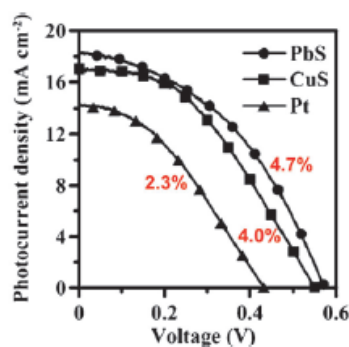
Ως υποψήφια υλικά για χρήση ως αντίθετα ηλεκτρόδια έχουν αναφερθεί διάφοροι τύποι ενώσεων σουλφιδίων κυρίως των μετάλλων μετάπτωσης όπως CoS,[5-9] CuS,[10,11] Cu₂S,[2,12-14] PbS,[15-17] NiS,[9] και (CZTS)[18-20].

3.1.1.2.1 Το αντίθετο ηλεκτρόδιο PbS

Εξαιτίας των προβλημάτων που παρουσιάζουν οι Pt και ο Au στη χρήση τους ως αντίθετα ηλεκτρόδια, ερευνώνται εναλλακτικά υλικά για να χρησιμοποιηθούν σε ηλιακά κελιά. Είναι γνωστό ότι το ηλεκτροδίου PbS έχει υψηλή καταλυτική δραστηριότητα. Έτσι, οι Zion Tachan, Menny Shalom, Idan Hod, Sven Rhule, Shay Tirosh και Arie Zaban ερεύνησαν το PbS ως αντίθετο ηλεκτρόδιο και σύγκριναν τα αποτελέσματα με το Pt CE. Πιο συγκεκριμένα, έχουν αναπτύξει μία νέα και απλή παρασκευαστική μέθοδο που περιλαμβάνει το σχηματισμό του PbSO₄ ως μια ενδιάμεση κατάσταση. Το ηλεκτρόδιο PbS μελετήθηκε με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης υψηλής ευκρίνειας για τη μορφολογία του ηλεκτροδίου και με φασματοσκοπία εμπέδησης για τη λήψη

των τιμών R_{ct} των ζευγών PbS/πολυσουλφίδιο και Pt/πολυσουλφίδιο. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των J-V και σύγκριση της απόδοσης της ηλιακής κυψελίδας ευαισθητοποιημένης με CdSe QDs με μία κυψελίδα που χρησιμοποιεί την Pt ως αντίθετο ηλεκτρόδιο. Οι μετρήσεις IPCE δείχνουν μια βελτίωση στη συλλογή φορτίου όταν το CE είναι PbS αντί Pt. Πιο συγκεκριμένα, η αποτελεσματικότητα συλλογής φορτίων στη κυψελίδα με το PbS είναι γύρω στο 55% σε σύγκριση με το 20% του Pt CE. Η χρήση του PbS ως CE φαίνεται ότι βελτιώνει τη πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}) και τη τάση του ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}) και αυξάνει τον παράγοντα πλήρωσης σε τέτοιο βαθμό ώστε να επιτυγχάνεται μια τετραπλάσια αύξηση στην απόδοση στην τιμή του 3.0% [16].

Σε παρόμοια λογική, οι Lin et al κατασκεύασαν αντίθετο ηλεκτρόδιο PbS το οποίο, σε αντίθεση με τα τυπικά ηλεκτρόδια μετάλλων που χρησιμοποιούνται σε QDSSCs, απορροφά φως και παράγει φωτόρρευμα. Για να κατασκευάσουν το αντίθετο αυτό ηλεκτρόδιο χρησιμοποίησαν τη μέθοδο SILAR και βελτιστοποίησαν το πάχος του αποτιθέμενου μετάλλου. Το ηλεκτρόδιο PbS, όπως αποδείχθηκε από τη μέτρηση της εμπέδησης, υπερτερεί ως προς την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα σημειώνοντας τιμή $R_{ct} \approx 50 \Omega \text{cm}^2$, έναντι της Pt με $R_{ct} \approx 370 \Omega \text{cm}^2$. Λόγω του βελτιωμένου μηχανισμού λειτουργίας, η απόδοση της ηλιακής κυψελίδας που περιέχει το PbS CE αυξήθηκε σημαντικά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 22. Σε σύγκριση με το κελί με βάση την Pt, οι κυψελίδες που περιέχουν CuS και PbS αυξημένες τιμές J_{sc} και V_{oc} [15].



Σχήμα 22. Διαγράμματα J-V για ηλιακές κυψελίδες με αντίθετα ηλεκτρόδια PbS, CuS, και Pt.

3.1.1.2.2 Ηλεκτρόδια καθόδου Cu_2S

Όλες οι μελέτες μέχρι το 2013 έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι τα χαλκογενίδια μετάλλων όπως Cu_2S , PbS, CoS και CZTS (copper zinc tin sulfide) έχουν αναφερθεί ως αποτελεσματικά υλικά για χρήση ως αντίθετα ηλεκτρόδια εξαιτίας της υψηλής ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας τους στη οξείδωση του S_n^{2-} σε nS^{2-} .

Το πιο διαδεδομένο ηλεκτρόδιο καθόδου, το Cu_2S γίνεται με τη βύθιση ενός φύλλου ορειχάλκου, που προκατεργάστηκε με HCl για την απομάκρυνση Zn από το φύλλο, σε ένα διάλυμα πολυσουλφιδίου [21]. Ωστόσο, στην επιφάνεια του CE δεν υπάρχει στιβάδα παθητικοποίησης γεγονός που οδηγεί σε συνεχή αποδόμηση του CE με την παρουσία του ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίου. Αυτή η αποικοδόμηση

πραγματοποιείται με την αντίδραση του ηλεκτρολύτη και του χαλκού στον ορείχαλκο, η οποία προκαλεί τόσο χημική όσο και μηχανική αστάθεια.

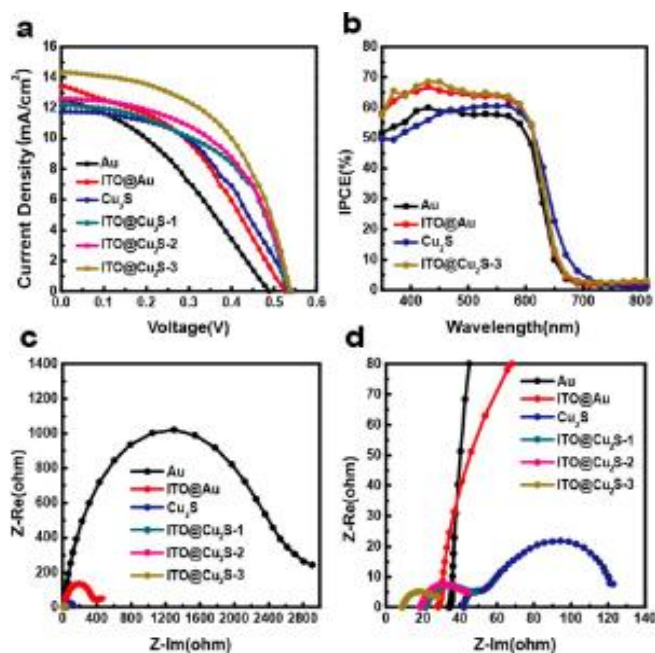
Οι Jiang et al [22], σχεδίασαν και κατασκεύασαν συστοιχίες σύνδεσης «τούνελ» διαμορφωμένα με πυρήνα νανοσυρμάτων (ITO) τύπου n και νανοκρυσταλικό κέλυφος Cu_2S τύπου p (ITO/ Cu_2S) ως CEs για QDSSCs. Ο πυρήνας ITO δίνει ένα τρισδιάστατο δίκτυο αγωγιμότητας. Ο πυρήνας ITO και το νανοκρυσταλικό κέλυφος Cu_2S σχημάτισαν αποδοτικές συνδέσεις «τούνελ» με μήκος μικρότερο από 100 nm. Παρατηρήθηκε ότι η R_h δεν εξαρτάται μόνο από την αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων του υποστρώματος αλλά σχετίζεται και με τη διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτροδίου μεταξύ των ITO και των καταλυτών. Οι υψηλής ποιότητας συνδέσεις «τούνελ» οδήγησαν σε σημαντική μείωση της R_h και διευκόλυναν τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ITO στο Cu_2S . Επιπλέον, η χημικά αδρανής φύση του ITO έκανε το CE σταθερό στον υγρό ηλεκτρολύτη χωρίς να υπάρχει σημαντικό πρόβλημα όπως π.χ. η διάλυση του χαλκού στο $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{S}$ CE. Συγκριτικά με τις επίπεδες δομές, η τρισδιάστατη δομή των νανοσυρματικών πλεγμάτων παρουσίαζε μεγαλύτερη επιφάνεια για την φόρτωση περισσότερων καταλυτών και εύκολη προσβασιμότητα του ηλεκτρολύτη, οδηγώντας στην αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας των CEs όπως παρατηρήθηκε από τη μειωμένη τιμή της R_{ct} . Ως αποτέλεσμα, η απόδοση των QDSSCs με τα ITO/ Cu_2S νανοσυρματικά CEs αυξήθηκε κατά 84.5 και 33.5% συγκριτικά με εκείνη των CEs με Au και Cu_2S αντίστοιχα. Για το σκοπό αυτό, οι Jiang et al έκαναν ένα συγκριτικό πείραμα για να προσδιορίσουν εάν τα CE s με νανοσυρματικά πλέγματα Cu_2S είναι στη πραγματικότητα μια βιώσιμη εναλλακτική επιλογή.

Πίνακας 4. Οι φωτοβολταϊκές παράμετροι των QDSSCs με διαφορετικά CEs

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

Αντίθετα ηλεκτρόδια ITO/ Cu_2S με τρία διαφορετικά μήκη χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των QDSSCs. Για σύγκριση, Au σε γυαλί FTO, νανοσύρματα Au σε γυαλί ITO και Cu_2S σε γυαλί FTO χρησιμοποιήθηκαν επίσης ως CEs για να κατασκευάσουν QDSSCs αναφοράς. Οι τιμές των V_{oc} και FF του κελιού με Cu_2S CE ήταν υψηλότερες από εκείνες των κελιών με Au ή ITO/Au εξαιτίας της υψηλότερης καταλυτικής δραστηριότητας των νανοκρυστάλλων Cu_2S . Είναι επίσης ενδιαφέρον ότι η πυκνότητα φωτορεύματος (J_{sc}) και ο FF των κελιών παρουσίασαν αυξημένες τιμές μετά την ενσωμάτωση των νανοκρυστάλλων Cu_2S στα νανοσύρματα του ITO. Η απόδοση του κελιού σχετίζεται με το μήκος του νανοσύρματος ITO και αυξάνεται

με την αύξηση του μήκους του. Το Σχήμα δείχνει τα φάσματα IPCE των QDSSCs. Η προφανής πτώση του IPCE στα 630nm περίπου αντιστοιχεί στην ακμή απορρόφησης των κβαντικών τελειών CdSe. Μια σύγκριση των φασμάτων IPCE αποκαλύπτει ότι πραγματοποιήθηκε 8% αύξηση μετά την εισαγωγή των νανοσυρματικών πλεγμάτων ITO που έχουν ως βάση το Au και για τα CEs με το Cu_2S , το οποίο συμφωνεί απόλυτα με την αύξηση στην J_{sc} . Με στόχο να κατανοηθεί πλήρως ο λόγος της βελτίωσης της απόδοσης του κελιού, τα πειράματα φασματοσκοπικής ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) πραγματοποιήθηκαν σε κάθε CE. Το Σχήμα 23c δείχνει τα φάσματα EIS και το Σχήμα 23d είναι μεγεθυμένη εικόνα του Σχήματος 23c στην περιοχή υψηλής συχνότητας. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4 μια πολύ μικρότερη R_{ct2} παρατηρήθηκε ($8.48 \Omega\text{cm}^2$ αντί για $437.58\Omega\text{cm}^2$) στο Cu_2S CE συγκριτικά με εκείνο του Au. Η R_{ct2} μειώθηκε περαιτέρω με την ενσωμάτωση του Cu_2S στα νανοσυρματικά πλέγματα του ITO. Η μικρότερη R_{ct2} των $2.64 \Omega\text{cm}^2$ λήφθηκε από το αντίθετο ηλεκτρόδιο ITO/ Cu_2S με νανόσυρμα μήκους 10 μm . Είναι φανερό ότι η R_h του ITO/ Cu_2S -1 CE ήταν περίπου δύο φορές μικρότερη από του Cu_2S CE (11.08Ω αντί για 21.71Ω) και μειώθηκε περαιτέρω με την η αύξηση του μήκους των νανοσυρμάτων του ITO (4.66Ω για ITO/ Cu_2S -3 CE). Οι τιμές των J_{sc} , FF και η αυξήθηκαν με τη μείωση της R_h .

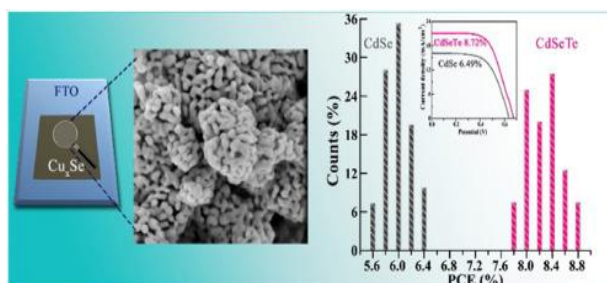


Σχήμα 23. (a) Καμπύλες φωτορεύματος-τάσης και (b) φάσματα IPCE των QDSSCs με διαφορετικά CEs.

Τα ITO/ Cu_2S -1,-2,-3 αντιπροσωπεύουν τα μήκη 2-3 μm , 5-6 μm και 8-10 μm αντιστοίχα. (c) Διαγράμματα Nyquist από τις μετρήσεις εμπέδησης διαφορετικών CEs. (d) Μεγεθυμένη εικόνα του c στη περιοχή μεγάλης συχνότητας.

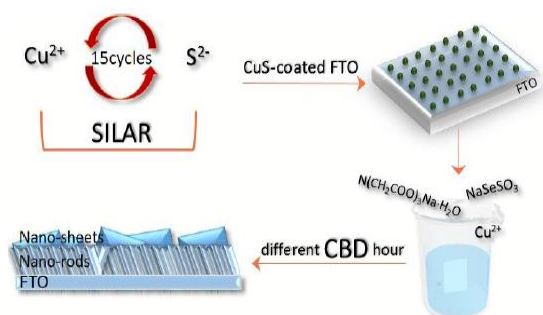
3.1.1.2.3 Αντίθετα ηλεκτρόδια χαλκογενιδίων

Η παρούσα υποκατηγορία υλικών άρχισε να πολύ πρόσφατα να αναπτύσσεται με τις πρώτες προσπάθειες να έχουν εντυπωσιακά αποτελέσματα. Οι Zhang et al παρασκεύασαν και βελτιστοποίησαν το ηλεκτρόδιο καθόδου $\text{Cu}_x\text{Se}/\text{FTO}$, τροποποιώντας την αναλογία Cu/Se , το πάχος του ηλεκτροδίου καθώς και τη θερμοκρασία απόπτωσης. Συμπέραναν ότι η αποδοτικότερη αναλογία είναι το 1.20 έως 1.38. Οι μεγαλύτερες αποδόσεις που πέτυχαν είναι 6.49% για κελιά με κβαντικές τελείες CdSe και 8.72% για ηλιακές κυψελίδες με κβαντικές τελείες CdSeTe . Οι τιμές αυτές αποδίδονται στη μεγάλη αγωγιμότητα, σταθερότητα και την υψηλή ηλεκτροχημική δραστηριότητα που προσδίδουν τα ηλεκτρόδια καθόδου, ιδιότητες που επαληθεύθηκαν και από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις EIS και Tafel [23].



Σχήμα 24. Εικόνα μικροσκοπίου SEM του Cu_xSe και διαγράμματα J-V των ηλιακών κελιών με αντίθετο ηλεκτρόδιο Cu_xSe .

Στην ίδια λογική οι Wang et al [24] κατασκεύασαν αντίθετο ηλεκτρόδιο $\text{Cu}_3\text{Se}_2/\text{FTO}$ αποτελούμενο από νανοράβδους ύψους 100nm και νανοφύλλα διαστάσεων 500nm με συνδυασμό μεθόδων SILAR και CBD. Βελτιστοποίησαν το ηλεκτρόδιο αυτό αλλάζοντας το χρόνο εναπόθεσης στο χημικό λουτρό. Ο βέλτιστος χρόνος παραμονής βρέθηκε ότι είναι 3 ώρες δίνοντας μια απόδοση της τάξης του 5%.



Σχήμα 25. Μέθοδος παρασκευής του αντίθετου ηλεκτροδίου Cu_3Se_2 .

Συνέκριναν τα αποτελέσματα τόσο της απόδοσης όσο και της σταθερότητας με το ευρέως χρησιμοποιούμενο ηλεκτρόδιο $\text{Cu}_2\text{S}/\text{μπρούτζου}$ και αποδείχτηκε ότι το

ηλεκτρόδιο $\text{Cu}_3\text{Se}_2/\text{FTO}$ υπερέρχει σε όλους τους τομείς εξαιτίας της καλύτερης καταλυτικής δραστηριότητας αλλά και μεταφοράς φορτίου που παρουσιάζει.

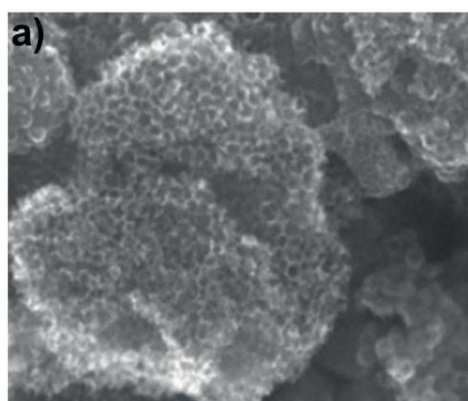
3.1.1.3 Αντίθετα ηλεκτρόδια με βάση τον άνθρακα

Εκτός από ευγενή μέταλλα και σουλφίδια μετάλλων μεταπτώσεως, ο άνθρακας είναι ένα από τα περισσότερο ερευνημένα υλικά ως αντίθετο ηλεκτρόδιο επειδή είναι χαμηλού κόστους, σε αφθονία στη φύση και με καλή αντοχή στη διάβρωση.

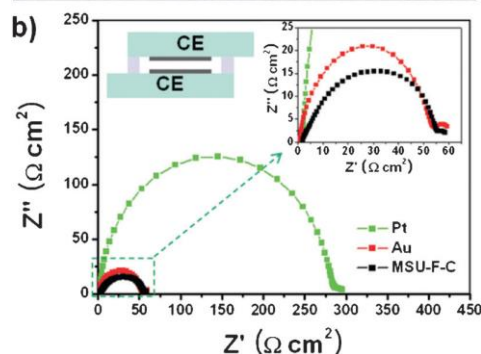
3.1.1.3.1 Αντίθετο ηλεκτρόδιο από αφρό μεσοδομημένων πόρων άνθρακα

Οι Seol et al [25] μελέτησαν ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο το οποίο δεν περιέχει ευγενές μέταλλο, αλλά αφρό μεσοδομημένων πόρων άνθρακα (MSU-F-C) έτσι ώστε να κατασκευάσουν QDSSC υψηλής απόδοσης τα οποία έχουν ως φωτοηλεκτρόδιο το $\text{CdSe}/\text{CdS}/\text{ZnO}$. Ο σκοπός της μελέτης τους ήταν να συγκρίνουν τα αντίθετα ηλεκτρόδια τα οποία περιέχουν ευγενές μέταλλο και αυτά που δεν περιέχουν ευγενές μέταλλο. Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκαν επίσης QDSSCs χρησιμοποιώντας Au και Pt. Η κυψελίδα με MSU-F-C CE είχε την υψηλότερη απόδοση της τάξης του 3.60%. Η αύξηση της απόδοσης οφείλεται στην αύξηση των J_{sc} και FF. Τα φάσματα IPCE για τις αντίστοιχες κυψελίδες δείχνουν ότι η χρήση του “συνευαισθητοποιητή” καθιστά δυνατή τη χρήση ολόκληρης της περιοχής του ορατού φάσματος μέχρι τα 750nm. Το μέγιστο IPCE (77% στα 570nm) παρατηρήθηκε στην κυψελίδα με MSU-F-C CE. Η υψηλές τιμές των J_{sc} , FF, και ρεύμα του κελιού στο σκοτάδι με MSU-FC CE αποκαλύπτουν ότι η οξείδωση του ζεύγους πολυσουλφιδίων γίνεται γρήγορα στο CE, σε σύγκριση με τα CE των Au και Pt. Για τη διερεύνηση των ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών των ηλεκτροδίων MSU-F-U, Au και Pt, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις EIS. Για την ανάλυση της υπάρχουσας αντίστασης στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/CE, έγινε λήψη φασμάτων EIS από λεπτή στρώση συμμετρικών κυψελίδων όπως φαίνεται στο σχήμα. Η πλατίνα παρουσίασε την υψηλότερη R_{ct} , όπως είναι αναμενόμενο από τη χαμηλή φωτοβολταϊκή απόδοση που έδωσε όταν χρησιμοποιήθηκε σε κελί.

Ο λόγος για την υψηλή τιμή R_{ct} της Pt είναι γνωστός. Ο πολυσουλφιδικός ηλεκτρολύτης περιέχει ενώσεις όπως S^{2-} ή θειόλη που δημιουργούν χημικές προσροφήσεις στην επιφάνεια της Pt, μειώνοντας έτσι την επιφανειακή δραστηριότητα και την αγωγιμότητα της. Το μεγεθυμένο σχήμα (ένθετο στο Σχήμα 26b) έδειξε ότι το MSU-F-C και ο Au είχαν παρόμοια R_{ct} η οποία είναι μικρότερη από εκείνη της Pt, δείχνοντας σαφέστατα ότι είχαν καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα στον πολυσουλφιδικό ηλεκτρολύτη. Ενώ ο άνθρακας έχει χαμηλότερη καταλυτική δραστηριότητα απ' ότι ο Au εξαιτίας της αργής εγγενούς κινητικής, η υπερβολικά μεγάλη επιφάνεια με τα τεράστιου μεγέθους μεσοπορώδη υλικά του ηλεκτροδίου MSU-F-C οδηγεί σε ένα αυξημένο ρυθμό οξείδωσης του S_x^{2-} καθώς επίσης και σε εύκολη διεύθυνση του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 26. a) Εικόνα SEM του MSU-F-C. b) Διαγράμματα Nyquist συμμετρικών κελιών των Pt, Au, και MSU-F-C CE.



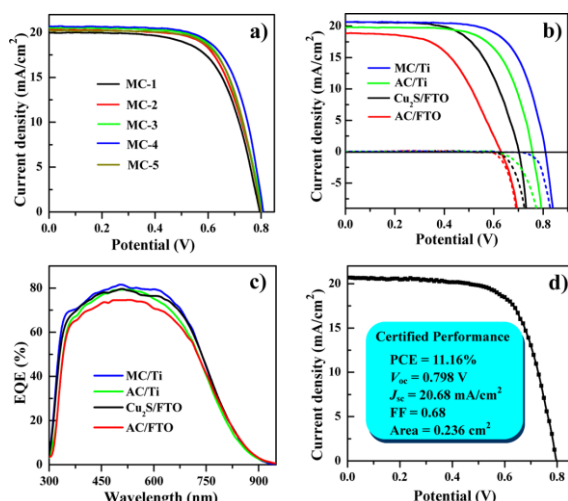
Η ανθεκτικότητα των κυψελίδων ελέγχθηκε με φασματοσκοπία εμπέδησης σε διάφορα CEs. Σε όλες τις περιπτώσεις, η R_{ct} μειώθηκε ελαφρά μετά από μία μέρα εξαιτίας της σταθεροποίησης της διεπιφάνειας CE/ηλεκτρολύτη. Ως αποτέλεσμα, οι τιμές των FF και J_{sc} αυξάνουν ελαφρά για τα MSU-F-C και Pt και παραμένουν σταθερές για το Au. Ωστόσο, μετά από 7 ημέρες γήρανσης στο σκοτάδι τα ηλεκτρόδια Pt και Au έδειξαν μεγαλύτερη τιμή της R_{ct} και έτσι παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές J_{sc} και FF απ' ότι οι μη-γηρασμένες κυψελίδες. Η απορρόφηση των χημικών ενώσεων του θείου στην επιφάνεια των ευγενών μετάλλων συνεχίζει κατά τη διάρκεια της γήρανσης στο σκοτάδι γεγονός το οποίο διαρκώς αυξάνει την R_{ct} . Επιπρόσθετα, χάρη στην πιο αργή απορρόφηση των ενώσεων του θείου από τον Au σε σχέση με την Pt, η φωτοβολταϊκή απόδοση της μη-γηρασμένης κυψελίδας ήταν καλύτερη αλλά η υποβάθμιση της απόδοσης μετά από 7 μέρες γήρανσης στο σκοτάδι ήταν μεγαλύτερη για το Au απ' ότι για την Pt. Για το ηλεκτρόδιο MSU-F-C, οι τιμές της R_{ct} μετά από 7 ημέρες αλλά και 11 ημέρες γήρανσης στο σκοτάδι ήταν ακόμη μικρότερες από εκείνες του μη-γηρασμένου, το οποίο σαφέστατα δείχνει ότι το MSU-F-C είναι πιο ανθεκτικό στον πολυσουλφιδικό ηλεκτρολύτη από τα άλλα αντίθετα ηλεκτρόδια. Παρόλα αυτά, τα χαρακτηριστικά J-V μετά από 7 και 11 ημέρες έδειξαν χαμηλότερη απόδοση από εκείνη του μη-γηρασμένου γεγονός που μπορεί να οφείλεται στη πιθανή υποβάθμιση των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας PE/ηλεκτρολύτη. Το πρόβλημα αυτό θα μπορούσε να βελτιωθεί τροποποιώντας την επιφάνεια του φωτοηλεκτροδίου με TiO_2 ή ZnS , τα οποία είναι αδρανή στον πολυσουλφιδικό ηλεκτρολύτη προκειμένου να αποφευχθεί η άμεση επαφή ανάμεσα στις QDs και τον ηλεκτρολύτη.

3.1.1.3.2 Αντίθετο ηλεκτρόδιο άνθρακα με πρόσμιξη αζώτου

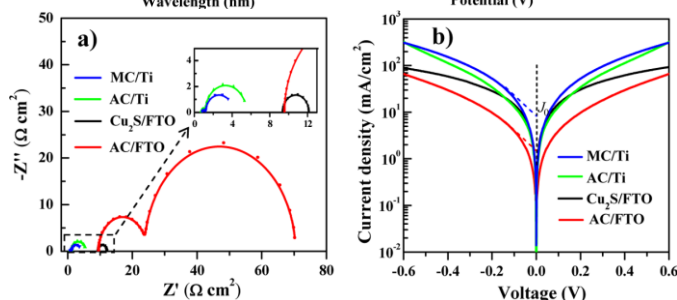
Οι Dong et al. [26] συνέθεσαν μέσω CVD κενά σφαιρίδια άνθρακα ενισχυμένα με άζωτο (N-HCNPs) και τα χρησιμοποίησαν σαν ηλεκτρόδια καθόδου σε ηλιακά κελιά ευαίσθητοποιημένα με κβαντικές τελείες. Για σύγκριση κατασκεύασαν ηλεκτρόδια πλατίνας, νανοσωλήνων άνθρακα καθώς και σκέτων σφαιριδίων άνθρακα. Για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των ηλεκτροδίων έγιναν μετρήσεις J-V, κυκλικής βολταμετρίας, Tafel και εμπέδησης. Το ηλεκτρόδιο N-HCNP επέδειξε τη μικρότερη τιμή R_{ct} από στις μετρήσεις του EIS, γεγονός που απέδειξε τη βελτιωμένη ηλεκτροκαταλυτική ικανότητά του. Συγκεκριμένα, σε σύγκριση με την Pt, η τιμή της R_{ct} για το N-HCNP CE μειώθηκε κατά 35 φορές (2 Wcm^2 για το N-HCNPs και 70 Wcm^2 για την Pt). Αυτό το αποτέλεσμα ήταν σε καλή συμφωνία με το διάγραμμα Tafel όπου τόσο το ανοδικό όσο και το καθοδικό διάγραμμα του N-HCNP είχαν τη μεγαλύτερη κλίση, που σημαίνει ότι η πυκνότητα ρεύματος είναι υψηλότερη. Από το τεστ σταθερότητας που έγινε με κυκλική βολταμετρία προέκυψε ότι με την αύξηση των κύκλων, η απόδοση της Pt μειώθηκε γρήγορα, ενώ το N-HCNP παρουσίασε εντυπωσιακά σταθερή απόδοση. Στα ηλιακά κελιά το N-HCNP παρουσίασε τη μεγαλύτερη απόδοση, η οποία οφείλεται στην αύξηση της πυκνότητας ρεύματος που προκύπτει από την αντίδραση οξειδωσης του ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια του αντίθετου ηλεκτροδίου.

3.1.1.3.3 Αντίθετο ηλεκτρόδιο μεσοπορώδους άνθρακα

Τη μεγαλύτερη απόδοση σε ηλιακά κελιά που χρησιμοποιούν άνθρακα ως ηλεκτρόδιο καθόδου (11.4%) την πέτυχαν οι Du et al το 2016 [27]. Χρησιμοποίησαν τη μέθοδο screen printing για να κατασκευάσουν ηλεκτρόδια άνθρακα πάνω σε γυαλί και σε φύλλα τιτανίου.



Σχήμα 27. (a) Διαγράμματα J-V των QDSCs που αντιστοιχούν σε MC/Ti CEs διαφορετικού πάχους. (b) Διαγράμματα J-V των καλύτερων QDSCs χρησιμοποιώντας διαφορετικά CEs σε φως 1 ήλιου και στο σκοτάδι (διακεκομμένες γραμμές). (c) EQE των QDSCs με διαφορετικά CEs. (d) Απόδοση των CdSeTe QDSCs με MC/Ti CE.



(a) Διαγράμματα Nyquist και (b) Διαγράμματα Tafel συμμετρικών κελιών με διαφορετικά CEs.

Μελετήθηκε η επίδραση του πάχους του ηλεκτροδίου του άνθρακα στην απόδοση των ηλιακών κελιών και στην συνέχεια έγινε σύγκριση με ηλεκτρόδια ενεργού άνθρακα σε γυαλί και σε τιτάνιο καθώς και με το ηλεκτρόδιο Cu_2S . Παρατήρησαν ότι με την αύξηση του πάχους του άνθρακα αυξάνεται η απόδοση του ηλιακού κελιού μέχρι τα 294 μm όπου είναι και το βέλτιστο πάχος. Περεταίρω αύξηση του πάχους οδηγεί σε μείωση της απόδοσης. Διαπιστώθηκε ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν παρόμοια τιμή J_{sc} ενώ τα κελιά με MC/Ti και $\text{Cu}_2\text{S} / \text{FTO}$ έχουν την καλύτερη J_{sc} . Οι παρόμοιες αυτές τιμές J_{sc} επαληθεύθηκαν περαιτέρω από τη μέτρηση εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE). Συμπεραίνεται ότι τόσο το υπόστρωμα όσο και ο καταλύτης έχουν σημαντική επίδραση στο FF και στη V_{oc} , αλλά μια μικρή επιρροή στο J_{sc} , καθώς και ότι η απόδοση των κελιών που χρησιμοποιούν πλέγμα τιτανίας είναι ανώτερη από αυτών με τα συμβατικά FTO. Από τα δεδομένα της EIS φαίνεται ότι τα ηλεκτρόδια άνθρακα με υπόστρωμα Ti (MC/ Ti και AC/ Ti) έχουν χαμηλή τιμή R_{ct} παρόμοια με εκείνη του $\text{Cu}_2\text{S}/\text{FTO}$ (2.82, 4.33 vs 2.76 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), και όλα αυτά παρουσιάζουν μία τάξη μεγέθους χαμηλότερη R_{ct} από το AC/FTO (46.67 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). Η παρατηρούμενη ελαφρώς υψηλότερη R_{ct} στο AC/Ti σε σχέση με το MC/Ti μπορεί να οφείλεται στις διαφορετικές δομές των υλικών του άνθρακα. Παρατηρήθηκε ότι η πυκνότητα ρεύματος (J_0) μεταβάλλεται με τη σειρά του: $\text{MC}/\text{Ti} \approx \text{Cu}_2\text{S}/\text{FTO} > \text{AC}/\text{Ti} > \text{AC}/\text{FTO}$, γεγονός το οποίο είναι σύμφωνο με τη διακύμανση της R_{ct} όπως λαμβάνεται στη μέτρηση της EIS, και συμφωνεί με τη διακύμανση των τιμών J_{sc} όπως παρατηρείται στις μετρήσεις J-V. Έτσι το ηλεκτρόδιο MC/Ti, με τη μεγάλη ειδική επιφάνεια, οδηγεί στην αποτελεσματική καταλυτική αναγωγή του πολυσουλφιδίου και στη γρήγορη κινητική μεταφοράς μάζας στον ηλεκτρολύτη και σε ένα αποδοτικό ηλιακό κελί της τάξης του 11%.

3.1.1.4 Ηλεκτρόδια καθόδου με πολυμερή

Τα αγώγιμα πολυμερή όπως το PEDOT, το πολυθειοφαίνιο (PT), η πολυπυρρόλη (PPy), και η πολυανιλίνη (PANI) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια καθόδου σε ηλιακά κελιά ευαίσθητοποιημένα με κβαντικές τελείες εξαιτίας της μεγάλης αγωγιμότητας των ηλεκτρονίων τους, η οποία οφείλεται στην παρουσία των δεσμών των sp^2 τροχιακών. Τα αγώγιμα πολυμερή είναι ελαστικά και έχουν το πλεονέκτημα του χαμηλού κόστους παρασκευής. Ωστόσο, η χρήση τους έχει απασχολήσει μικρό μέρος της ερευνητικής κοινότητας μέχρι τώρα [28-31].

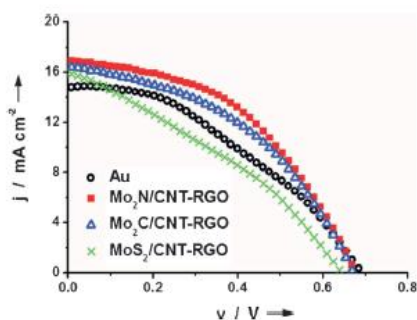
Οι Yeh et al. χρησιμοποίησαν PEDOT, PT, και PPy ως αντίθετα ηλεκτρόδια σε QDSSCs [31]. Ως φωτοάνοδος κατασκευάστηκε ένα μεσοπορώδες φιλμ TiO_2 ευαίσθητοποιημένο με CdS. Η ανώτερη ηλεκτροκαταλυτική απόδοση του PEDOT αποδείχθηκε με μετρήσεις EIS. Οι τιμές των R_{ct} , που αποτελούν κριτήριο για την απόδοση ενός CE, είναι περίπου 20, 380, και 1270 για PEDOT, PT, και PPy, αντίστοιχα. Οι διαφορετικές αυτές τιμές οφείλονται ενδεχομένως στα διαφορετικά μορφολογικά χαρακτηριστικά και στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των πολυμερών, ή ένα συνδυασμό των παραπάνω παραγόντων. Η μέγιστη απόδοση των ηλιακών κελιών με PEDOT έφτασε στο 1.33%.

3.1.1.5 Ηλεκτρόδια καθόδου ετεροδομών

Μέχρι στιγμής, έχουν παρουσιαστεί διάφοροι τύποι υλικών για ηλεκτρόδια καθόδου, συμπεριλαμβανομένων των ευγενών μετάλλων, των μεταλλικών ενώσεων, των παραγώγων του άνθρακα και των αγώγιμων πολυμερών. Είναι προφανές ότι τα υλικά αυτά έχουν τα δικά τους πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα, γεγονός που καθιστά δύσκολη την επιλογή για χρήση σε ηλιακά κελιά. Έτσι, ετεροδομές αποτελούμενες από δύο (ή περισσότερα) διαφορετικά είδη υλικών χρησιμοποιούνται ως νέα υλικά για ηλεκτρόδια καθόδου σε ηλιακά κελιά. Έχουν παρασκευαστεί λοιπόν, διάφοροι συνδυασμοί υλικών όπως $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Pt}$ [4], $\text{Cu}_2\text{S}/\text{RGO}$ [21], $\text{CoS}/\text{γραφένιο}$ [32], $\text{PbS}/\text{γραφένιο}$ [33], $\text{Au}/\text{οξειδίο γραφενίου}$ [34], $\text{CuInS}_2/\text{άνθρακας}$ [35], MoX/CNT [36], $\text{γραφένιο}/\text{CuS}/\text{PbS}$ [37] και $\text{Cu}_2\text{S}/\text{carbon}$ [38] και σε μια προσπάθεια να βρεθεί ο καλύτερος συνδυασμός των αντίστοιχων πλεονεκτημάτων των δύο διαφορετικών τύπων υλικών για χρήση σε ηλιακά κελιά.

3.1.1.5.1 Ηλεκτρόδια καθόδου $\text{MoX}/\text{CNT-RGO}$

Οι Seol et al. συνδύασαν με επιτυχία τα πλεονεκτήματα των ενώσεων του Mo και των παραγώγων του άνθρακα παρασκευάζοντας το σύνθετο υλικό $\text{MoX} / \text{CNT-RGO}$ για χρήση ως αντίθετο ηλεκτρόδιο σε ηλιακά κελιά [36]. Συνέθεσαν τρεις διαφορετικές ενώσεις του μολυβδενίου Mo_2N , Mo_2C , και MoS_2 τις οποίες απέθεσαν σε υπόστρωμα το οποίο αποτελείται από συνδυασμό CNT/RGO (νανοσωλήνες άνθρακα/ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου) γεγονός που του προσδίδει μεγάλη επιφάνεια. Τα διαγράμματα J-V που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 28 όπου γίνεται σύγκριση και με το ηλεκτρόδιο χρυσού.



Σχήμα 28. Διαγράμματα J-V με διαφορετικά αντίθετα ηλεκτρόδια.

Εκτός από το ηλεκτρόδιο $\text{MoS}_2/ \text{CNT-RGO}$ που παρουσίασε χαμηλότερη απόδοση από το Au, τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια είχαν υψηλές τιμές απόδοσης και ειδικά το $\text{Mo}_2\text{N}/ \text{CNT-RGO}$ είχε και υψηλές τιμές FF. Οι μετρήσεις της εμπέδησης έδειξαν ότι το Mo_2N εμφάνισε την μικρότερη τιμή R_{ct} , γεγονός που αποδεικνύει την ανώτερη ηλεκτροκαταλυτική επίδοσή του. Η μεγαλύτερη τιμή της πυκνότητας ρεύματος (J_0) του Mo_2N CE που λήφθηκε από το διάγραμμα πόλωσης Tafel επιβεβαίωσε τις υπόλοιπες αναλύσεις για το παραπάνω ηλεκτρόδιο. Τελικά, η χρήση του

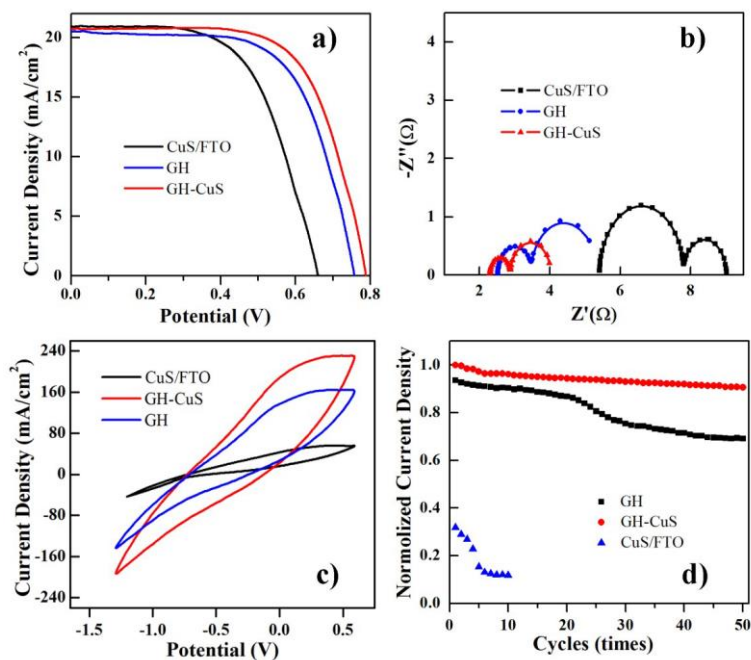
ηλεκτροδίου $\text{Mo}_2\text{N}/\text{CNT-RGO}$ οδήγησε σε απόδοση 5.4%, γεγονός που το καθιστά ένα από τα πιο υποσχόμενα ηλεκτρόδια καθόδου.

3.1.1.5.2 Ηλεκτρόδια καθόδου CZTSe/MWCNT

Οι Zeng et al. χρησιμοποίησαν CZTSe το οποίο συνδύασαν με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων έτσι ώστε να αποκτήσει διευρυμένη ενεργό περιοχή και ενισχυμένη αγωγιμότητα ηλεκτρονίων. Από το σχηματισμό της δομής CZTSe/MWCNT, τα πλεονεκτήματα και των δύο υλικών (CZTSe και CNTs) μπορούν να συνδυαστούν καθ να δημιουργήσουν ένα υλικό κατάλληλο για χρήση σε ηλιακά κελιά [18]. Παρασκευάστηκαν διάφορα μείγματα CZTSe/MWCNT αλλάζοντας την αναλογία των δυο υλικών. Από τα διαγράμματα J-V συμπεραίνεται ότι η βελτιστοποιημένη αναλογία ανάμειξης των CZTSe και MWCNTs είναι η 0.1. Από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις της εμπέδησης παρατηρήθηκε ότι τις χαμηλότερες τιμές των Z_w και R_{ct} και επομένως υψηλότερη καταλυτική δράση, παρουσίασε η αναλογία 0.1 η οποία εμφάνισε και τις μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος και FF.

3.1.1.5.3 Αντίθετο ηλεκτρόδιο βασισμένο σε γραφένιο με μορφή υδρογέλης

Το 2017 οι Zhang et al. συνδύασαν γραφένιο σε μορφή υδρογέλης (GH) με CuS τα οποία απέθεσαν με συμπίεση σε πλέγμα τιτανίου με σκοπό την κατασκευή αντίθετου ηλεκτροδίου για ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες. Για σύγκριση, παρασκευάσαν και ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο CuS/FTO και ως ευαισθητοποιητή κβαντικές τελείες CdSeTe . Το ηλεκτρόδιο αναφοράς CuS/FTO



εμφάνισε απόδοση 8.28% ενώ το ηλεκτρόδιο GH 9.85% παρουσίασε δηλαδή αύξηση κατά 19.0%. Στη βελτίωση αυτή συνέβαλε κατά κύριο λόγο η αύξηση της V_{oc} από 0.658 σε 0.756V με αύξηση 14.9% και του FF από 60.52 σε 63.91% με αύξηση 5.6%.

Σχήμα 29. Διαγράμματα (a) J-V, (b) EIS, (c) CV για τη σύγκριση των διαφορετικών αντίθετων ηλεκτροδίων σε CdSeTe QDSC, και (d) μελέτη της σταθερότητας της πυκνότητας ρεύματος για διάφορους κύκλους κυκλικής βολταμετρίας.

Όταν στην GH ενσωματώθηκαν νανοσωματίδια CuS, το ηλεκτρόδιο που παρασκευάστηκε παρουσίασε τη μεγαλύτερη απόδοση 10.71% και η μέση του με 4.0%, 3.3% και 8.7% αύξηση σε Voc, FF και PCE αντίστοιχα. Από τις μετρήσεις της εμπέδησης φαίνεται ότι τα GH και GH-CuS παρουσίασαν τις μικρότερες τιμές Rs (2.83 και 2.29Ω) γεγονός που δείχνει τη μεγαλύτερη αγωγιμότητα του τιτανίου σε σχέση με το γυαλί. Όσον αφορά στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου μεταξύ του καταλύτη και του ηλεκτρολύτη τα ηλεκτρόδια GH και GH-CuS παρουσίασαν μεγαλύτερη καταλυτική δραστηριότητα από το CuS. Η πυκνότητα ρεύματος κατά τη σειρά GH-CuS > GH > CuS/FTO που παρατηρήθηκε από τα διαγράμματα CV τονίζει περαιτέρω την ανώτερη καταλυτική δραστηριότητα των ηλεκτροδίων GH και GH-CuS. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά καθώς και η σταθερότητας που προσδίδουν στο ηλιακό κελί τα ηλεκτρόδια αυτά δείχνουν ότι τα υλικά αυτά μπορούν να ερευνηθούν και να αξιοποιηθούν περαιτέρω στον τομέα των φωτοβολταϊκών [39].

Βιβλιογραφία

- [1] B. Munkhbayar, S. Hwang, J. Kim, K. Bae, M. Ji, H. Chung, H. Jeong, Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells with various MWCNT counter electrode structures produced by different coating methods, *Electrochimica Acta*, 80, 100, (2012).
- [2] S. Gimenez, I. Mora-Sero, L. Macor, N. Guijarro, T. Lana-Villarreal, R. Gomez, L.J. Diguna, Q. Shen, T. Toyoda, J. Bisquert, Improving the performance of colloidal quantum-dot-sensitized solar cells, *Nanotechnology*, 20, 295204, (2009).
- [3] Y.-L. Lee, Y.-S. Lo, Highly Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell Based on Co-Sensitization of CdS/CdSe, *Adv. Funct. Mater.*, 19, 604, (2009).
- [4] C.J. Raj, K. Prabakar, A.D. Savariraj, H.-J. Kim, Surface reinforced platinum counter electrode for quantum dots sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, 103, 231, (2013).
- [5] M.S. Faber, K. Park, M. Caban-Acevedo, P.K. Santra, S. Jin, Earth-Abundant Cobalt Pyrite (CoS₂) Thin Film on Glass as a Robust, High-Performance Counter Electrode for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 1843, (2013).
- [6] Y. Shengyuan, A.S. Nair, Z. Peining, S. Ramakrishna, Electrospun TiO₂ nanostructures sensitized by CdS in conjunction with CoS counter electrodes: Quantum dot-sensitized solar cells all prepared by successive ionic layer adsorption and reaction, *Mater. Lett.*, 76, 43, (2012).
- [7] Z. Yu, J. Du, S. Guo, J. Zhang, Y. Matsumoto, CoS thin films prepared with modified chemical bath deposition, *Thin Solid Films*, 415, 173, (2002).
- [8] Z. Yang, C.-Y. Chen, C.-W. Liu, H.-T. Chang, Electrocatalytic sulfur electrodes for CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, 46, 5485, (2010).

- [9] G. Hodes, J. Manassen, D. Cahen, Photo-electrochemical energy conversion: electrocatalytic sulphur electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 7, 181, (1977).
- [10] Y.G. Tu, J.H. Wu, Z. Lan, Y.B. Lin, Q. Liu, B. C. Lin, G.Z. Liu, Bifacial illuminated PbS quantum dot-sensitized solar cells with translucent CuS counter electrodes, *J. Mater. Sci.Mater. Electron.*, 25, 3016, (2014).
- [11] Z. Yang, C.-Y. Chen, C.-W. Liu, C.-L. Li, H.-T. Chang, Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Featuring CuS/CoS Electrodes Provide 4.1% Efficiency, *Adv. Energy Mater.*, 1, 259, (2011).
- [12] K. Meng, P. K. Surolia, O. Byrne, K.R. Thampi, Efficient CdS quantum dot sensitized solar cells made using novel Cu₂S counter electrode, *J. Power Sources*, 248, 218, (2014).
- [13] Q. Shen, A. Yamada, S. Tamura, T. Toyoda, CdSe quantum dot-sensitized solar cell employing TiO₂ nanotube working-electrode and CuS counter-electrode, *Appl. Phys. Lett.*, 97,123107, (2010).
- [14] Y.-Y. Yang, Q.-X. Zhang, T.-Z. Wang, L.-F. Zhu, X.-M. Huang, Y.-D. Zhang, X. Hu, D.-M. Li, Y.-H. Luo, Q.-B. Meng, Novel tandem structure employing mesh-structured Cu₂S counter electrode for enhanced performance of quantum dot-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, 88, 44, (2013).
- [15] C.-Y. Lin, C.-Y. Teng, T.-L. Li, Y.-L. Lee, H. Teng, Photoactive p-type PbS as a counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 1,1155, (2013).
- [16] Z. Tachan, M. Shalom, I. Hod, S. Ruehle, S. Tirosh, A. Zaban, PbS as a Highly Catalytic Counter Electrode for Polysulfide-Based Quantum Dot Solar Cells, *J. Phys.Chem. C*, 115, 6162, (2011).
- [17] J.B. Zhang, F.Y. Zhao, G.S. Tang, Y. Lin, Influence of highly efficient PbS counter electrode on photovoltaic performance of CdSe quantum dots-sensitized solar cells, *J. Solid State Electrochem.*, 17, 2909, (2013).
- [18] X. Zeng, D. Xiong, W. Zhang, L. Ming, Z. Xu, Z. Huang, M. Wang, W. Chen, Y.-B. Cheng, Spray deposition of water-soluble multiwall carbon nanotube and Cu₂ZnSnSe₄ nanoparticle composites as highly efficient counter electrodes in a quantum dot-sensitized solar cell system, *Nanoscale*, 5, 6992, (2013).
- [19] X. Zeng, W. Zhang, Y. Xie, D. Xiong, W. Chen, X. Xu, M. Wang, Y.-B. Cheng, Low-cost porous Cu₂ZnSnSe₄ film remarkably superior to noble Pt as counter electrode in quantum dot-sensitized solar cell system, *J. Power Sources*, 226, 359, (2013).
- [20] Y. Zhang, C. Shi, X. Dai, F. Liu, X. Fang, J. Zhu, Pyrolysis preparation of Cu₂ZnSnSe₄ thin film and its application to counter electrode in quantum dot-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, 118, 41, (2014).
- [21] J.G. Radich, R. Dwyer, P.V. Kamat, Cu₂S Reduced Graphene Oxide Composite for High-Efficiency Quantum Dot Solar Cells. Overcoming the Redox Limitations of S₂⁻/S_n²⁻ at the Counter Electrode, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 2453, (2011).
- [22] Y. Jiang, X. Zhang, Q.-Q. Ge, B.-B. Yu, Y.-G. Zou, W.-J. Jiang, W.-G. Song, L.-J. Wan, J. Song, ITO@Cu₂S Tunnel Junction Nanowire Arrays as Efficient Counter Electrode for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells, *Nano Lett.*, 14, 1, 365, (2014).
- [23] H. Zhang, C. Wang, W. Peng, C. Yang, X. Zhong Quantum dot sensitized solar cells with efficiency up to 8.7% based on heavily copper-deficient copper selenide counter electrode, *Nano Energy*, 23, 60, (2016).
- [24] S. Wang, T. Shen, H. Bai, B. Lia, J. Tian, Cu₃Se₂ nanostructure as counter electrode for high efficiency quantum dot-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. C*, 4, 8020, 2016.

- [25] M. Seol, E. Ramasamy, J. Lee, K. Yong, Highly Efficient and Durable Quantum Dot Sensitized ZnO Nanowire Solar Cell Using Noble-Metal-Free Counter Electrode, *J. Phys. Chem. C*, 115, 22018, (2011).
- [26] J. Dong, S. Jia, J. Chen, B. Li, J. Zheng, J. Zhao, Z. Wang, Z. Zhu, Nitrogen-doped hollow carbon nanoparticles as efficient counter electrodes in quantum dot sensitized solar cells, *J. Mater. Chem.*, 22, 9745, (2012).
- [27] Z. Du, Z. Pan, F. Fabregat-Santiago, K. Zhao, D. Long, H. Zhang, Y. Zhao, X. Zhong, J.-S. Yu, J. Bisquert, Carbon Counter-Electrode-Based Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells with Certified Efficiency Exceeding 11%, *J. Phys. Chem. Lett.*, 7, 3103, (2016).
- [28] S.A. Al Mohsin, J. Armstrong, J.B. Cui, CdS nanocrystal-sensitized solar cells with polyaniline as counter electrode, *J. Renewable Sustainable Energy*, 4, 043108, (2012).
- [29] L. Chen, C.X. Guo, Q. Zhang, Y. Lei, J. Xie, S. Ee, G. Guai, Q. Song, C. M. Li, Graphene Quantum-Dot-Doped Polypyrrole Counter Electrode for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells, *Appl. Mater. Interfaces*, 5, 2047, (2013).
- [30] T. Shu, Z.-L. Ku, TiO₂-poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite counter electrode to improve the performance of CdS quantum-dot-sensitized solar cell with polysulfide electrolyte, *J. Alloys Compd.*, 586, 257, (2014).
- [31] M.-H. Yeh, C.-P. Lee, C.-Y. Chou, L.-Y. Lin, H.-Y. Wei, C.-W. Chu, R. Vittal, K.-C. Ho, Conducting polymer-based counter electrode for a quantum-dot-sensitized solar cell (QDSSC) with a polysulfide electrolyte, *Electrochim. Acta*, 57, 277, (2011).
- [32] H. Hu, J. Ding, J. Qian, Y. Li, L. Bai, N. Yuan, Layered CoS/graphene nanocomposite as high catalytic counter electrodes for quantum dot-sensitized solar cells, *Mater. Lett.*, 114, 7, (2014).
- [33] P. Parand, M. Samadpour, A. Esfandiar, A.I. Zad, Graphene/PbS as a Novel Counter Electrode for Quantum Dot Sensitized Solar Cells, *ACS Photonics*, 1,323, (2014).
- [34] G. Zhu, L. Pan, H. Sun, X. Liu, T. Lv, T. Lu, J. Yang, Z. Sun, Electrophoretic Deposition of a Reduced Graphene-Au Nanoparticle Composite Film as Counter Electrode for CdS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, *ChemPhys-Chem*, 13, 769, (2012).
- [35] X. Zhang, X. Huang, Y. Yang, S. Wang, Y. Gong, Y. Luo, D. Li, Q. Meng, Investigation on New CuInS₂/Carbon Composite Counter Electrodes for CdS/CdSe Cosensitized Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 5954, 2013.
- [36] M. Seol, D. H. Youn, J. Y. Kim, J.-W. Jang, M. Choi, J. S. Lee, K. Yong, Mo-Compound/CNT-Graphene Composites as Efficient Catalytic Electrodes for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, 4, 1300775, (2014).
- [37] M. Samadpour, S. Arabzade, Graphene/CuS/PbS nanocomposite as an effective counter electrode for quantum dot sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 369, (2017).
- [38] D.-M. Li, L.-Y. Cheng, Y.-D. Zhang, Q.-X. Zhang, X.-M. Huang, Y.-H. Luo, Q.-B. Meng, Development of Cu₂S/carbon composite electrode for CdS/CdSe quantum dot sensitized solar cell modules, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 120, 454, (2014).
- [39] H. Zhang, C. Yang, Z. Du, D. Pan, X. Zhong, Graphene hydrogel-based counter electrode for high efficiency quantum dot-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 5, 1614, (2017).

Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 4: Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Ηλεκτροδίων

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μέθοδοι παρασκευής φωτοηλεκτροδίων υπό τη μορφή λεπτών υμενίων εναποτιθέμενων κυρίως σε γυάλινα αγώγιμα υποστρώματα (Fluorine doped Tin Oxide - FTO). Τα φωτοηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούνταν από TiO_2 και σύνθετους ημιαγωγούς CdS/CdSe , $\text{CdS}/\text{CdSe}/\text{ZnS}$, $\text{CdS-ZnS}/\text{CdSe}/\text{ZnS}$ σε διάφορες περιεκτικότητες. Επίσης, περιγράφονται οι μέθοδοι παρασκευής του ηλεκτρολύτη καθώς και των αντίθετων ηλεκτροδίων Cu_2S , CuS , CoS , GO , Cu-GO και Co-GO που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

4.1 Προετοιμασία του γυάλινου αγώγιμου υποστρώματος

Η διαδικασία προετοιμασίας των FTO περιλαμβάνει πλύσεις σε λουτρό υπερήχων με διαλύματα ακετόνης, αιθανόλης και υπερκάρου νερού διαδοχικά και στη συνέχεια στεγνώμα για απομάκρυνση της υγρασίας.

4.2 Μέθοδοι Παρασκευής Υμενίων TiO_2

Οι μέθοδοι παρασκευής του TiO_2 που επιλέχθηκαν στην παρούσα εργασία είναι η μέθοδος sol-gel (μέθοδος μετατροπής κolloειδούς διαλύματος σε πήκτωμα) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η χρήση της εμπορικής Evonic P25 με τη μορφή πάστας, καθώς και χρήση των εμπορικών παστών 18NRT και WER 4.0 της εταιρίας Dyesol.

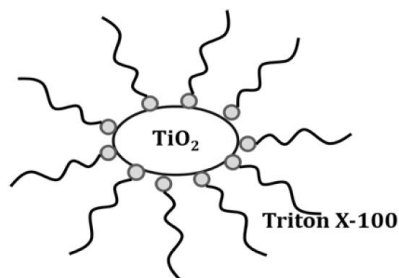
4.2.1 Μέθοδος μετατροπής κolloειδούς διαλύματος σε πήκτωμα (Sol-gel, TiO_2 (s-g))

Με τη μέθοδο sol-gel, παρασκευάζονται λεπτά μεσοπορώδη υμένα από θερμοδυναμικά σταθερά διαλύματα. Η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται χωρίς πολύπλοκες χημικές διεργασίες, σε συνθήκες περιβάλλοντος και με σχετικά χαμηλό κόστος χημικών αντιδραστηρίων. Ως πρόδρομη ένωση αυτής της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε ένα αλκοξείδιο του τιτανίου, το ισοπροποξείδιο του τιτανίου ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$). Η μέθοδος στηρίζεται στον ανόργανο πολυμερισμό, με το ισοπροποξείδιο του τιτανίου ως πρόδρομη ένωση, το οποίο είναι ιδιαίτερα δραστικό στην προσβολή του νερού και οδηγεί σε μεγάλους ρυθμούς ταχύτητας πολυμερισμού, που οδηγεί στο σχηματισμό σωματιδίων TiO_2 μεγάλου μεγέθους με ανομοιογενή δομή και πηκτώματα κακής ποιότητας. Για τη σύνθεση ομογενών διαλυμάτων και υμένα καλής ποιότητας απαιτείται ο έλεγχος και ο περιορισμός της καταβύθισης TiOH και συνεπώς ο έλεγχος της υδρόλυσης του αλκοξειδίου.

Για τον έλεγχο της υδρόλυσης, στην παρούσα εργασία, αντί νερού χρησιμοποιήθηκε το οξικό οξύ (CH_3COOH , AcOH) [1-3]. Η δράση του οξικού οξέος είναι αφενός καταλυτική και αφετέρου αυτή ενός πυρηνόφιλου αντιδραστηρίου. Η αντίστοιχη

αντίδραση είναι: $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4 + \text{AcOH} \rightarrow \text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3\text{OAc} + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ και γίνεται με την προσθήκη και ενός επιφανειοδραστικού μορίου, του Triton X-100.

Στη σύνθεση του TiO_2 με τη sol-gel μέθοδο, το Triton X-100 δρα ως μοριακό εκμαγείο και έτσι περιορίζεται η ανάπτυξη των σωματιδίων προς όφελος της σύνθεσης νανοδομημένων σωματιδίων τιτανίας. Αυτό οφείλεται στη μοριακή αυτοοργάνωση που συμβαίνει στα τασιενεργά μόρια μέσα σε υγρή φάση. Η αυτοοργάνωση προκαλείται από την επιδίωξη ισορροπίας και μείωσης της επιφανειακής τάσης σε ένα διάλυμα.

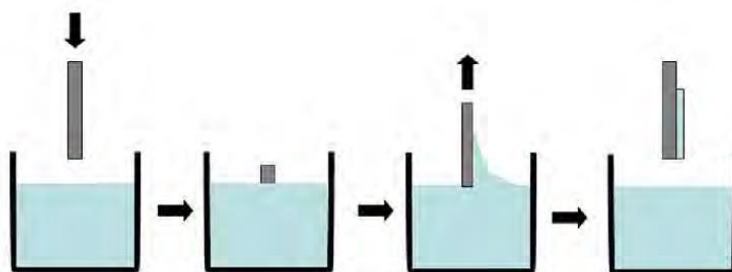


Σχήμα 30. Οργάνωση των τασιενεργών μορίων Triton X-100 γύρω από σχηματιζόμενα μόρια TiO_2 , μέσα σε διάλυμα.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή υμενίων με την sol-gel μέθοδο είναι η εξής:

7 gr του μορίου Triton X-100 διαλύονται μέσα σε 38ml άνυδρης αιθανόλης ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, EtOH) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό συνεχή ανάδευση, μέχρι το τασιενεργό μόριο να διαλυθεί πλήρως. Στη συνέχεια προστίθενται στο διάλυμα 6.8 ml οξικού οξέος (AcOH) και 3.6ml ισοπροποξειδίου του τιτανίου ($\text{Ti}(\text{OPr})_4$). Το διάλυμα παραμένει υπό συνεχή ανάδευση σε κλειστό δοχείο χωρίς να έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα για 30min.

Η εναπόθεση των υμενίων που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel πάνω στο FTO γίνεται με τη μέθοδο πολλαπλών εμβαπτίσεων (Dip Coating), όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 31.



Σχήμα 31. Διαδικασία εναπόθεσης υμενίου σε FTO

Η μη αγώγιμη πλευρά του FTO κατά τη διάρκεια του εμβαπτισμού καλύπτεται με τη χρήση κολλητικής ταινίας, ώστε το υμένιο να επιστρωθεί μόνο στην αγώγιμη πλευρά του υποστρώματος.

Μετά από κάθε εμβαπτισμό το υμένιο παραμένει για λίγο στον αέρα μέχρι να εξατμιστεί ο διαλύτης και στη συνέχεια θερμαίνεται σε εργαστηριακό φούρνο σε θερμοκρασία 550°C με ρυθμό 20°C/min, παραμένοντας στη θερμοκρασία αυτή για 10min. Η διαδικασία της ανόπτησης είναι απαραίτητη για να καεί το οργανικό περιεχόμενο από το γυαλί και να παραμείνει το TiO₂, το οποίο σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας προσκολλάται στο υπόστρωμα, με δεσμούς -Ti-O-M-O-Ti-, όπου Μ είναι το μέταλλο του υποστρώματος.

4.2.2 Παρασκευή υμενίων TiO₂ με εμπορική Evonic P25

Ο εμπορικός τύπος TiO₂, Evonic P25, βρίσκεται σε μορφή σκόνης και αποτελείται από μείγμα ανατάση/ρουτηλίου σε αναλογία 3:1. Η διαδικασία εναπόθεσης κόνεων σε στερεό υπόστρωμα μπορεί να πραγματοποιηθεί με διασπορά της σκόνης σε οργανικό διαλύτη προς σχηματισμό κολλοειδούς αιωρήματος και στη συνέχεια εξάτμιση του χρησιμοποιούμενου διαλύτη.

Κατά την πειραματική διαδικασία παρασκευής TiO₂ με εμπορικά διαθέσιμη σκόνη, η σύνθεση της πάστας του διοξειδίου του τιτανίου έγινε ως εξής: Μέσα σε ένα μικρό γουδί αναμειγνύονται 3gr σκόνης P25 με 0.5 ml CH₃COOH (AcOH) και 1.5 ml H₂O. Η χρήση του νερού και του οξικού οξέος είναι απαραίτητη, καθώς χωρίς αυτά, τα υμένια είναι ασταθή ενώ μετά την ανόπτηση αποκολλώνται εύκολα από το υπόστρωμα. Ο λόγος είναι πως το νερό παρέχει OH- που είναι απαραίτητα για τη δημιουργία ισχυρών δεσμών μεταξύ των ατόμων των μετάλλων (Ti και Sn), ενώ το οξύ αποτρέπει την συσσωμάτωση του TiO₂. Έπειτα, προστίθεται στο μείγμα σταδιακά CH₃CH₂OH (EtOH), αρχικά 1ml x 10 φορές και έπειτα 1.25 ml x 6 φορές, συνολικά δηλαδή 17.5 ml διαλύτη. Πριν την προσθήκη της εκάστοτε ποσότητας γίνεται σχολαστικό τρίψιμο-πολτοποίηση του μείγματος, ώστε να μην υπάρχουν μεγάλα συσσωματώματα τιτανίας με το πέρας της διαδικασίας. Αφού ολοκληρωθεί το τρίψιμο, προστίθεται μια μεγάλη ποσότητα EtOH, 50 ml, και το μείγμα μεταφέρεται σε μια σφαιρική φιάλη. Το μείγμα αναδεύεται για 10 min και έπειτα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων, όπου πραγματοποιούνται 30 εμβαπτισμοί των 2 sec έκαστος. Στη συνέχεια προστίθενται 10 gr 2-(4-Methyl-1-cyclohex-3-enyl) propan-2-ol (Terpineol) και επαναλαμβάνεται η ανάδευση και η εμβάπτιση σε λουτρό υπερήχων. Τέλος προστίθεται ποσότητα Ethyl Cellulose (5% w/w) διαλυμένης σε EtOH (10% w/v) και επαναλαμβάνονται η ανάδευση και οι υπέρηχοι. Το διάλυμα είναι έτοιμο για συμπύκνωση σε συσκευή Rotary Evaporator. Η θερμοκρασία της συσκευής ρυθμίζεται στους 35°C και η συμπύκνωση διαρκεί 15 min, ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό ιξώδες. Η εναπόθεση της πάστας P-25 έγινε με τη τεχνική του doctor blading, χρησιμοποιώντας λωρίδες μιας κολλητικής ταινίας ως οδηγούς. Οι λωρίδες αυτές καθορίζουν τόσο το πάχος του υμενίου όσο και την περιοχή, η οποία, μένοντας τελικά ακάλυπτη, θα επιστρωθεί με το υλικό. Η επιστροφή γίνεται με τη βοήθεια μιας

γυάλινης ράβδου, ασκώντας ελαφρά πίεση. Ακολουθεί ανόπτηση στους 550°C για 10min, με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 20°C/ min [4,5].



Εικόνα 4. Γυαλί FTO στο οποίο έχει εναποτεθεί TiO₂ Evonic P25.

4.2.3 Παρασκευή υμενίων TiO₂ DSL 18NR-T

Τα NRT υμένια κατασκευάστηκαν σε διαφανές αγωγίμο γυάλινο υπόστρωμα το οποίο είχε καθαριστεί λεπτομερώς και από μια ευρέως χρησιμοποιούμενη πάστα της εταιρίας Dyesol (TiO₂ paste DSL 18NR-T). Η πάστα εναποτέθηκε στο υπόστρωμα με την τεχνική «doctor blade». Τα φιλμ προθερμάνθηκαν στους 120°C για 30 λεπτά και έπειτα ψήθηκαν στους 325°C για 5 λεπτά, στους 375°C για 5 λεπτά, 450°C για 15 λεπτά και τέλος στους 525°C για 30 λεπτά [6].

4.2.4 Παρασκευή τροποποιημένων υμενίων TiO₂ DSL 18NR-T (modified)

Τα τροποποιημένα υμένια 18NRT παρασκευάστηκαν με την ανάμειξη 60% w της πάστας 18NR-T, Dyesol με μείγμα ethyl cellulose και terpineol (1:9 w/w) και εναποτέθηκε στο υπόστρωμα με την τεχνική «doctor blade». Τα φιλμ θερμάνθηκαν στους 125°C για 6 λεπτά.

4.2.5 Παρασκευή υμενίων με στοιβάδα σκέδασης TiO₂

Τα υμένια με στοιβάδα σκέδασης παρασκευάστηκαν με τη χρήση της εμπορικής πάστας WER 4.0 της εταιρίας Dyesol και εναποτέθηκαν με την τεχνική «doctor blade». Τα φιλμ ψήθηκαν στους 450°C για 30 λεπτά.

4.2.6 Υμένια με πολλαπλές στρώσεις TiO₂

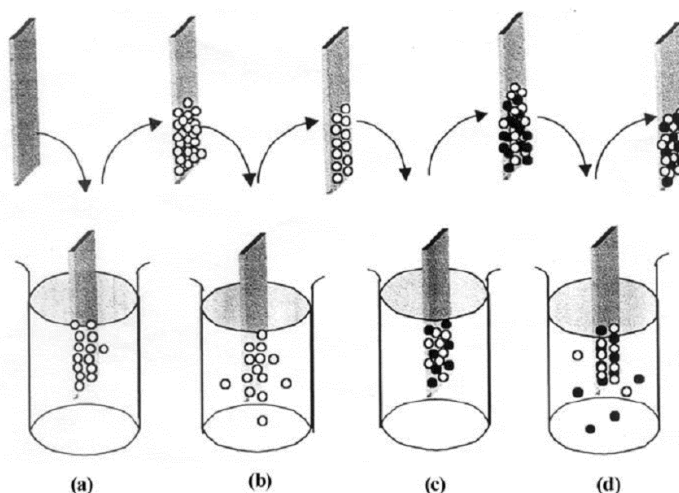
Στην παρούσα εργασία έχουν χρησιμοποιηθεί και υμένια τα οποία αποτελούνται από πολλαπλά στρώματα ναοκρυσταλλικής τιτανίας. Η διαδικασία παρασκευής τους έχει ως εξής:

Αρχικά πάνω στο FTO επιστρώνεται με εμβαπτισμό ένα συμπαγές στρώμα TiO₂ το TiO₂ (s-g) που περιγράφηκε προηγουμένως, (compact layer, CL), το οποίο αποτρέπει την επανασύνδεση των φορέων φορτίου στη διεπιφάνεια FTO-ναοκρυσταλλικής τιτανίας. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [7,8], η παρουσία ενός στρώματος παρεμπόδισης, ενισχύει σημαντικά την παραγωγή ρεύματος στα φωτοβολταϊκά κελιά. Στην κορυφή του CL, εναποτίθεται η ναοκρυσταλλική τιτανία σε δύο στάδια.

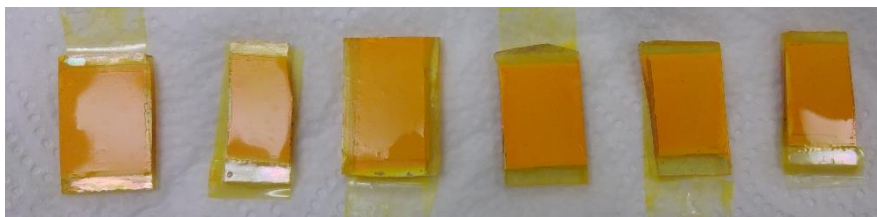
1ο: Εναποτίθεται η μεσοπορώδης τιτανία (μεσοπορώδης στοιβάδα - ML) η οποία αποτελείται από μια στρώση DSL 18NR-T modified που ακολουθείται από μια στρώση DSL 18NR-T και στη συνέχεια από 2 έως 4 στρώσεις Evonics P25. **2ο:** Εναποτίθεται στοιβάδα σκέδασης TiO_2 (scattering layer-SL), έτσι ώστε να βελτιωθούν τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του ηλιακού κελιού. Η στοιβάδα αυτή αποτελείται από 1 με 2 στρώσεις.

4.3 Προσρόφηση των θειούχων μετάλλων CdS και ZnS με τη μέθοδο SILAR

Για την προσρόφηση των QDs πάνω στο υπόστρωμα της τιτανίας ακολουθήθηκε η μέθοδος διαδοχικής προσρόφησης και αντίδρασης ιόντων SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction). Τα θειούχα αυτά μέταλλα προσροφήθηκαν σε συνδυασμό και σε αναλογία 10:1 ($\text{CdS} : \text{ZnS}$). Παρασκευάστηκαν δύο υδατικά διαλύματα. Το πρώτο περιείχε $0.75\text{M Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $0.25\text{M Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και το δεύτερο $0.1\text{M Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή αναλογία. Στα διαλύματα αυτά εμβαπίστηκε διαδοχικά το υμένιο TiO_2 . Σε κάθε εμβαπτιση το υμένιο παρέμεινε στο διάλυμα για 3 λεπτά και πριν εμβαπτιστεί στο άλλο διάλυμα ξεπλένεται με υπερκθαρο νερό προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν ιόντα που δεν έχουν προσροφηθεί. Ένας κύκλος SILAR έχει ολοκληρωθεί με μια εμβαπτιση σε κάθε διάλυμα. Το υμένιο TiO_2 αρχικά εμβαπίστηκε στο διάλυμα $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / 0.25\text{M Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ώστε να προσροφηθούν στην επιφάνειά του ιόντα καδμίου (Cd^{2+}) και στη συνέχεια εμβαπίστηκε στο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, προκαλώντας έτσι την αντίδραση με τα ιόντα του θείου (S^{2-}), οδηγώντας στον τελικό σχηματισμό θειούχου καδμίου. Οι εμβαπτισμοί επαναλήφθηκαν 10 φορές (10 κύκλοι SILAR) και το υμένιο απέκτησε τελικά ένα έντονο κίτρινο χρώμα. Τέλος, τα ηλεκτρόδια τοποθετήθηκαν για 30 λεπτά σε φούρνο στους 100°C [9,10].



Σχήμα 32. Διαδικασία SILAR, διαδοχικής προσρόφησης και αντίδρασης ιόντων



Εικόνα 5. Υμένια TiO_2 στα οποία έχουν πραγματοποιηθεί 10 κύκλοι SILAR CdS-ZnS

4.4 Διαδικασία προσρόφησης του θειούχου καδμίου (CdS) μέσω της διαδικασίας SILAR

Αρχικά το υμένιο TiO_2 βυθίστηκε σε υδατικό διάλυμα NH_4F συγκέντρωσης 1M για 3 λεπτά [11]. Στη συνέχεια, για την εναπόθεση των κβαντικών τελειών CdS χρησιμοποιήθηκαν 4 διαφορετικά ποτήρια ζέσεως και επαναλήφθηκαν 9 κύκλοι SILAR με τα παρακάτω βήματα(1→2→3→4):

1. Εμβάπτιση σε διάλυμα $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.05M σε αιθανόλη (1 λεπτό).
2. Εμβάπτιση σε καθαρή αιθανόλη για ξέπλυμα άλατος $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (1 λεπτό).
3. Εμβάπτιση σε διάλυμα Na_2S 0.05M σε μεθανόλη (1 λεπτό).
4. Εμβάπτιση σε καθαρή μεθανόλη για ξέπλυμα άλατος Na_2S (1 λεπτό).

Μεταξύ των βημάτων 2->3 και 4->1, τα υμένια ξηραίνονται στον αέρα για 1 λεπτό.

Μετά την ολοκλήρωση των 9 κύκλων το υμένιο τιτανίας αποκτά κίτρινο χρώμα το οποίο οφείλεται στην επιτυχημένη προσρόφηση των CdS QDs .



Εικόνα 6. Υμένια TiO_2 στα οποία έχουν πραγματοποιηθεί 9 κύκλοι SILAR CdS

4.5 Προσρόφηση του σεληνιούχου καδμίου (CdSe) μέσω της διαδικασίας SILAR

Το CdSe προσροφάται στα ηλεκτρόδια μετά την προσρόφηση του CdS ή/και του ZnS. Αρχικά παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα NaSeSO₃ ως εξής: Αναμειγνύονται 1.6g Se με Na₂SO₃ 1M σε 40ml νερό και NaOH 1M σε 10ml νερό και αφήνονται να αντιδράσουν για μια (1) ώρα. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση και το προϊόν αναμειγνύεται με CH₃COONa 1M σε 40ml νερό. Το τελικό προϊόν είναι το NaSeSO₃.

Για την εναπόθεση των κβαντικών τελειών CdSe προετοιμάζονται 4 διαφορετικά ποτήρια ζέσεως και επαναλαμβάνονται τα παρακάτω βήματα(1→2→3→4):

1. Εμβάπτιση σε διάλυμα Cd(CH₃COO)₂ 0.5M σε νερό (2 λεπτά).
2. Εμβάπτιση σε διάλυμα CH₃COONa 1M σε νερό (1 λεπτό).
3. Εμβάπτιση σε διάλυμα NaSeSO₃ σε νερό (4 λεπτά).
4. Εμβάπτιση σε διάλυμα CH₃COONa 1M σε νερό (1 λεπτό).

Με τον τρόπο αυτό, πραγματοποιήθηκαν σε υμένα τιτανίας 1-10 κύκλοι SILAR [12].

4.6 Προσρόφηση του σελινιούχου καδμίου (CdSe) μέσω της μεθόδου Chemical Bath Deposition-CBD

Η μέθοδος CBD για το CdSe εφαρμόστηκε αφού είχε ήδη γίνει προσρόφηση του CdS ή/και του ZnS πάνω στα ηλεκτρόδια. Για τη διαδικασία αυτή παρασκευάστηκαν τρία διαφορετικά υδατικά διαλύματα. Το πρώτο (Α) περιείχε 0.08 M Se και 0.02 M Na₂SO₃. Το διάλυμα τέθηκε υπό ανάδευση και θέρμανση (80°C) για 15h με τη διαδικασία της επαναροής. Έτσι, σχηματίζεται η ένωση Na₂SeSO₃ η οποία αποτελεί την πρόδρομη ένωση για τη σταδιακή απελευθέρωση των ιόντων Se⁻². Το δεύτερο διάλυμα (B) περιείχε 0.08 M CdSO₄·3/8 H₂O και το τρίτο (Γ) από 0.12 M Nitrilotriacetic acid trisodium salt. Ίσοι όγκοι των τριών διαλυμάτων αναμειχθηκαν ως εξής: Το B αναμειχθηκε με το Γ και αναδεύτηκε για λίγα λεπτά προκειμένου να συντεθεί η πρόδρομη ένωση για την απελευθέρωση των ιόντων Cd⁺². Η παρουσία του άλατος εκτός των άλλων αποσκοπεί στον έλεγχο της ταχύτητας απελευθέρωσης των ιόντων και του σχηματισμού του CdSe. Έπειτα, στο νέο διάλυμα που δημιουργήθηκε, προστέθηκε το A. Το τελικό διάλυμα είναι και αυτό που χρησιμοποιήθηκε για τη διαδικασία της CBD. Η τελική συγκέντρωση των ιόντων Se⁻² και Cd⁺² στο διάλυμα είναι 0.08/3 M. Σκοπός της μεθόδου είναι η σταδιακή απελευθέρωση των ιόντων από τις πρόδρομες ενώσεις και η προσρόφηση και ένωσή τους πάνω στο, βυθισμένο μέσα στο διάλυμα, υπόστρωμα. Τα ηλεκτρόδια βυθισμένα στο διάλυμα τοποθετήθηκαν σε ψυγείο στους 5°C για διάφορα χρονικά διαστήματα από 5 ώρες έως και 8 ημέρες. Πριν τη χρήση τους τα ηλεκτρόδια τοποθετήθηκαν για 30 λεπτά σε φούρνο στους 100°C [13,14].



Εικόνα 7. Διαδικασία CBD σε διάφορες χρονικές στιγμές κατά την οποία παρατηρείται σταδιακή αλλαγή του χρώματος των ηλεκτροδίων. Υμένια TiO_2 στα οποία έχουν πραγματοποιηθεί 10 κύκλοι SILAR CdS-ZnS και CBD με CdSe.

4.7 Σχηματισμός του στρώματος ZnS

Έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία ενός στρώματος ZnS πάνω από όλα τα άλλα υλικά έχει θετικά αποτελέσματα στην απόδοση των κυψελίδων, καθώς τις προστατεύει από κάθε είδους διάβρωση και συμβάλλει στην βελτιστοποίηση της λειτουργίας τους [13, 15-17]. Για το λόγο αυτό, μετά την προσρόφηση του CdSe έγινε προσρόφηση του ZnS με τη μέθοδο SILAR.

Συγκεκριμένα παρασκευάζονται τα παρακάτω διαλύματα:

- υδατικό διάλυμα $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.1M
- υδατικό διάλυμα Na_2S 0.1M

Για την εναπόθεση του ZnS χρησιμοποιούνται 4 διαφορετικά ποτήρια ζέσεως και επαναλαμβάνονται τα παρακάτω βήματα(1→2→3→4):

1. Εμβάπτιση σε διάλυμα $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.1M σε νερό (1 λεπτό).
2. Εμβάπτιση σε νερό (1 λεπτό).
3. Εμβάπτιση σε διάλυμα Na_2S 0.1M σε νερό (1 λεπτό).
4. Εμβάπτιση σε νερό (1 λεπτό).

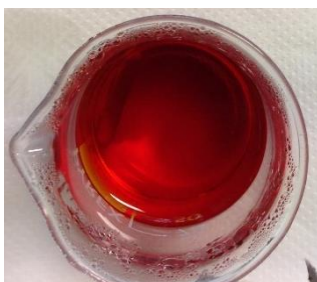
Με την παραπάνω μέθοδο πραγματοποιήθηκαν 2-4 κύκλοι SILAR για το ZnS.



Εικόνα 8. Υμένια TiO_2 στα οποία έχουν πραγματοποιηθεί 10 κύκλοι SILAR με CdS-ZnS , στη συνέχεια CBD με CdSe και τέλος 2 κύκλοι SILAR με ZnS .

4.8 Σύνθεση του ηλεκτρολύτη

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία περιείχε το οξειδοαναγωγικό ζεύγος της μορφής $\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$. Το ζεύγος αυτό δημιουργείται αν αναμιχθεί το S με Na_2S . Για το σκοπό αυτό έγιναν δοκιμές με υδατικούς ηλεκτρολύτες που περιείχαν S και Na_2S σε διαφορετικές συγκεντρώσεις προκειμένου να προσδιοριστεί ο βέλτιστος συνδυασμός. Στο οξειδοαναγωγικό αυτό ζεύγος προστέθηκε επίσης μια μικρή ποσότητα KCl (0.2M) προκειμένου να αυξηθεί η αγωγιμότητα του διαλύματος.



Εικόνα 9. Υδατικός ηλεκτρολύτης που περιέχει 2M S , 2M Na_2S και 0.2M KCl .

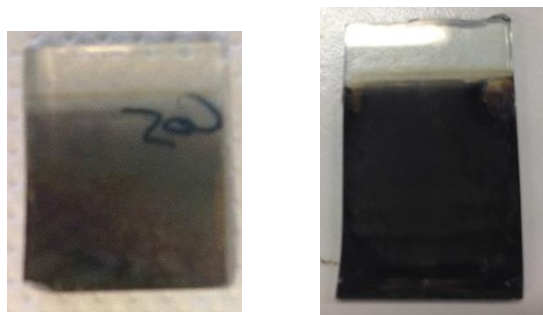
4.9 Κατασκευή των ηλεκτροδίων καθόδου

4.9.1 Κατασκευή ηλεκτροδίων CuS , CoS και CuS-CoS σε γυάλινο υπόστρωμα

Αρχικά, τα ηλεκτρόδια CuS και CoS παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής εναπόθεσης. Το λουτρό εναπόθεσης ήταν ένα αλκαλικό ($\text{pH}=10$) υδατικό διάλυμα (80 ml) το οποίο περιείχε ένυδρα χλωριούχα άλατα του χαλκού και του κοβαλτίου ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) σε διάφορες συγκεντρώσεις (από 50 έως 150mM) και θειουρία ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) σε συγκέντρωση 150mM. Η εναπόθεση έλαβε χώρα σε θερμοκρασία δωματίου σε μια διάταξη τριών ηλεκτροδίων. Το γυάλινο

υπόστρωμα ήταν ένα αγώγιμο γυαλί FTO με επιφάνεια 4cm^2 , το οποίο είχε καθαριστεί με τον τρόπο που αναφέρεται στην παράγραφο 4.1. Ως ηλεκτρόδιο καθόδου χρησιμοποιήθηκε ένα φύλλο πλατίνας και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς το ηλεκτρόδιο $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ 3M. Η ηλεκτροεναπόθεση πραγματοποιήθηκε, εφαρμόζοντας τάση $-0.8\text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$ για 30 λεπτά. Εναπόθεση του CoS πάνω στο αγώγιμο γυαλί παρατηρήθηκε όταν η συγκέντρωση του λουτρού σε άλας κοβαλτίου ήταν 50mM και ήταν της τάξης του $0.043\text{ mg}/\text{cm}^2$, η οποία εμφανίζει βέλτιστη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα. Έτσι, οι αρχικές συγκεντρώσεις των αλάτων του χαλκού και του κοβαλτίου στο διάλυμα ήταν 50mM , αλλά για να διερευνηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης των αλάτων στο τελικό προϊόν οι συγκεντρώσεις έφτασαν μέχρι τα 150mM .

Το ηλεκτρόδιο CuS-CoS κατασκευάστηκε με την παραπάνω διαδικασία, αλλά στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα προστέθηκαν τα άλατα και των δυο μετάλλων σε διάφορες αναλογίες.



Εικόνα 10. Ηλεκτρόδια CoS και CoS-CuS σε γυάλινο υπόστρωμα FTO.

4.9.2 Κατασκευή ηλεκτροδίων Cu_2S σε υπόστρωμα φύλλου ορείχαλκου

Για την παρασκευή των ηλεκτροδίων αυτών, το φύλλο ορείχαλκου υπέστη χημική προσβολή, δηλαδή βυθίστηκε σε διάλυμα 37% HCl στους 80°C για 10 λεπτά. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε έκπλυση με νερό και στέγνωμα στον αέρα. Τέλος το χαραγμένο με οξύ φύλλο ορείχαλκου βυθίστηκε σε υδατικό διάλυμα που περιείχε 2M S και $2\text{M Na}_2\text{S}$, έτσι ώστε να σχηματιστεί ο Cu_2S .



Εικόνα 11. Ηλεκτρόδιο Cu_2S σε υπόστρωμα ορείχαλκου.

4.9.3 Ηλεκτροδίου καθόδου που αποτελείται από νανοϋβριδικά υλικά

4.9.3.1 Σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου (GO)

Αρχικά έγινε η παραγωγή του οξειδίου του γραφενίου από καθαρή σκόνη γραφίτη σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers [18]. Αρχικά, 1g γραφίτη προστέθηκε σε διάλυμα το οποίο αποτελούνταν από 40mL πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4 , 98%) και 0.75g νιτρικού νατρίου (NaNO_3) υπό έντονη ανάδευση για μία ώρα σε λουτρό πάγου. Κατά την ανάδευση αυτή προστέθηκαν σε δόσεις, ακόμα 5g υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4) και το διάλυμα διατηρήθηκε στο λουτρό για άλλες 2 ώρες σε θερμοκρασία κάτω από 10°C , με σκοπό τη ψύξη του διαλύματος λόγω της εξώθερμης αντίδρασης που πραγματοποιούνταν εξαιτίας των ισχυρών οξειδωτικών H_2SO_4 και KMnO_4 . Το διάλυμα αυτό απέκτησε ένα πράσινο-καφέ χρώμα και μετά την ανάδευση παρέμεινε σε ηρεμία για 5 μέρες, ώστε να διασφαλιστεί η πλήρης οξείδωση του γραφίτη.

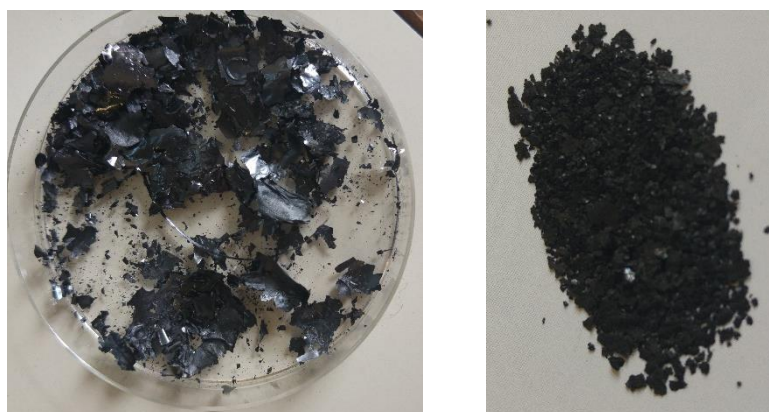


Εικόνα 12. Αντίδραση οξείδωσης του γραφίτη με ισχυρά οξειδωτικά μέσα.

Μετά την ολοκλήρωση της οξείδωσης, στο διάλυμα, το οποίο είχε πλέον αποκτήσει καφέ χρώμα, προστέθηκαν 140mL υδατικού διαλύματος θειικού οξέος (H_2SO_4 , 5%), ώστε να αποσυντεθούν τα άλατα που είχαν σχηματισθεί, με τη μορφή ιζήματος, από τη διαδικασία της οξείδωσης. Το διάλυμα μετά θερμάνθηκε στους 98°C για 1 ώρα υπό ανάδευση με αποτέλεσμα να λάβει ένα σκούρο γκρι-μαύρο χρώμα. Έπειτα, η θέρμανση διακόπηκε και όταν η θερμοκρασία του διαλύματος έπεσε κάτω από τους 60°C , προστέθηκε σε αυτό διάλυμα 4mL υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2 , 30%) υπό ανάδευση για άλλες 2 ώρες. Το μείγμα άρχισε σταδιακά να λαμβάνει ένα ανοιχτό κιτρινωπό χρώμα, το οποίο είναι αντιπροσωπευτικό του υψηλού βαθμού οξείδωσης που έχει υποστεί ο γραφίτης.

Τυχόν υπολείμματα KMnO_4 και άλλα παράγωγα, όπως Mn_2O_7 , απομακρύνθηκαν με την παρακάτω διαδικασία: Αρχικά το μείγμα φυγοκεντρήθηκε για 10 λεπτά σε 4000 rpm, ώστε να απομακρυνθεί το αρχικό διαλυτικό μέσο, μετά εκπλύθηκε με 1200mL

υδατικού διαλύματος 3% H_2SO_4 με 0.5% H_2O_2 και στη συνέχεια βυθίστηκε σε λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά, ώστε να αποφλοιωθεί το οξείδιο του γραφίτη και να σχηματιστούν φύλλα οξειδίου του γραφενίου. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε 7 φορές μέχρις ότου το υπερκείμενο υγρό να είναι καθαρό και το ίζημα να μην περιέχει λευκό άλας. Για να εξαλειφθούν οποιαδήποτε μεταλλικά ιόντα, το τελικό μείγμα καθαρίστηκε με 300mL υδατικού διαλύματος 3% HCl για 2-3 φορές με ανάμειξη και φυγοκέντρηση και μετά με αποσταγμένο νερό μέχρι το pH του να φτάσει την τιμή 7. Τέλος, το μείγμα πλύθηκε με ακετόνη και ξηράνθηκε σε φούρνο υπό κενό στους 60°C για 12 ώρες. Μετά την ξήρανση, το γραφένιο ελήφθη υπό τη μορφή φλοιού και ακολούθησε λειοτριβήση, ζύγιση και συλλογή του προϊόντος.



Εικόνα 13. Τελικό προϊόν οξειδίου του γραφενίου πριν και μετά τη λειοτριβήση.

4.9.3.2 Παραγωγή Νανοϋβριδικών υλικών

Τα νανοϋβριδικά υλικά κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής αυτό-συναρμολόγησης (self-assembly) των νανοσωματιδίων πάνω στα νανοφύλλα του GO [19]. Αρχικά, το οξείδιο του γραφενίου (GO) ενεργοποιήθηκε με την προσθήκη CTAB (cetyl trimethylammonium bromide), που είναι ένας κατιονικός πολυηλεκτρολύτης ο οποίος δρα κυρίως σαν τασιενεργό, και με την προσθήκη του ανιονικού πολυηλεκτρολύτη PSS (poly sodium 4-styrenesulfonate). Συγκεκριμένα, 30mg οξειδίου του γραφενίου διασκορπίστηκαν ομοιογενώς σε 40mL υδατικού διαλύματος CTAB 1% κ.β. με τη χρήση υπερήχων για 30 λεπτά και ακολούθησε φυγοκέντρηση με ταχύτητα 4000rpm. Στη συνέχεια το οξείδιο του γραφενίου διαλύθηκε σε 40mL υδατικού διαλύματος PSS 1%, αναδεύτηκε για 30 λεπτά και έπειτα έγινε χρήση υπερήχων για 30 λεπτά επίσης. Κατόπιν, το διάλυμα αφέθηκε για 12 ώρες. Η περίσσεια του PSS απορρίφθηκε με φυγοκέντρηση και στη συνέχεια, το οξείδιο του γραφενίου διαλύθηκε με χρήση υπερήχων σε 40mL διαλύματος αιθυλενογλυκόλης (EG) για 30 λεπτά. Οι υπερήχοι συμβάλλουν σημαντικά στην αποφλοιώση του GO.

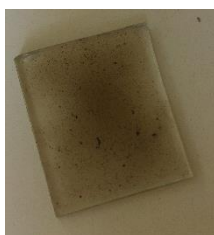
Η παρασκευή των νανοϋβριδικών υλικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο solvothermal με μέσο την πολυόλη [19,20]. Για τη δημιουργία 7 διαφορετικών νανοϋβριδικών υλικών παραλήφθηκαν οι εξής ποσότητες:

1. 0.064g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1M) και
2. 0.032g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.05M),
3. 0.044g $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1M) και
4. 0.022g $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.05M),
5. μείγμα 0.064 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 0.088g $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.2M),
6. μείγμα 0.032 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 0.044g $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1M) και
7. μείγμα 0.016g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 0.022g $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.05M)

Κάθε μία από τις παραπάνω ποσότητες διαλύθηκε σε 40mL διαλύματος EG/ενεργοποιημένου (GO) και στο διάλυμα σχηματίστηκε ένα σταθερό εναιώρημα με τη χρήση. Στο σημείο αυτό, προστέθηκαν 3.6g NaAc (οξικού νατρίου) και 1.0g PEG (poly-ethylene glycol) υπό συνεχή ανάδευση για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, το εναιώρημα τοποθετήθηκε σε Teflon (χωρητικότητας 200mL), σφραγίστηκε σε αυτόκλειστο από ανοξείδωτο χάλυβα, θερμάνθηκε στους 200°C για 12 ώρες και ακολούθησε ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, μετά από διήθηση λήφθηκε ένα μαύρο ίζημα, το οποίο ξεπλύθηκε με αιθανόλη και ξηράθηκε σε φούρνο υπό κενό στους 60°C για 12 ώρες.

4.9.3.3 Κατασκευή ηλεκτροδίου καθόδου που αποτελείται από νανοϋβριδικά υλικά

Τα νανοϋβριδικά υλικά που βρίσκονταν σε μορφή σκόνης αναμείχθηκαν με διάλυμα 10% w/w PVDF σε 1-μέθυλο 2-πυρολιδινόνη και τοποθετήθηκαν σε αγώγιμο γυαλί FTO με την τεχνική doctor blade. Ακολούθησε ξήρανση υπό κενό στους 120°C για 12 ώρες [21].



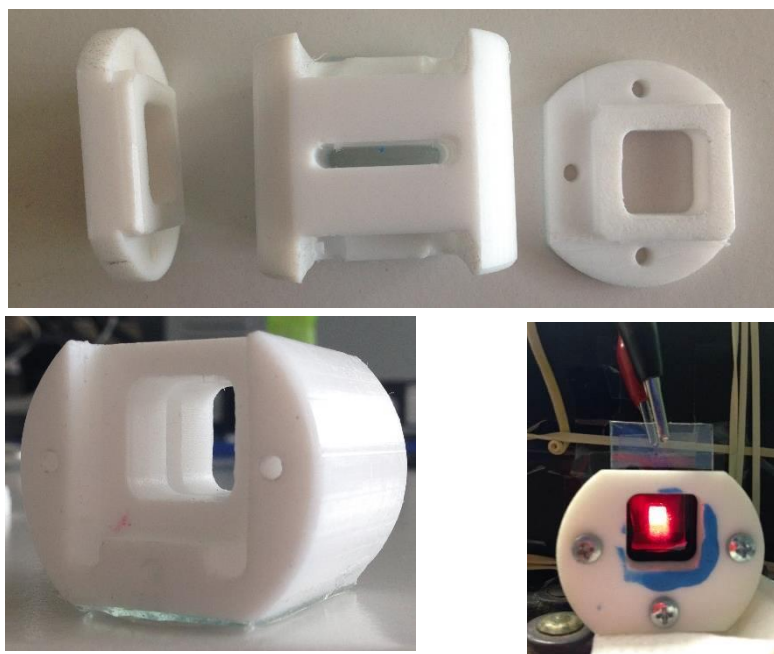
Εικόνα 14. Ηλεκτρόδιο καθόδου με νανοϋβριδικά υλικά σε γυάλινο υπόστρωμα FTO .

4.10 Κατασκευή ηλιακών κυψελίδων

Οι ηλιακές κυψελίδες παρασκευάστηκαν με 2 διαφορετικούς τρόπους. Στην πρώτη περίπτωση, η άνοδος και η κάθοδος συναρμολογήθηκαν σε μορφή σάντουιτς. Η απόσταση μεταξύ τους ήταν 1mm και ο ενδιάμεσος χώρος καλύφθηκε με ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίων. Στη δεύτερη περίπτωση, η συναρμολόγηση έγινε πάλι σε μορφή σάντουιτς, όμως αυτή τη φορά η άνοδος και η κάθοδος προσαρμόζονται σε μια κατασκευή από Teflon και απέχουν μεταξύ τους 2cm. Η τροποποίηση αυτή έγινε γιατί έρευνες έχουν δείξει ότι με την αύξηση της απόστασης μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων αυξάνεται η αποτελεσματική διεπαφή ηλεκτροκαταλύτη/ηλεκτρολύτη. Ο χώρος ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια καλύφθηκε με ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίων.



Εικόνα 15. Ηλιακή κυψελίδα σε μορφή σάντουιτς. Η απόσταση μεταξύ ανόδου και καθόδου είναι 1mm .



Εικόνα 16. Ηλιακή κυψελίδα κατασκευασμένη από Teflon. Στην πάνω και στην κάτω αριστερά φωτογραφία φαίνονται τα κομμάτια από τα οποία αποτελείται και στην κάτω δεξιά η κυψελίδα σε λειτουργία.

Βιβλιογραφία

- [1] P.A. Venz, J.T. Klopogge, R.L. Frost, Chemically modified titania hydrolysates: physical properties, *Langmuir*, 16, 4962, (2000).
- [2] E. Scolan, C. Sanchez, Synthesis and characterization of surface-protected nanocrystalline titania particles, *Chem. Mater.*, 10, 3217, (1998).
- [3] D.D. Dunuwila, C.D. Gagliardi, K.A. Berglund, Application of controlled hydrolysis of titanium(IV) isopropoxide to produce sol-gel-derived thin films, *Chem. Mater.*, 6, 1556, (1994).
- [4] M. Antoniadou, P. Bouras, N. Strataki, P. Lianos, Hydrogen and electricity generation by photoelectrochemical decomposition of ethanol over nanocrystalline titania, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 5045, (2008).
- [5] S. Ito, P. Chen, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Pechy, M. Grätzel, Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitized solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 15, 603, (2007).
- [6] D. Perganti, M. Giannouri, A.G. Kontos, P. Falaras, Cost-efficient platinum-free DSCs using colloidal graphite counter electrodes combined with D35 organic dye and cobalt (II/III) redox couple, *Electrochimica Acta*, 232, 517, (2017).
- [7] B. Peng, G. Jungmann, C. Jager, D. Haarer, H.W. Schmidt, M. Thelakkat, Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells Using Donor-Antenna Dyes Capable of Multistep Charge-Transfer Cascades, *Coord. Chem. Rev.*, 248, 1479, (2004).
- [8] M. Antoniadou, E. Stathatos, N. Boukos, A. Stefopoulos, J. Kallitsis, F.C. Krebs, P. Lianos, Study of hybrid solar cells made of multilayer nanocrystalline titania and poly(3-octylthiophene) or poly-(3-(2-methylhex-2-yl) oxycarbonyldithiophene), *Nanotechnology*, 20, 495201, (2009).
- [9] N. Balis, V. Dracopoulos, E. Stathatos, N. Boukos, P. Lianos, A Solid-State Hybrid Solar Cell Made of nc-TiO₂, CdS Quantum Dots, and P3HT with 2-Amino-1-methylbenzimidazole as an Interface Modifier, *J.Phys.Chem. C*, 115, 10911, (2011).
- [10] H.M. Pathan, C.D. Lokhande, Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Bull.Mater.Sci.*, 27, 85, (2004).
- [11] H.J. Lee, P. Chen, S.-J. Moon, F. Sauvage, K. Sivula, T. Bessho, D.R. Gamelin, P. Comte, S.M. Zakeeruddin, S.I. Seok, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, Regenerative PbS and CdS Quantum Dot Sensitized Solar Cells with a Cobalt Complex as Hole Mediator, *Langmuir*, 25, 13, 7602, (2009).
- [12] I. Barceló, T.L. Villarreal, R. Gomez, Efficient sensitization of ZnO nanoporous films with CdSe QDs grown by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR), *J. Photochem.Photobiol., A: Chem*, 220, 47, (2011).
- [13] Q. Shen, J. Kobayashi, L.J. Diguna, T. Toyoda, Effect of ZnS coating on the photovoltaic properties of CdSe quantum dot-sensitized solar cells, *J. Appl. Phys.*, 103, 084304, (2008).

- [14] S. Gorer, G. Hodes, Quantum size effects in the study of chemical solution deposition mechanisms of semiconductor films, *J.Phys.Chem.*, 98, 5338, (1994).
- [15] N. Guijarro, J. M. Campiña, Q. Shen, T. Toyoda, T. Lana-Villarreal, R. Gomez, Uncovering the role of the ZnS treatment in the performance of quantum dot sensitized solar cells, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 13, 25, 12024, (2011).
- [16] S. Gimenez, I. Mora-Sero, L. Macor, N. Guijarro, T. Lana-Villareal, R. Gomez, L.J. Diguna, Q. Shen, T. Toyoda, J. Bisquert, Improving the performance of colloidal quantum-dot-sensitized solar cells, *Nanotechnology*, 20, 29, 295204, (2009).
- [17] E.M. Barea, M. Shalom, S. Gimenez, I. Hod, I. Mora-Sero, A. Zaban, J. Bisquert, Design of Injection and Recombination in Quantum Dot Sensitized Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 19, 6834, (2010).
- [18] M.M. Stylianakis, G.D. Spyropoulos, E. Stratakis, E. Kymakis, Solution-processable graphene linked to 3,5-dinitrobenzoyl as an electron acceptor in organic bulk heterojunction photovoltaic devices, *Carbon*, 50, 14, 5554, (2012).
- [19] Y. Liu, W. Jiang, S. Li, F. Li, Electrostatic self-assembly of Fe₃O₄ nanoparticles on carbon nanotubes, *Applied Surface Science* 255, 18, 7999, (2009).
- [20] H. Deng, X.L. Li, Q. Peng, X. Wang, J.P. Chen, Y.D. Li, Monodisperse Magnetic Single-Crystal Ferrite Microspheres, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 18, 2782, (2005).
- [21] J.G. Radich, R. Dwyer, P.V. Kamat, Cu₂S Reduced Graphene Oxide Composite for High-Efficiency Quantum Dot Solar Cells. Overcoming the Redox Limitations of S²⁻/Sn²⁻ at the Counter Electrode, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 2453, (2011).

Κεφάλαιο 5: Παρασκευή φωτοηλεκτροδίων με βάση συστήματα κβαντικών τελειών θειούχου καδμίου και σεληνιούχου καδμίου.

Κβαντικές τελείες θειούχου καδμίου (CdS) και σεληνιούχου καδμίου (CdSe) αποτέθηκαν σε υμένα νανοδομημένης τιτανίας (TiO_2) για να χρησιμοποιηθούν ως ευαίσθητοποιημένα φωτοηλεκτρόδια (CdS)CdSe τύπου (πυρήνα)φλοιού. Η παρασκευή των δομών αυτών πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της διαδοχικής προσρόφησης και αντίδρασης ιοντικών στρωμάτων (successive ionic layer adsorption and reaction-SILAR), όπως αναφέρεται στις παραγράφους 4.4 και 4.5. Αρχικά παρασκευάστηκαν φωτοηλεκτρόδια που περιείχαν μόνο CdS (1-9 κύκλοι SILAR) και μόνο CdSe (1-10 κύκλοι SILAR) με σκοπό να μελετηθεί το μέγεθος και η φασματοσκοπική συμπεριφορά κάθε είδους κβαντικών τελειών ξεχωριστά και στη συνέχεια παρασκευάστηκαν φωτοηλεκτρόδια που αποτελούνταν από συνδυασμούς (CdS)CdSe (πυρήνα) φλοιού κβαντικών τελειών.

Οι πειραματικές συνθήκες και τα βήματα που ακολουθήθηκαν στην τεχνική SILAR επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε το μέγεθος των κβαντικών τελειών να διατηρείται σε κλίμακα λίγων nm, όπου παρατηρούνται κβαντικά φαινόμενα. Τέλος, τα υμένα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπίες υπεριώδους ορατού, micro-Raman και φωτοφωταύγειας (photoluminescence PL) με σκοπό να βρεθεί ο βέλτιστος αριθμός κύκλων SILAR και να επιτευχθεί έλεγχος στο μέγεθος των κβαντικών τελειών.

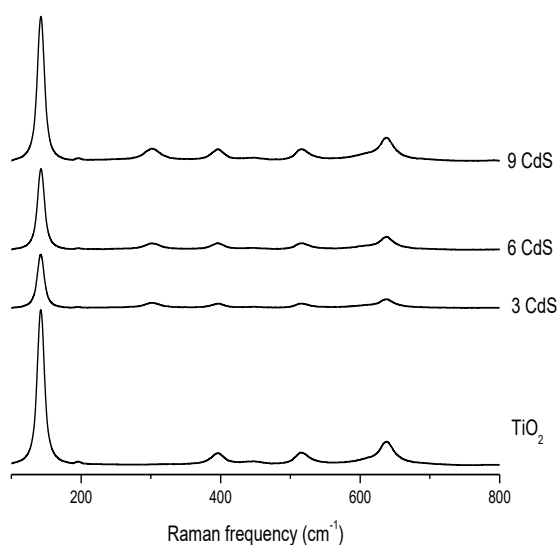
5.1 Φασματοσκοπική μελέτη

Φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας R% συναρτήσει του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού Hitachi U-3010 εφοδιασμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης διαμέτρου 60 mm.

Για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας micro-Raman και PL χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο διασποράς Renishaw Invia-Reflex, σε διάταξη οπισθοσκέδασης. Το φασματόμετρο διαθέτει φράγμα περίθλασης με 1800 χαραγές/mm και διηλεκτρικό φίλτρο αποκοπής της σκέδασης Rayleigh περίπου στα 100 cm^{-1} . Το σήμα Raman λαμβάνεται από έναν ανιχνευτή CCD, υψηλής ευαισθησίας και προβάλλεται σε οθόνη υπολογιστή. Η διέγερση έγινε με laser ιόντων Ar^+ που εκπέμπει στα 514.5 nm και εστιάζει σε σποτ διαμέτρου περίπου 1μm στο δείγμα, με φακό μικροσκοπίου $\times 50$ της εταιρίας Leica DMLM. Τυπική τιμή της έντασης του laser στο δείγμα ήταν 0.1 mW. Τα φάσματα Raman ελήφθησαν σε εύρος $100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ ενώ τα φάσματα PL με συνεχή σάρωση στη περιοχή από τα 100 μέχρι τα 3500 cm^{-1} . Η ανάλυση των κορυφών του φάσματος Raman και PL έγινε προσαρμόζοντας τις κορυφές σε μείγμα Γκαουσιανών και Λορεντζιανών συναρτήσεων και προσδιορίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τη θέση, το εύρος και την ολοκληρωμένη ένταση των κορυφών.

5.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Raman

Με την μέθοδο φασματοσκοπίας συντονισμού Raman εξετάστηκαν τα ευαισθητοποιημένα υμένια τιτανίας με κβαντικές τελείες CdS. Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των υμενίων που έχουν προκύψει μετά από 3, 6 και 9 κύκλους SILAR αντίστοιχα, καθώς και το φάσμα Raman της τιτανίας για σύγκριση. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων παρατηρήθηκαν φαινόμενα φωτοαποικοδόμησης του CdS με αποτέλεσμα τη σταδιακή πτώση της έντασης του σήματος που εκπεμπόταν από την ίδια περιοχή επιφάνειας του υμενίου.



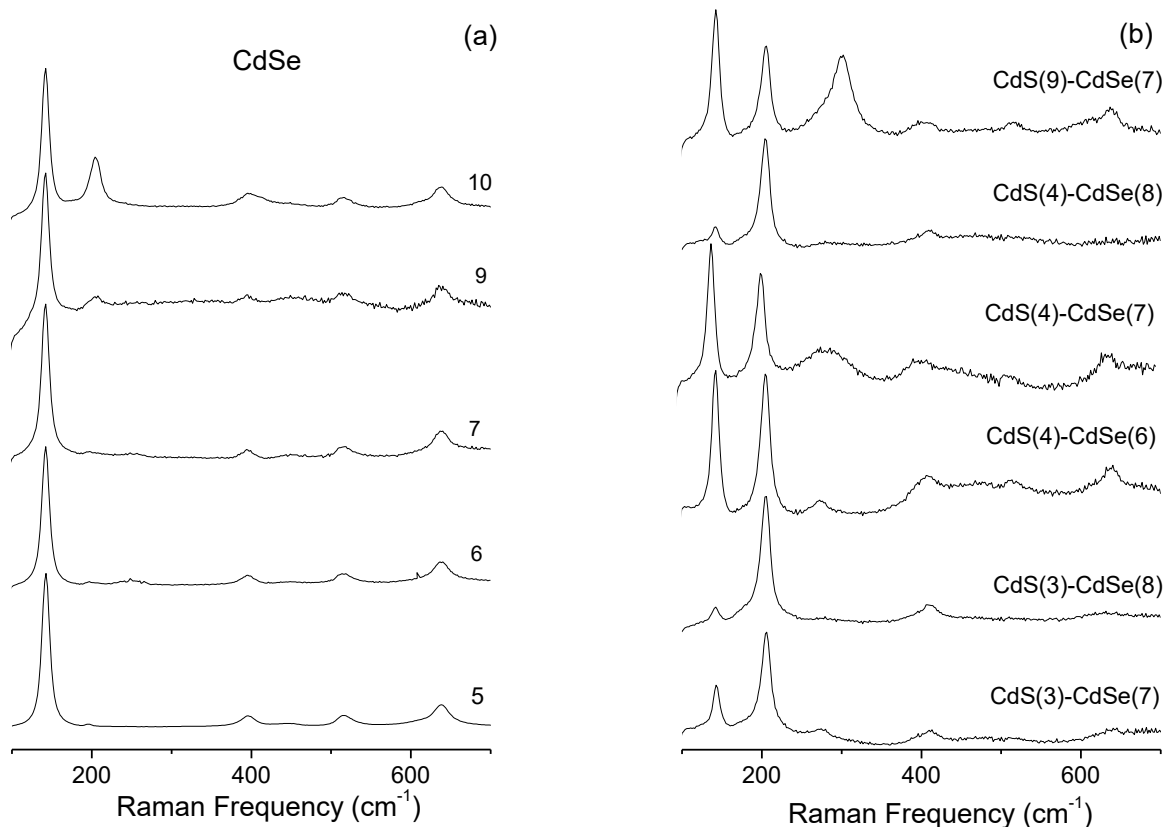
Σχήμα 33. Φάσματα Raman TiO_2 και ευαισθητοποιημένων υμενίων τιτανίας με 3, 6 και 9 κύκλους SILAR CdS.

Από τα φάσματα Raman που παρουσιάζονται στο σχήμα 33 παρατηρείται η κορυφή στα 302cm^{-1} η οποία οφείλεται στα διαμήκη οπτικά φωνόνια (longitudinal optical - LO) των κβαντικών τελειών του CdS, με πλήρες πλάτος στο ήμισυ του μεγίστου κορυφής (Full Width at Half-Maximum - FWHM) ίσο με 30cm^{-1} . Η συχνότητα στα 302cm^{-1} έρχεται σε συμφωνία με αυτή του συμπαγούς CdS ενώ το FWHM στα 30cm^{-1} είναι διπλάσιο από αυτό του CdS. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την παρουσία μιας ευρείας κατανομής μεγέθους νανοκρυστάλλων CdS και την απουσία ισχυρών φαινομένων φωνονιακού περιορισμού για νανοκρυστάλλους με μέσο μέγεθος 10nm [1,2].

Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζεται το φάσμα του TiO_2 όπου παρατηρείται η κορυφή στα 142cm^{-1} η οποία οφείλεται στο φωνόνιο E_g χαμηλής συχνότητας του ανατάση [3].

Για τα υμένια που ευαισθητοποιήθηκαν με κβαντικές τελείες CdSe (Σχ.34a) και για αριθμό κύκλων SILAR από ένα έως και πέντε δεν παρατηρήθηκε εμφανής κορυφή Raman του CdSe αλλά μόνο οι κορυφές του TiO_2 . Στον 6^ο και 7^ο κύκλο SILAR

παρατηρείται μια κορυφή στα 196 cm^{-1} που οφείλεται σε επιφανειακά οπτικά φωνόνια (surface optical SO) του CdSe (σε επικάλυψη με ασθενή κορυφή του TiO_2 στην ίδια περιοχή), γεγονός το οποίο υποδεικνύει την ύπαρξη μικρού μεγέθους κβαντικών τελειών CdSe. Από τον 7^ο κύκλο και μετά εμφανίζεται μια κορυφή στα 205 cm^{-1} που είναι η LO κορυφή του CdSe, η οποία μεγαλώνει με την αύξηση των κύκλων, γεγονός που δείχνει την αύξηση του μεγέθους των κβαντικών τελειών.



Σχήμα 34. Φάσματα Raman σε ευαισθητοποιημένα υμένα τιτανίας με a) 5-10 κύκλους SILAR CdSe και b) μεικτούς κύκλους SILAR σε δομές πυρήνα φλοιού (CdS)CdSe.

Για τα σύνθετα υμένα ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες (CdS)CdSe (Σχ.34b) παρατηρήθηκαν μετά τον 6^ο κύκλο SILAR οι χαρακτηριστικές LO και 2LO κορυφές του CdSe στα 205 και 410 cm^{-1} αντίστοιχα, γεγονός που δείχνει ότι το μέγεθος των νανοκρυστάλλων αυξάνει γρηγορότερα συγκριτικά με την περίπτωση που υπάρχει μόνο CdSe. Επίσης, σε μικρό αριθμό κύκλων SILAR (μέχρι 6) παρατηρούνται φαινόμενα κβαντικού μεγέθους, γεγονός που πιστοποιείται από την ασύμμετρη αύξηση των χαρακτηριστικών LO και 2LO κορυφών σε χαμηλές συχνότητες. Ακόμη, μια ασθενής κορυφή, η προέλευση της οποίας δεν έχει προσδιοριστεί, εμφανίζεται στα 175 cm^{-1} . Μια πολύ ενδιαφέρουσα κορυφή με χαμηλή ένταση παρατηρείται στα 275 cm^{-1} η οποία οφείλεται στην ανάπτυξη της $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ στοιβάδας μεταξύ των CdS

και CdSe [4]. Η χαρακτηριστική LO κορυφή του CdS στα 300 cm^{-1} [5] εμφανίζεται μόνο στο φιλμ στο οποίο έχουν γίνει 9 κύκλοι SILAR CdS.

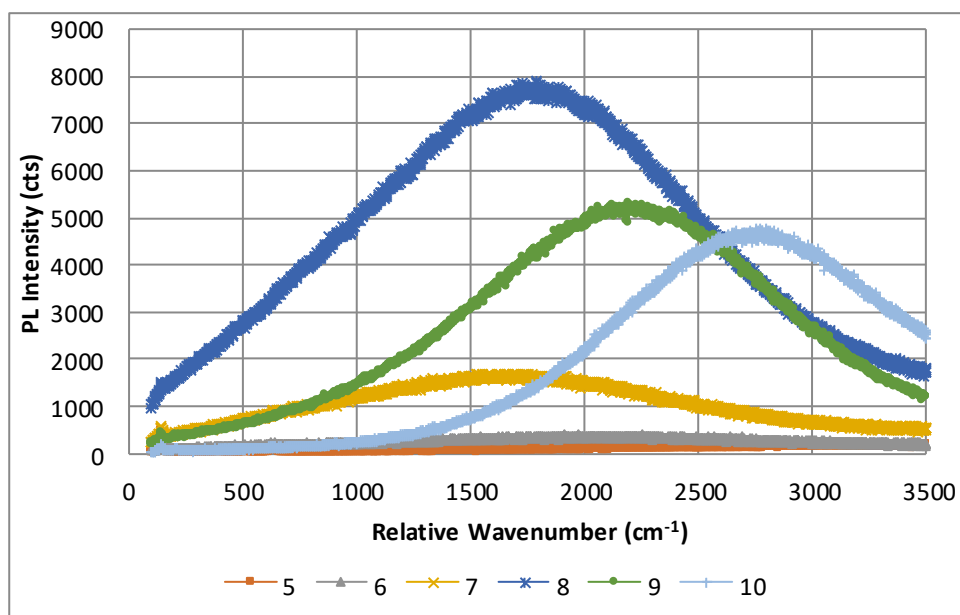
5.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας PL

Όπως και στα φάσματα Raman έτσι και στα αντίστοιχα φάσματα PL που ελήφθησαν σε υμένα ευαισθητοποιημένα με CdSe QDs (Σχ. 35), το σήμα PL παρατηρείται μετά τον 6^ο κύκλο SILAR. Στον επόμενο Πίνακα 5 παρουσιάζονται η κορυφές PL συναρτήσει των κύκλων SILAR.

Πίνακας 5. Μήκος κύματος και αντίστοιχη ενέργεια στην κορυφή του σήματος PL συναρτήσει των κύκλων SILAR για την ευαισθητοποίηση με CdSe και υπολογισμός της μέσης διαμέτρου των κβαντικών τελειών.

CdSe SILAR	PL peak(nm)	E_{PL} (eV)	Μέση διάμετρος QD (nm)
6	575.8 (πολύ ασθενής)		
7	562.6	2.204	3.0
8	565.8	2.192	3.2
9	580.1	2.137	3.6
10	598.3	2.072	4.0

Με βάση τα αποτελέσματα στον Πίνακα 5, όταν οι κύκλοι SILAR αυξάνονται από 7 σε 10, παρατηρείται μετακίνηση των κορυφών PL από τα 562.6 στα 598.3 nm γεγονός που αντιστοιχεί σε αύξηση της μέσης διαμέτρου των κβαντικών τελειών CdSe από τα 3 στα 4 nm.

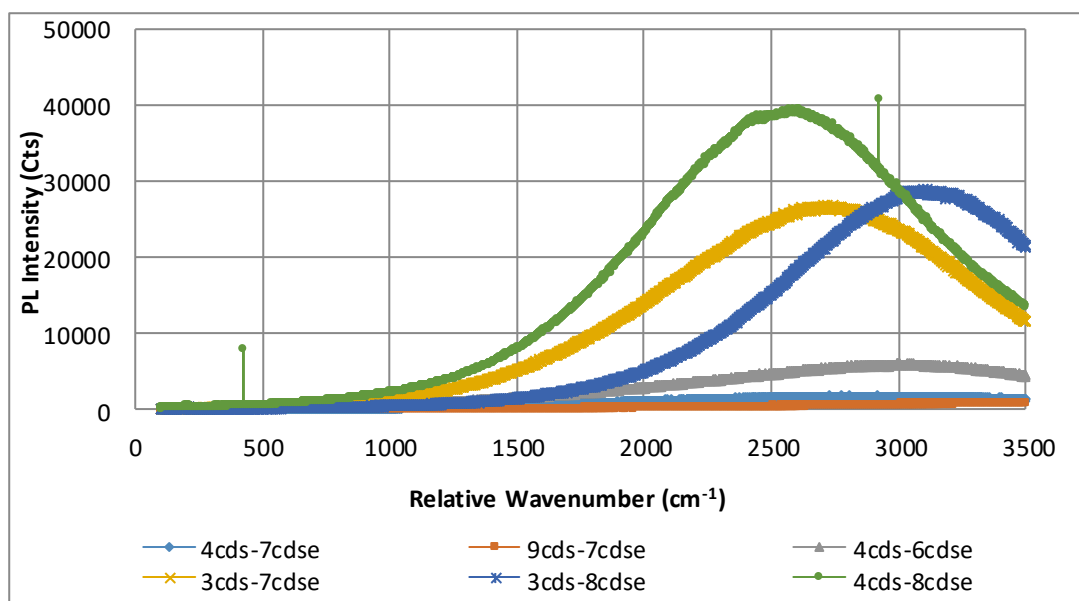


Σχήμα 35. Φάσματα PL σε ευαισθητοποιημένα υμένα τιτανίας με CdSe που εναποτέθηκε μετά από 5-10 κύκλους SILAR

Στο Σχήμα 36 παρουσιάζονται φάσματα PL για το σύστημα κβαντικών τελειών (CdS)CdSe (πυρήνα)φλοιού. Οι κορυφές PL καταγράφονται στον παρακάτω Πίνακα 6.

Πίνακας 6. Κορυφές των ζωνών εκπομπής PL συναρτήσει των κύκλων SILAR σε υμένα τιτανίας ευαισθητοποιημένα με δομές (πυρήνα)φλοιού (CdS)CdSe.

CdS-CdSe SILAR	PL peak(nm)
3-7	597
3-8	612
4-6	610
4-7	604
4-8	591
9-7	-

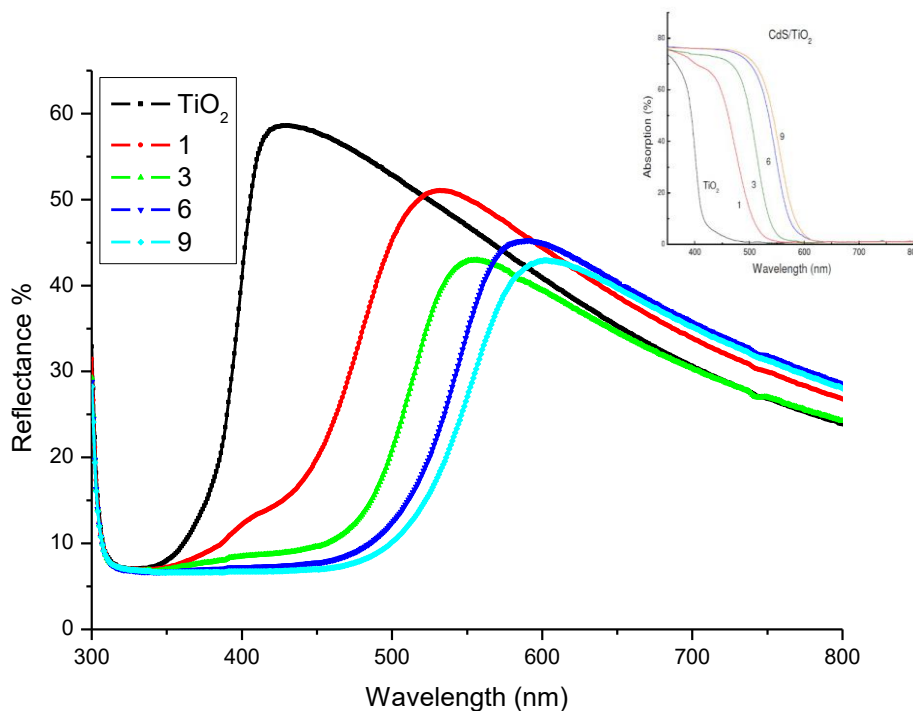


Σχήμα 36. Φάσματα PL σε υμένια συνενυασητοποιημένα με κβαντικές τελείες CdS και CdSe.

Με βάση τις τιμές στη μέση συχνότητα εκπομπής PL παρατηρείται αύξηση του μεγέθους των κβαντικών τελειών του CdSe παρά το γεγονός ότι πραγματοποιήθηκε ο ίδιος ή ακόμα και μικρότερος αριθμός κύκλων SILAR σε σχέση με τα δείγματα που αποτελούνται μόνο από CdSe. Στην περίπτωση αυτή οι κβαντικές τελείες έχουν διάμετρο της τάξης των 5nm. Ο υπολογισμός του μεγέθους των κβαντικών τελειών από τις κορυφές του PL έγινε συγκρίνοντας τα αποτελέσματά μας με αυτά των Wang Q., Pan D. [6] για τις κβαντικές τελείες CdSe με μέγεθος μέχρι 3.6 nm. Για μεγαλύτερα μεγέθη κβαντικών τελειών, ο υπολογισμός της διαμέτρου έγινε από τη βιβλιογραφία [7] θεωρώντας το μήκος κύματος απορρόφησης κατά 15nm μικρότερο από το μήκος κύματος της κορυφή του PL.

5.4 Αποτελέσματα ανακλαστικότητας υπεριώδους ορατού

Τα υμένια τιτανίας στα οποία εναποτέθηκαν κβαντικές τελείες CdS με 1, 3, 6 και 9 κύκλους SILAR χαρακτηρίστηκαν με τη μέθοδο UV-Vis. Τα φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας για τα υμένια με κβαντικές τελείες CdS φαίνονται στο Σχήμα 37. Στο ένθετο σχήμα παρουσιάζεται η εξέλιξη του φάσματος απορρόφησης του υμενίου CdS/TiO₂ όπως προέκυψε ύστερα από την καταγραφή των φασμάτων R και T για 1, 3, 6 και 9 διαδοχικούς κύκλους SILAR.



Σχήμα 37. Φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας για τα υμένια με κβαντικές τελείες CdS. Στο ένθετο Σχήμα παρουσιάζεται η εξέλιξη του φάσματος απορρόφησης του υμενίου CdS/TiO₂.

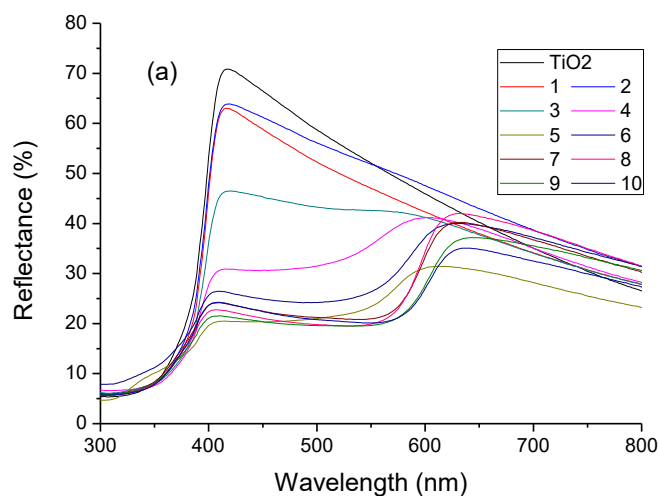
Από τον πρώτο κιάλας κύκλο SILAR παρατηρείται απορρόφηση στο ορατό φάσμα, γεγονός που υποδεικνύει το σχηματισμό νανοκρυστάλλων CdS. Με την αύξηση του αριθμού των κύκλων, αυξάνεται το εύρος απορρόφησης και συνεπώς το μέγεθος των σωματιδίων. Το φαινόμενο αυτό είναι ενδεικτικό των ασθενών κβαντικών φαινομένων μεγέθους των κρυστάλλων CdS με διάμετρο λίγο μικρότερη των 6nm. Η κορυφή απορρόφησης φτάνει τα 589 nm μετά την ολοκλήρωση του 9ου κύκλου, τιμή που είναι αρκετά κοντά σε αυτή που αναμένεται για τον ημιαγωγό CdS, του οποίου το ενεργειακό χάσμα είναι 2.4 eV. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στον σχηματισμό νανοκρυστάλλων με μέγεθος που υπερβαίνει τα 6nm και πάνω από το οποίο ουσιαστικά απουσιάζουν τα φαινόμενα κβάντωσης μεγέθους για το CdS [7,8].

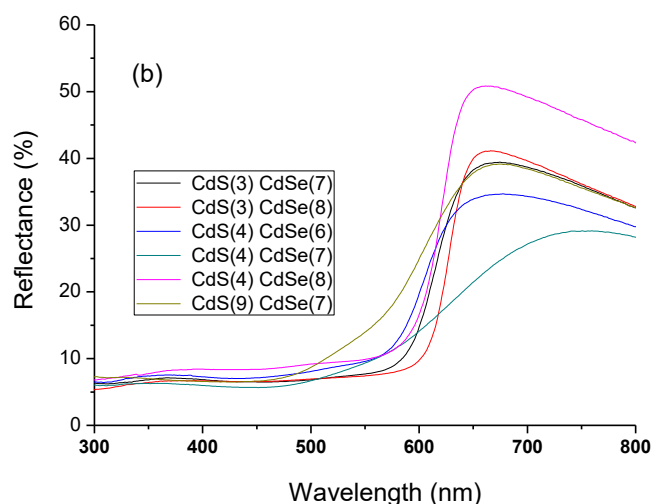
Πίνακας 7. Ενεργειακά χάσματα της τιτανίας καθώς και των ευαισθητοποιημένων με CdS υμενίων για 1, 3, 6 και 9 κύκλους SILAR.

CdS SILAR	Eg(eV)
0	2.93
1	2.39
3	2.28
6	2.14
9	2.11

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7 με την αύξηση του αριθμού των κύκλων SILAR, υπάρχει μεγαλύτερη μετατόπιση της απορρόφησης προς το κόκκινο. Η μετατόπιση αυτή υποδηλώνει φαινόμενα κβαντισμού μεγέθους για μεγέθη σωματιδίων από 6 nm (1 SILAR) μέχρι 10 nm (9 SILAR). Ήδη μετά τους 6 κύκλους δεν παρατηρούνται φαινόμενα κβαντισμού μεγέθους [9].

Για τα υμένα που ευαισθητοποιήθηκαν με κβαντικές τελείες CdSe με 1-10 κύκλους SILAR αλλά και για τα υμένα με το σύστημα κβαντικών τελειών (CdS)CdSe ελήφθησαν φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 38. a,b.





Σχήμα 38. Φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας σε υμένα τιτανίας ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες a) CdSe (1-10 κύκλοι SILAR) και b) (CdS)CdSe με διαφορετικό συνδυασμό κύκλων SILAR.

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα, παρατηρείται η απορρόφηση του CdSe ήδη από τον 3ο κύκλο SILAR. Τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία μ' αυτά του Raman και του PL και επιτρέπουν την παρατήρηση του αρχικού σταδίου ανάπτυξης των κβαντικών τελειών CdSe. Στον παρακάτω πίνακα 8 υπολογίζονται η μέγιστη και η μέση διάμετρος των κβαντικών τελειών σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [10] με βάση το κατώφλι απορρόφησης και την μέση απορρόφηση Abs_{mean} από τα σημεία τομής των εφαπτομενικών γραμμών στα διαγράμματα ανακλαστικότητας στην περιοχή που εμφανίζεται το κατώφλι απορρόφησης.

Πίνακας 8. Αποτελέσματα για την ακμή απορρόφησης των κβαντικών τελειών CdSe και το μέγεθός τους συναρτήσει των κύκλων SILAR.

CdSe SILAR	$Abs_{Threshold}$ nm	$Abs_{Threshold}$ eV	D_{max} nm	Abs_{mean} nm	D_{mean} nm
3	579	2.14	6.0		
4	593	2.09	6.5	450	2.3
5	601	2.063	6.8	470	2.6
6	618	2.006	7.4	500	2.8
7	628	1.990	7.7	540	3.1
8	625	1.984	7.8	530	3.1
9	632	1.962	8.1	535	3.3
10	631	1.965	8.1	540	3.5

Τα φάσματα ανακλαστικότητας στα συννευαισθητοποιημένα υμένα τιτανίας με κβαντικές τελείες (CdS)CdSe σε δομές πυρήνα φλοιού φαίνονται στο Σχήμα 38b. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται απορρόφηση εξαιτίας του CdSe, ενώ η απορρόφηση λόγω του CdS εμφανίζεται στα 525 nm μόνο στο φιλμ που έχουν πραγματοποιηθεί 9 κύκλοι SILAR. Στον παρακάτω Πίνακα 5 παρουσιάζεται το μήκος κύματος και η αντίστοιχη ενέργεια στην ακμή απορρόφησης των κβαντικών τελειών.

Με βάση τον Πίνακα 9 η μέγιστη διάμετρος των κβαντικών τελειών υπολογίζεται στα 9-10 nm ενώ η μέση διάμετρος προσδιορίζεται στα 4 nm, γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι αυξάνεται το μέγεθος των κβαντικών τελειών CdSe. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τα αντίστοιχα του PL και micro-Raman και δείχνουν ότι με την εισαγωγή του CdS αυξάνεται το μέγεθος των κβαντικών τελειών του CdSe.

Πίνακας 9. Μήκος κύματος και αντίστοιχη ενέργεια στην ακμή απορρόφησης των κβαντικών τελειών (CdS)CdSe για διάφορους συνδυασμούς κύκλων SILAR.

CdS-CdSe SILAR	Abs_{Threshold} nm	Abs_{Threshold} eV
3-7	655	1.89
4-6	642	1.93
4-7	655	1.89

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Φωτοευαισθητοποιμένα ηλεκτρόδια τιτανίας κατασκευάστηκαν με επιτυχία με την εναπόθεση κβαντικών τελειών θειούχου καδμίου και σεληνιούχου καδμίου με την τεχνική της διαδοχικής προσρόφησης και αντίδρασης ιοντικών στρωμάτων (SILAR). Εκτός από τα υμένια στα οποία χρησιμοποιήθηκε το ένα είδος κβαντικών τελειών παρασκευάστηκαν και υμένια με συνδυασμό (CdS)CdSe σε δομές τύπου (πορήνα)φλοιού. Από τις αναλύσεις που έγιναν προκύπτει ότι για τα υμένια που ευαισθητοποιήθηκαν αποκλειστικά με CdS, από τον πρώτο κύκλο SILAR παρατηρείται απορρόφηση στο ορατό φάσμα, γεγονός που υποδεικνύει το σχηματισμό νανοκρυστάλλων CdS. Με την αύξηση του αριθμού των κύκλων, αυξάνεται το εύρος απορρόφησης και συνεπώς το μέγεθος των σωματιδίων. Τα υμένια που ευαισθητοποιούνται αποκλειστικά με CdSe δείχνουν να επιτρέπουν ικανοποιητική απορρόφηση ακτινοβολίας μόνο όταν οι κύκλοι SILAR υπερβαίνουν σημαντικά τους έξι. Αντίθετα στη περίπτωση συνευαισθητοποίησης CdS- CdSe, σχηματίζονται κβαντικές τελείες CdSe ήδη μετά από έξι σχετικούς κύκλους SILAR ενώ παράλληλα τα υμένια διατηρούν τα φαινόμενα κβαντικού μεγέθους. Η μέγιστη διάμετρος των μεικτών κβαντικών τελειών υπολογίζεται στα 9-10 nm ενώ η μέση διάμετρος προσδιορίζεται στα 4 nm. Ένας συνδυασμός από 4 κύκλους εναπόθεσης CdS και 7 κύκλους εναπόθεσης CdSe φαίνεται ως μια καλή επιλογή για αποδοτικά φωτοηλεκτρόδια σε αντίστοιχες φωτοευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες.

Βιβλιογραφία

- [1] T. Orii, S.-I. Kaito, K. Matsuishi, S. Onari, T. Arai: Photoluminescence of CdS nanoparticles suspended in vacuum and its temperature increase by laser irradiation, *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, 9743, (2002).
- [2] S. Sahoo, A.K. Arora, Laser-Power-Induced Multiphonon Resonant Raman Scattering in Laser-Heated CdS Nanocrystal, *J. Phys. Chem. B*, 114, 12, 4199, (2010).
- [3] V. Likodimos, T. Stergiopoulos, P. Falaras, R. Harikisun, J. Desilvestro, G. Tulloch, Prolonged Light and Thermal Stress Effects on Industrial Dye-Sensitized Solar Cells: A Micro-Raman Investigation on the Long-Term Stability of Aged Cells, *J. Phys. Chem. C*, 113, 21, 9412, (2009).
- [4] I. Mora-Seró, V. Likodimos, S. Giménez, E. Martínez-Ferrero, J. Albero, E. Palomares, A.G. Kontos, P. Falaras, J. Bisquert, Fast Regeneration of CdSe Quantum Dots by Ru Dye in Sensitized TiO₂ Electrodes, *J. Phys. Chem. C*, 114, 6755, (2010).
- [5] A.G. Kontos, V. Likodimos, E. Vassalou, I. Kapogianni, Y.S. Raptis, C. Raptis, P. Falaras, Nanostructured titania films sensitized by quantum dot chalcogenides, *Nanoscale Research Letters*, 6, 266, (2011).
- [6] Q. Wang, D. Pan, S. Jiang, X. Ji, L. An, B. Jiang, A solvothermal route to size- and shape-controlled CdSe and CdTe nanocrystals, *Journal of Crystal Growth*, 286, 83, (2006).
- [7] W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals, *Chem. Mater.*, 15, 14, 2854, (2003).
- [8] D.R. Baker, P.V. Kamat, Photosensitization of TiO₂ Nanostructures with CdS Quantum Dots: Particulate versus Tubular Support Architectures, *Adv. Funct. Mater.*, 1, 9, 805, (2009).
- [9] C.-C. Wang, A.-L. Chen, I.-H. Chen, Effect of chelating functional polymer on the size of CdS nanocluster formation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 293, 2, 421, (2006).
- [10] J. Tian, R. Gao, Q. Zhang, S. Zhang, Y. Li, J. Lan, X. Qu, G. Cao, Enhanced Performance of CdS/CdSe Quantum Dot Cosensitized Solar Cells via Homogeneous Distribution of Quantum Dots in TiO₂ Film, *J. Phys. Chem. C*, 116, 35, 18655, (2012).

Κεφάλαιο 6: Φυσικοχημική μελέτη της φωτοσταθερότητας (γήρανση και καταπόνηση υπό ισχυρό φως) φωτοηλεκτροδίων ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες CdS και CdSe.

Για την ολοκλήρωση της μελέτης των παρασκευασθέντων φωτοηλεκτροδίων ευαισθητοποιημένων με κβαντικές τελείες CdS, CdSe και ZnS, απαιτείται και ο έλεγχος της σταθερότητάς τους σε συνθήκες πραγματικής λειτουργίας ενός φωτοβολταϊκού κελιού. Οι συνθήκες αυτές, όπως η έκθεση σε ισχυρή φωτεινή ακτινοβολία, ατμόσφαιρα, καιρικές συνθήκες κ.λ.π. προκαλούν γήρανση και πιθανότατα μεταβολή των αρχικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων των ηλεκτροδίων. Για το σκοπό αυτό, κατασκευάστηκαν φωτοηλεκτρόδια διαστάσεων $1\text{cm} \times 1\text{cm} = 1\text{cm}^2$ πάνω σε γυαλί FTO στο οποίο αποτέθηκε νανοκρυσταλλική τιτανία (TiO_2) σε 2 στρώσεις. Η πρώτη στρώση αποτελείται από συμπαγές στρώμα τιτανίας πάχους 350 nm όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.2.1 και η δεύτερη από τιτανία Evonik P25 πάχους 10 μm . Στη συνέχεια τα υμένια ευαισθητοποιήθηκαν με CdS πραγματοποιώντας 10 κύκλους SILAR όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.3, με CdSe με τη μέθοδο του χημικού λουτρού, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.6 και τέλος με ZnS, πραγματοποιώντας 2 κύκλους SILAR έτσι ώστε να παθητικοποιηθούν τα υμένια, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.7. Τα φωτοηλεκτρόδια TiO_2/FTO μελετήθηκαν σε διάφορα στάδια εναπόθεσης κβαντικών τελειών, για παράδειγμα μόνο με κβαντικές τελείες CdS ή με κβαντικές τελείες CdSe/CdS ή με το ολοκληρωμένο σύστημα ZnS/CdSe/CdS. Κάθε ηλεκτρόδιο ανόδου στέγνωσε στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ ή ανοιπήθηκε σε διάφορες θερμοκρασίες από 100 έως $400\text{ }^\circ\text{C}$, είτε στον αέρα είτε σε ατμόσφαιρα N_2 . Η γήρανση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε συνεχή ακτινοβολία υπό το φως ενός ήλιου για χρονικό διάστημα από 15 min έως και 24h. Η ανταπόκριση των ηλεκτροδίων στη δοκιμασία αυτή μελετήθηκε με φασματοσκοπίες υπεριώδους ορατού, micro-Raman και φωτοφωταύγειας (photoluminescence PL) προκειμένου να αξιολογηθεί η σταθερότητά τους και να εκτιμηθεί η τυχόν επελευθέρωση γήρανση.

6.1 Φασματοσκοπική μελέτη

Για τη μελέτη της γήρανσης των δειγμάτων (0-24 h) χρησιμοποιήθηκε ο προσομοιωτής ηλιακού φωτός 16S-002-300 (class A) στα AM 1.5.

Οι εικόνες της επιφάνειας των ηλεκτροδίων πριν και μετά τη γήρανσή τους ελήφθησαν με μικροσκόπιο Leica DMLM, το οποίο ήταν εφοδιασμένο με ψηφιακή κάμερα, σε μεγεθύνσεις $\times 20$ και $\times 50$.

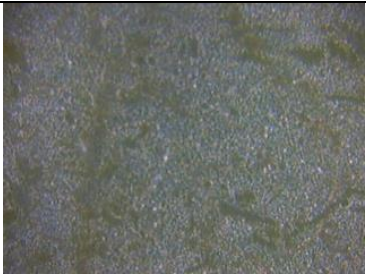
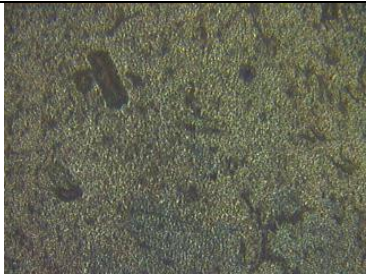
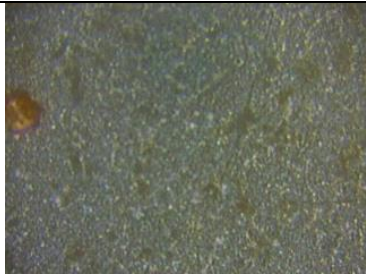
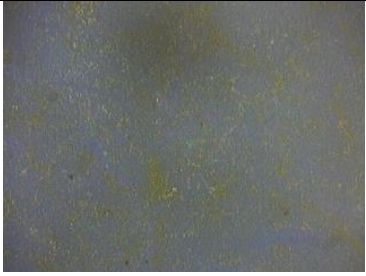
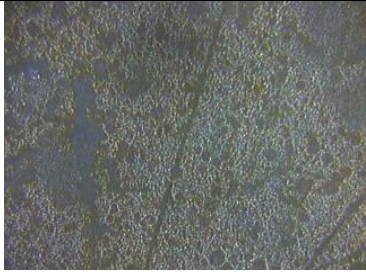
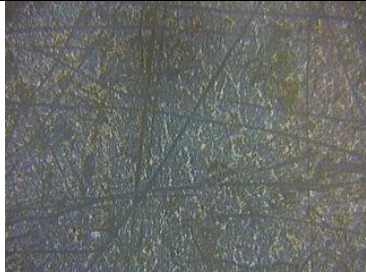
Τα φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας R% και διαπερατότητας T% συναρτήσει του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού Hitachi U-3010 εφοδιασμένο με ολοκληρωτική σφαίρα διαμέτρου 60 mm.

Για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας micro-Raman και PL χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο διασποράς Renishaw Invia-Reflex, σε διάταξη οπισθοσκέδασης. Η διέγερση έγινε με laser ιόντων Ar^+ που εκπέμπει στα 514.5 nm και εστιάζει σε σποτ διαμέτρου περίπου 1 μ m στο δείγμα με φακό μικροσκοπίου $\times 50$ της εταιρίας Leica DMLM. Τοπική τιμή της έντασης του laser στο δείγμα ήταν 0.1 mW. Τα φάσματα Raman καταγράφηκαν σε εύρος 100-1000 cm^{-1} , ενώ τα φάσματα PL με συνεχή σάρωση στη περιοχή από τα 515 μέχρι τα 630 cm^{-1} . Η ισχύς του laser για τις μετρήσεις PL ήταν 0.008 mW/ μm^2 και η περιοχή στόχευσης 4.5 μm . Η ανάλυση των κορυφών του φάσματος Raman και PL έγινε προσαρμόζοντας τις κορυφές με μείγμα Γκαουσιανών και Λορενζιανών συναρτήσεων και προσδιορίζοντας κατά αυτόν τον τρόπο τη θέση, το εύρος και την ολοκληρωμένη ένταση των κορυφών.

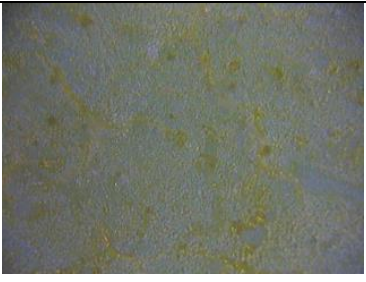
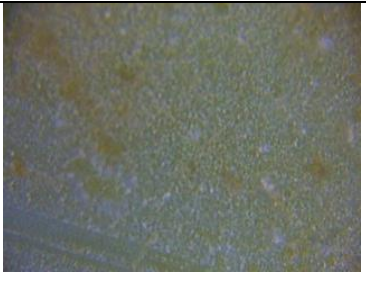
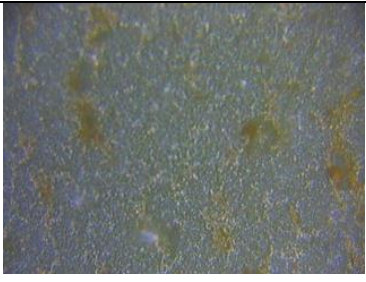
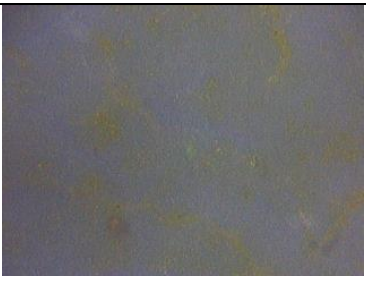
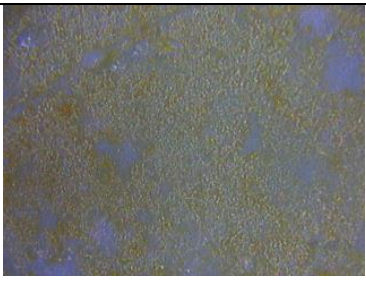
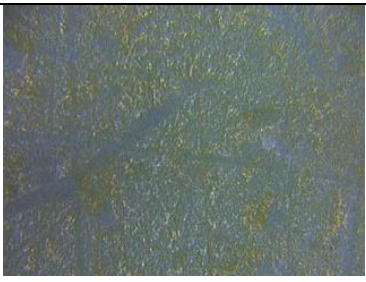
6.2 Αποτελέσματα οπτικής μικροσκοπίας

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται φωτογραφίες των διαφόρων ειδών φωτοηλεκτροδίων πριν και μετά την 24ωρη γήρανση, σε 2 μεγεθύνσεις ($\times 20$ και $\times 50$). Στην εικόνα 17 παρουσιάζονται φωτογραφίες από υμένα ευαισθητοποιημένα μόνο με κβαντικές τελείες CdS τα οποία είτε δεν έχουν υποστεί ανόπτηση, είτε έχουν ανοπτηθεί στον αέρα ή υπό ατμόσφαιρα αζώτου, προκειμένου να μελετηθεί η σημασία της ανόπτησης στη σταθερότητα των φιλμ. Στην εικόνα 18 παρουσιάζονται τα υμένα που είναι ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες CdS ή με συνδυασμό κβαντικών τελειών CdS και CdSe και γίνεται σύγκριση δύο διαφορετικών μεθόδων προστασίας: με ZnS και με ξήρανση υπό ατμόσφαιρα N_2 .

X20 - Field of view (360x270 μm)

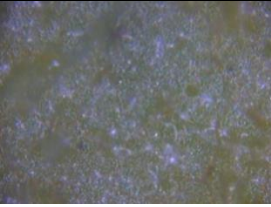
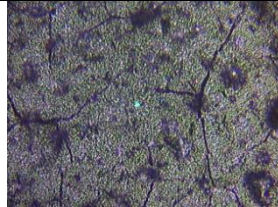
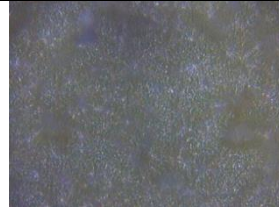
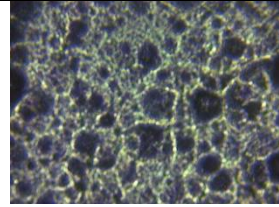
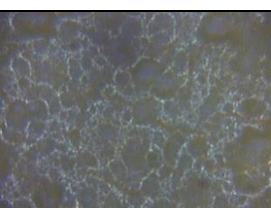
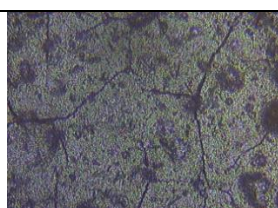
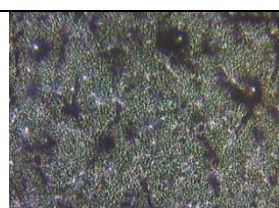
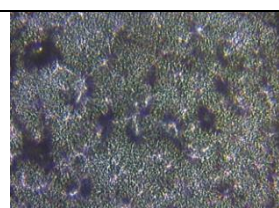
	Non-annealed: CdS/TiO ₂	Air: CdS/TiO ₂	N ₂ : CdS/TiO ₂
Before			
Aging 24 h			

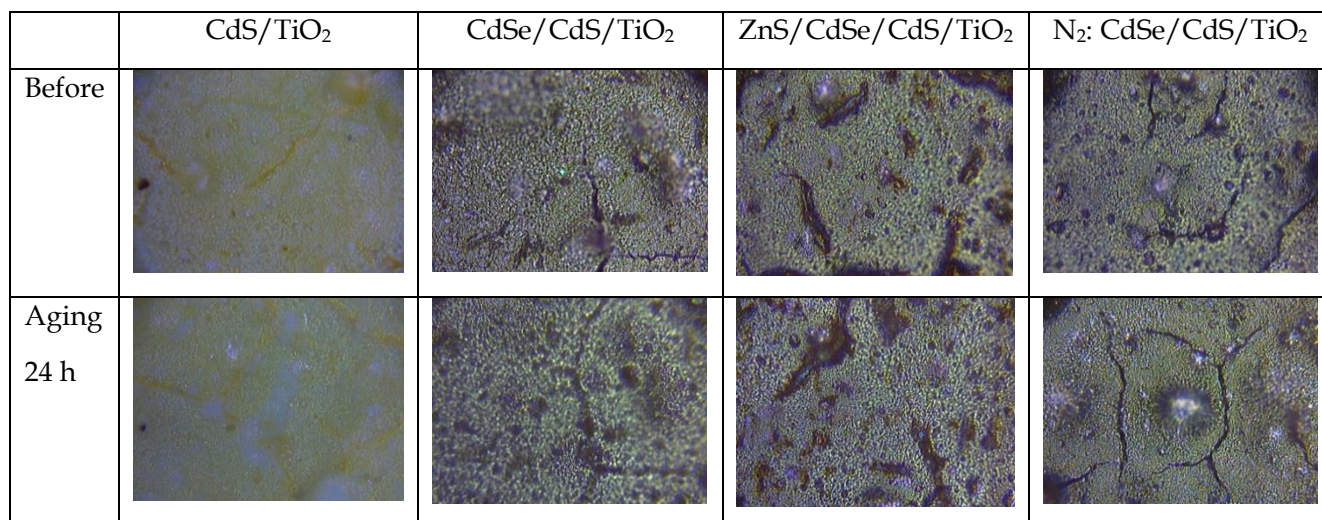
X50 – Field of view (145x105 μm)

	Non-annealed: CdS/TiO ₂	Air: CdS/TiO ₂	N ₂ : CdS/TiO ₂
Before			
Aging 24 h			

Εικόνα 17. Φωτογραφίες των υμενίων πριν και μετά τη γήρανση υπό την ακτινοβολία 1 ήλιου για 24 h.

X20 – Field of view (360x270 μm)

	CdS/TiO ₂	CdSe/CdS/TiO ₂	ZnS/CdSe/CdS/TiO ₂	N ₂ : CdSe/CdS/TiO ₂
Before				
Aging 24 h				

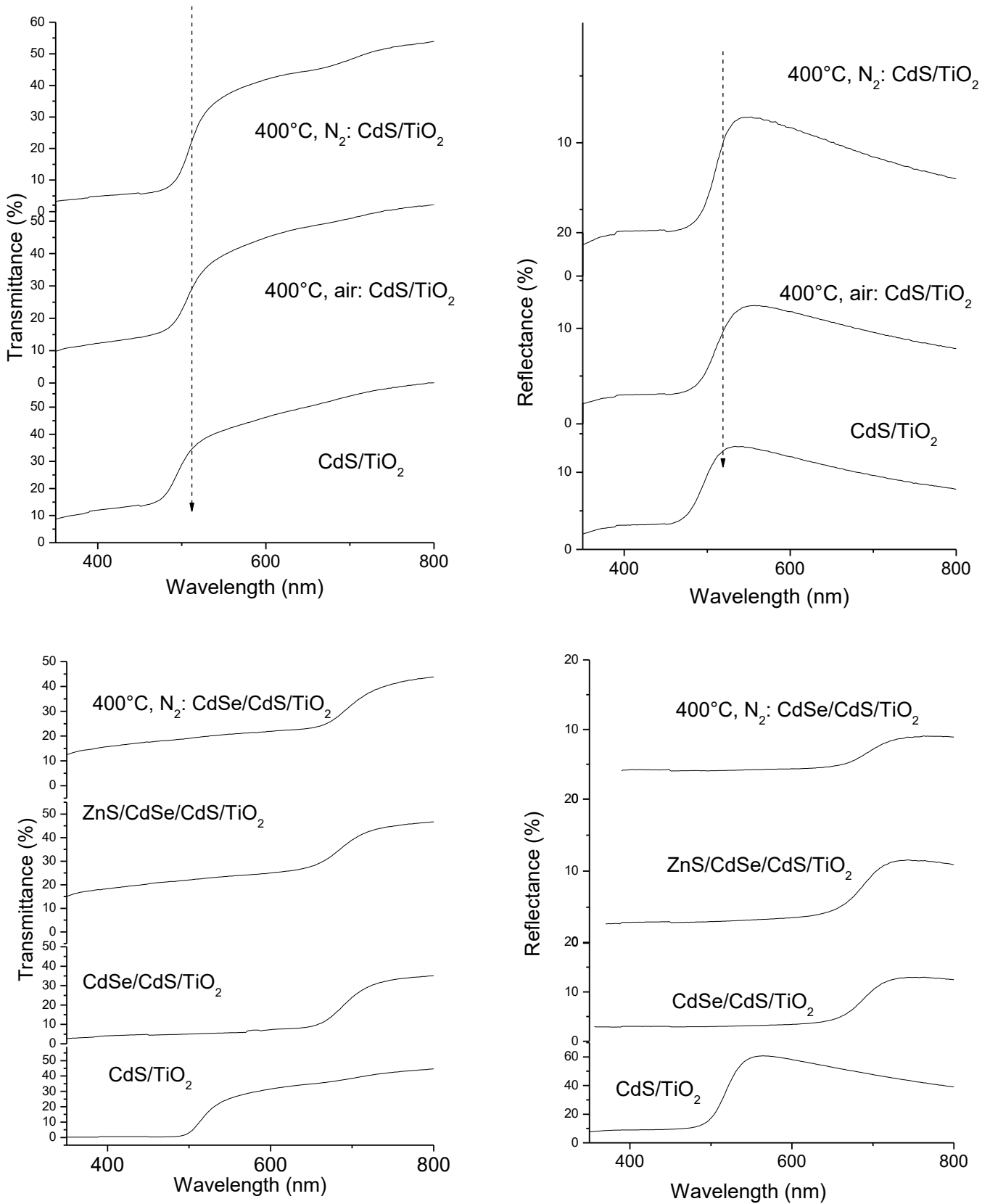
X50 – Field of view (145x105 μm)

Εικόνα 18. Φωτογραφίες των υμενίων πριν και μετά τη γήρανση υπό την ακτινοβολία 1 ήλιου για 24 h

Όπως φαίνεται στις παραπάνω εικόνες, τα υμένια ανταποκρίθηκαν πολύ καλά στην έκθεση στην ακτινοβολία 1 ήλιου για 24 ώρες. Τα υμένια που φαίνεται να επηρεάστηκαν περισσότερο και στα οποία παρατηρούνται εμφανείς αλλαγές είναι τα CdS/TiO₂ τα οποία δεν έχουν υποστεί καμία περαιτέρω θερμική επεξεργασία. Και στα δύο αυτά φιλμ παρατηρείται μείωση της ποσότητας του θειούχου καδμίου στην επιφάνεια καθώς και εμφάνιση του υποκειμένου υμενίου TiO₂. Τα υπόλοιπα υμένια CdS/TiO₂ παρουσίασαν μια μικρή διαφοροποίηση οσον αφορά το χρωματισμό και επομένως την ποσότητα του CdS που περιλαμβάνουν. Τα σύνθετα υμένια (CdSe/CdS/TiO₂, ZnS/CdSe/CdS/TiO₂ και N₂: CdSe/CdS/TiO₂) δεν παρουσιάζουν κάποια οπτική διαφορά μετά την καταπόνηση της ακτινοβολησης, γεγονός που δείχνει την σταθερότητα τους και την προστασία που τους προσφέρουν το ZnS και η ανόπτηση σε ατμόσφαιρα αζώτου.

6.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας υπεριώδους ορατού (διαπερατότητας T% και ανακλαστικότητα R%)

Οι φωτοάνοδοι οι οποίες έχουν ευαισθητοποιηθεί με κβαντικές τελείες μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού. Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται τα φάσματα διαπερατότητας και ανακλαστικότητας για τα φιλμ CdS/TiO₂ χωρίς ανόπτηση, με ανόπτηση στους 400°C στον αέρα και με ανόπτηση στους 400°C υπό ατμόσφαιρα N₂. Παρουσιάζονται επίσης τα αντίστοιχα φάσματα για τα φωτοηλεκτρόδια μόνο με κβαντικές τελείες CdS, με κβαντικές τελείες CdSe/CdS και με το ολοκληρωμένο σύστημα ZnS/CdSe/CdS.

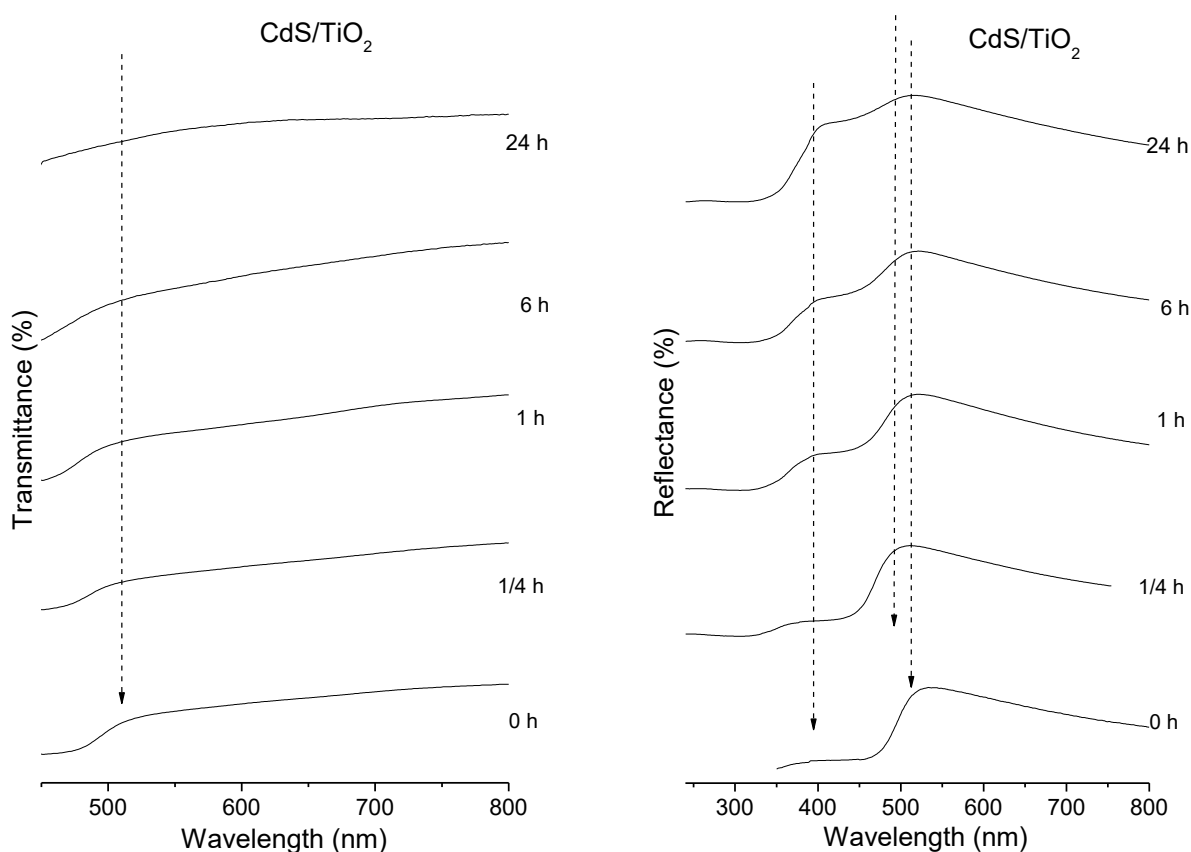


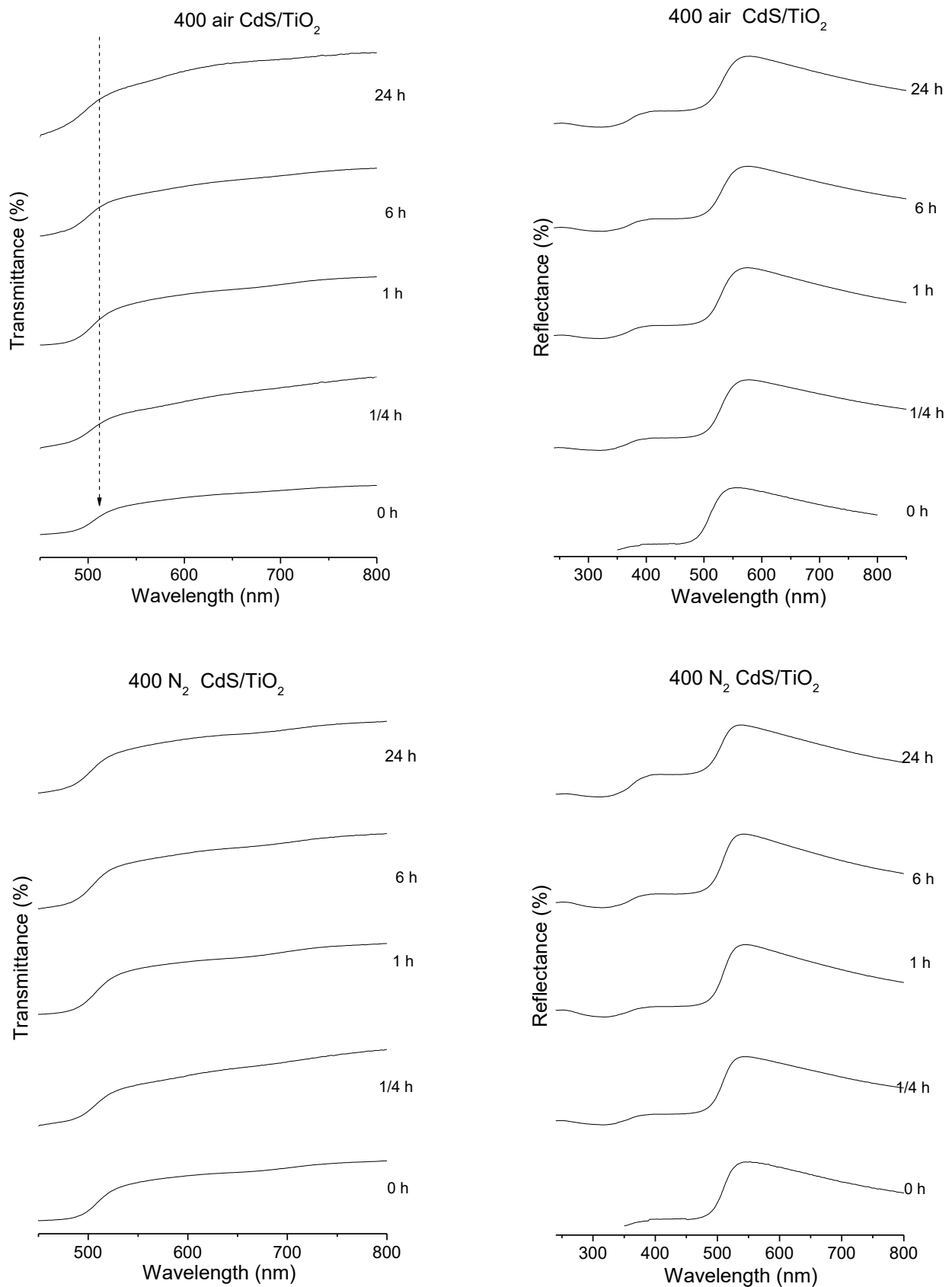
Σχήμα 39. Φάσματα διαπερατότητας και ανακλαστικότητας των φωτοηλεκτροδίων πριν τη γήρανση.

Τα φάσματα της διαπερατότητας και της ανακλαστικότητας είναι συμπληρωματικά. Η ακμή απορρόφησης για τις κβαντικές τελείες CdS βρίσκεται περίπου στα 530 nm, ενώ για τις CdSe περίπου στα 715 nm [1]. Τα φιλμ CdS-TiO₂ που δεν έχουν υποστεί ανόπτηση παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα στα 510 nm, γεγονός που αποδίδεται στο μικρότερο μέγεθος κβαντικών τελειών CdS.

6.3.1 Μελέτη γήρανσης

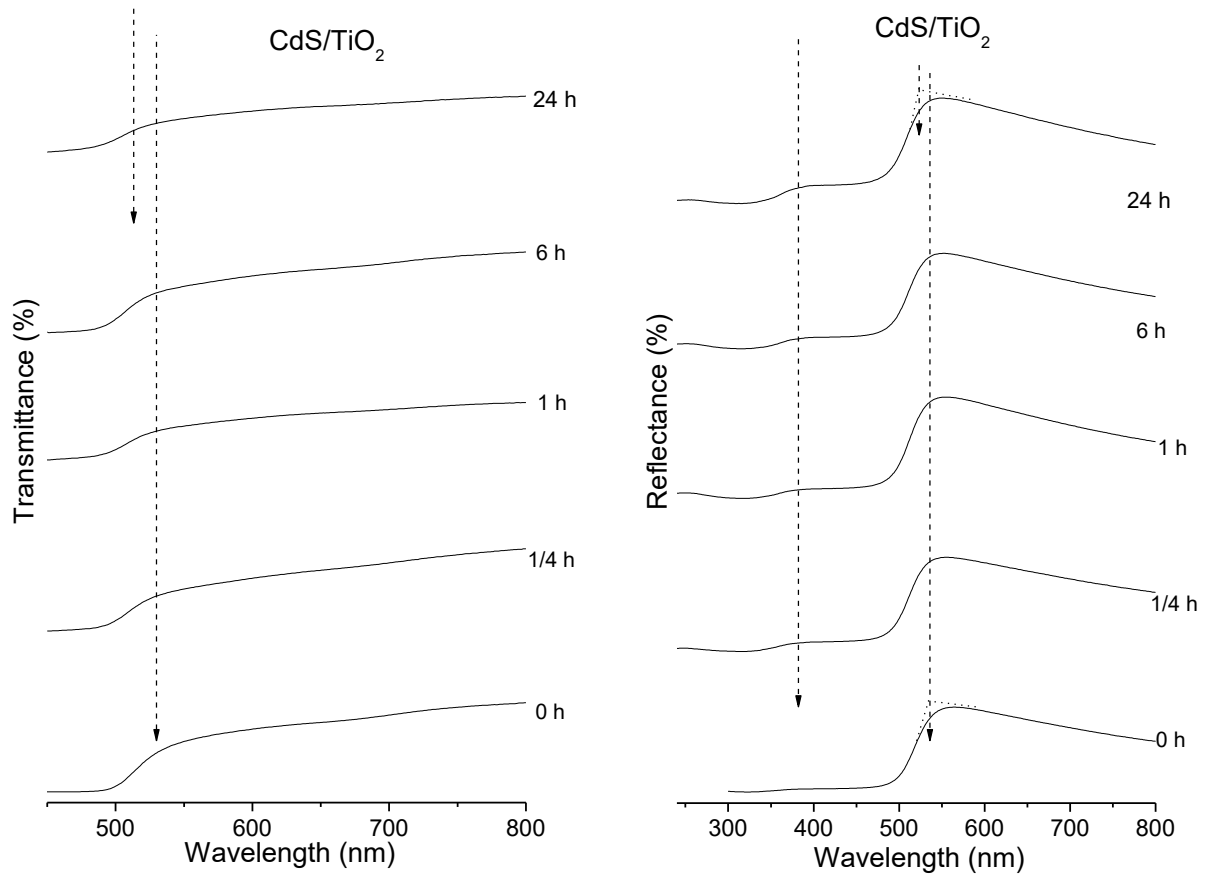
Για να μελετηθεί η σταθερότητα των φωτοηλεκτροδίων στην ηλιακή ακτινοβολία, τα δείγματα φωτοβολήθηκαν σε ακτινοβολία ενός ήλιου για τα χρονικά διαστήματα 15 min, 1h, 6h και 24h. Μετά το τέλος των χρονικών αυτών διαστημάτων λαμβάνονταν φάσματα διαπερατότητας και ανακλαστικότητας για κάθε ηλεκτρόδιο έτσι ώστε να μελετηθούν οι τυχόν μεταβολές τους. Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται τα διαγράμματα αυτά και για τα 7 διαφορετικά ηλεκτρόδια.

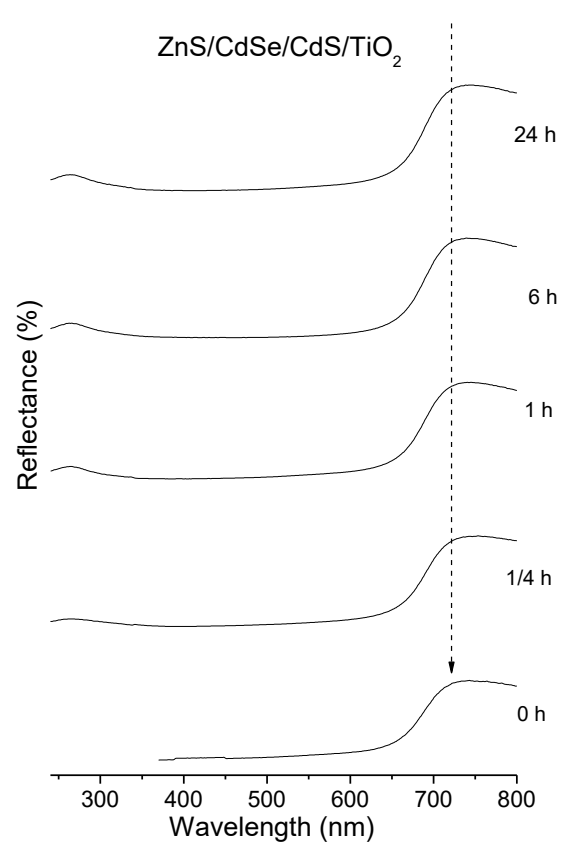
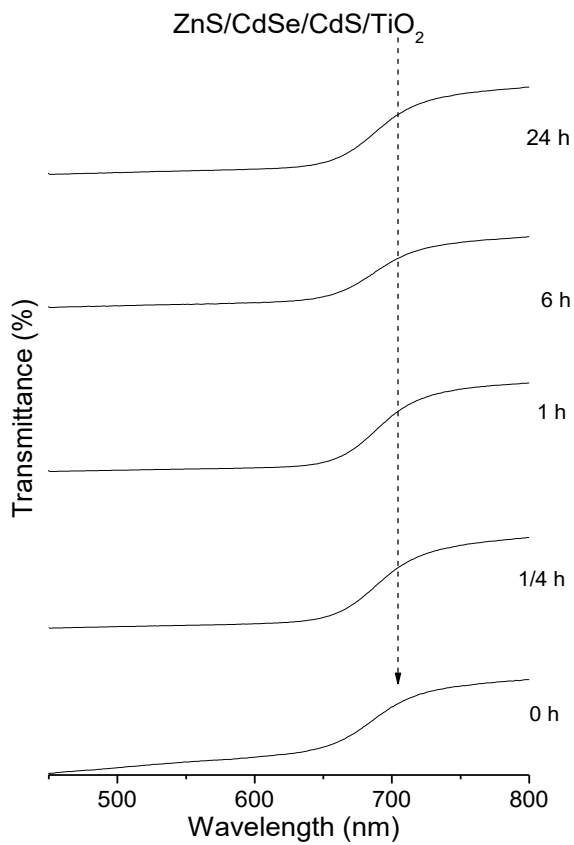
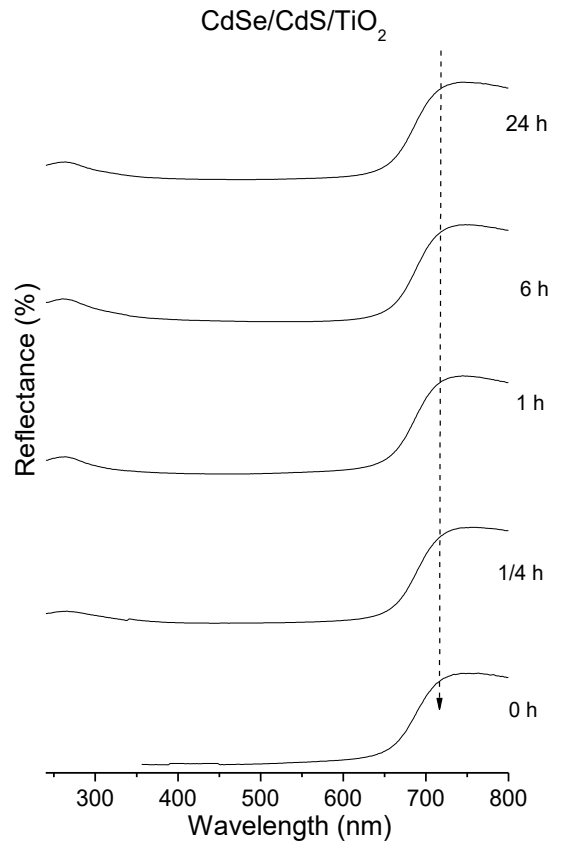
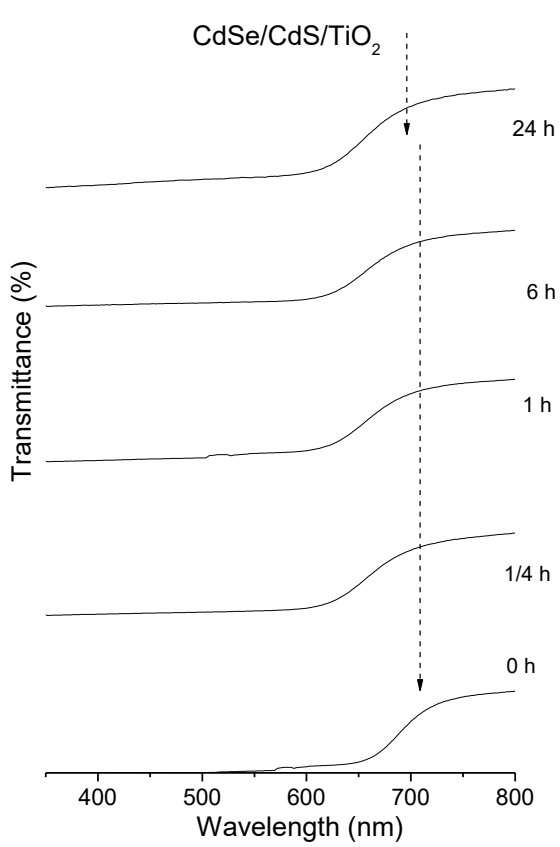


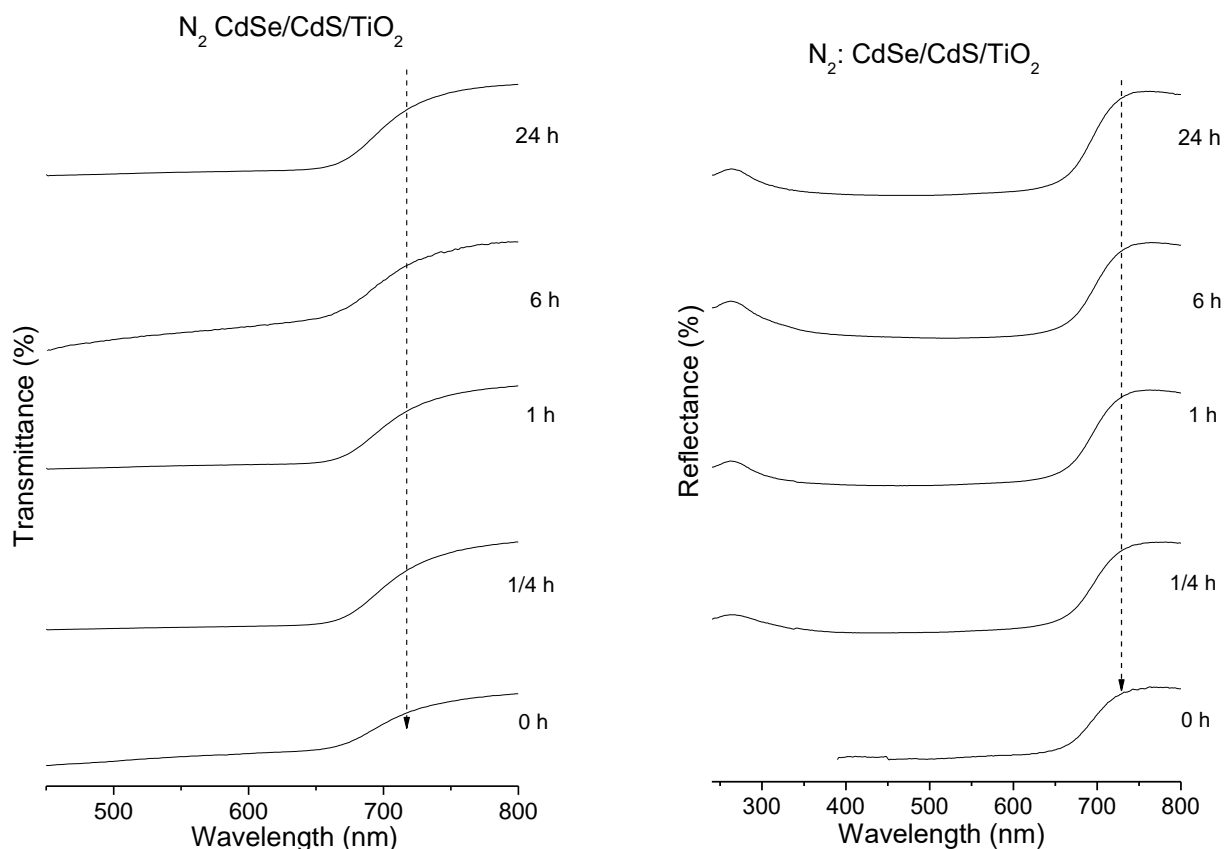


Σχήμα 40. Φάσματα διαπερατότητας και ανακλαστικότητας των φωτοηλεκτροδίων κατά τη γήρανση υπό την ακτινοβολία 1 ήλιου.

Από τα παραπάνω διαγράμματα, για τα ηλεκτρόδια CdS/TiO₂ σημαντική αποικοδόμηση παρατηρείται μόνο για το δείγμα που δεν έχει υποστεί ανόπτηση. Οι επιδράσεις της γήρανσης στα δείγματα κβαντικών τελιών θειούχου καδμίου είναι η σταδιακή αύξηση της κορυφής ανάκλασης του TiO₂ (με κορυφή απορρόφησης εδώ στα 400 nm) ως αποτέλεσμα της εκτεθειμένης επιφάνειας του TiO₂ και η ασθενής μετατόπιση του μήκους κύματος απορρόφησης των κβαντικών τελιών CdS QDs στο κυανό. Τα υμένα CdS που έχουν υποστεί ανόπτηση, είτε στον αέρα είτε σε ατμόσφαιρα αζώτου, δεν υποβαθμίζονται αισθητά μετά από έκθεση σε φως μέχρι και 24 ώρες.





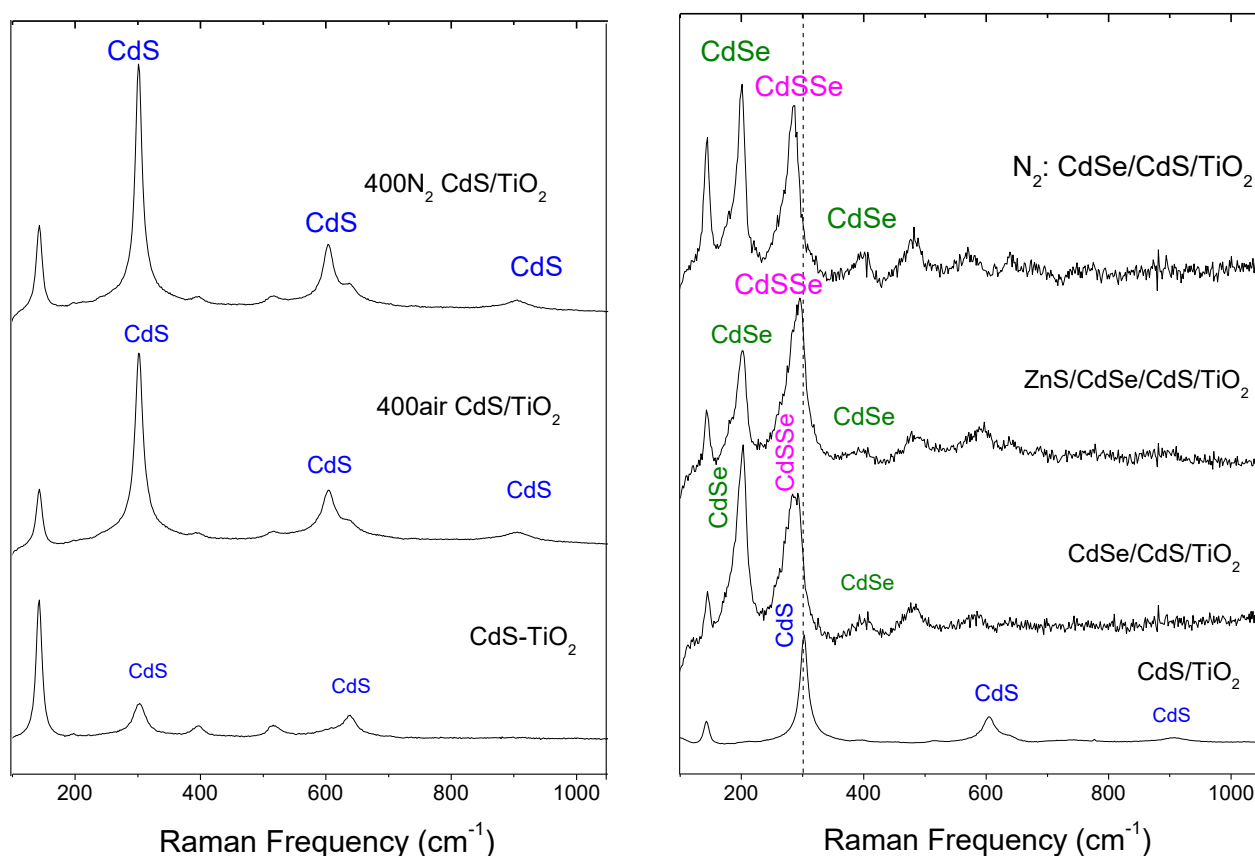


Σχήμα 41. Φάσματα διαπερατότητας και ανακλαστικότητας των φωτοηλεκτροδίων κατά τη γήρανση υπό την ακτινοβολία 1 ήλιου.

Μεταξύ των υμενίων που μελετήθηκαν τα οποία είχαν περισσότερα του ενός είδη κβαντικών τελειών, μόνο τα CdS/TiO₂ παρουσιάζουν σημαντική υποβάθμιση, η οποία αρχίζει αμέσως μετά από μια σύντομη ακτινοβολή για 15 λεπτά. Κατά τη διάρκεια της περιόδου πλήρους γήρανσης (24 ώρες), η ένταση των κορυφών ανακλαστικότητας και διαπερατότητας των CdS QDs μειώνεται και αυξάνεται η ένταση της κορυφής του υποστρώματος TiO₂ στα 380 nm. Επίσης, ως αποτέλεσμα της γήρανσης, η κορυφή απορρόφησης του CdS παρουσιάζει μετατόπιση στο κυανό από τα 530 στα 515 nm, γεγονός που υποδηλώνει τη μείωση του μεγέθους των κβαντικών τελειών CdS. Στα ηλεκτρόδια CdSe/CdS/TiO₂, παρατηρείται μικρή μετατόπιση του μήκους κύματος απορρόφησης προς το ερυθρό, μετά τη γήρανση. Τα άλλα δύο φωτοηλεκτρόδια CdSe/CdS/TiO₂ με προστασία ZnS ή ανόπτηση σε περιβάλλον N₂ δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτα αποτελέσματα αποικοδόμησης.

6.4 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman

Με την μέθοδο φασματοσκοπίας συντονισμού Raman εξετάστηκαν τα ευαισθητοποιημένα υμένια τιτανίας με κβαντικές τελείες CdS, καθώς και τα υμένια με κβαντικές τελείες CdSe/CdS με διαφοροποίηση στις μεθόδους προστασίας, καθώς και στην εφαρμογή ή όχι ανόπτησης. Το παρακάτω σχήμα παρουσιάζει ενδεικτικά φάσματα Raman των διαφόρων δειγμάτων πριν από τη γήρανση. Για κάθε δείγμα και κάθε ομάδα συνθηκών γήρανσης έχουν ληφεί τρία φάσματα προκειμένου να υπάρξει στατιστική απόκλιση των δεδομένων σε διαφορετικά σημεία.



Σχήμα 42. Φάσματα Raman των ηλεκτροδίων πριν τη γήρανση

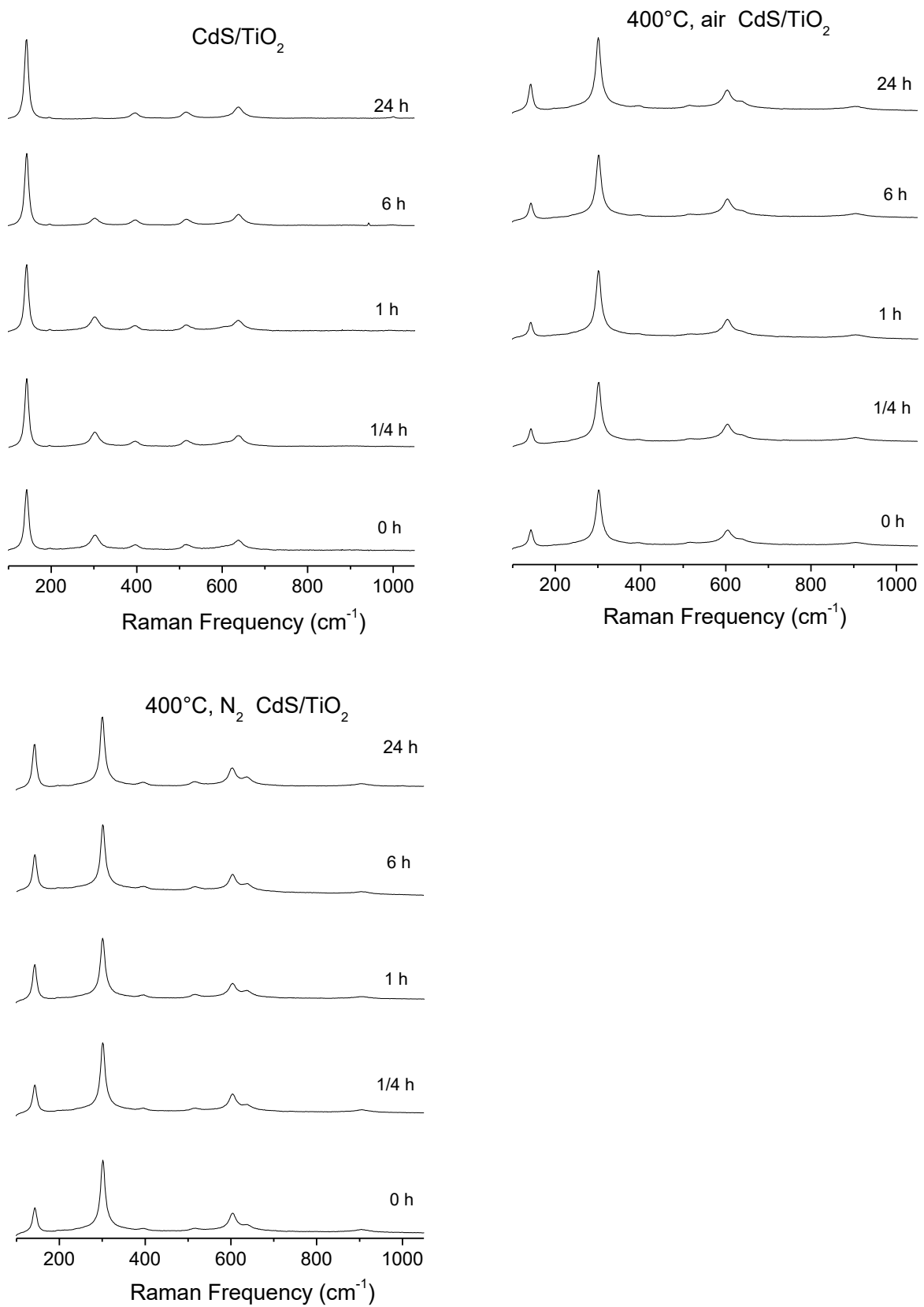
Από το σχήμα 42a παρατηρείται ότι τα δείγματα παρουσίασαν τις χαρακτηριστικές δονήσεις φωτονίων LO περίπου στα 302 cm^{-1} [2], οι οποίες παρουσιάζουν μια μετατόπιση σε μικρότερες ενέργειες (από 302.2 σε 301.8 και σε 301.3 cm^{-1}) και περιορισμό του εύρους της δόνησης (από 24 σε 16 και σε 13 cm^{-1}) για τα ηλεκτρόδια CdS χωρίς ανόπτηση, CdS με ανόπτηση στους 400°C στον αέρα και για εκείνα με ανόπτηση στους 400°C σε ατμόσφαιρα αζώτου, αντίστοιχα. Η τάση αυτή είναι χαρακτηριστική της κρυστάλλωσης του CdS σε μεγαλύτερους κρυσταλλίτες, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [3] και μπορεί να αποδοθεί στην ανόπτηση των υμενίων στους 400°C . Επίσης, στα ηλεκτρόδια που δεν έχουν υποστεί ανόπτηση παρατηρήθηκε διεύρυνση πιθανόν επειδή οι μικρότερες QDs στην επιφάνεια των

δειγμάτων συμβάλλουν στην αύξηση του φωνονικού σήματος. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι δε λαμβάνουν χώρα φαινόμενα κβάντωσης μεγέθους, αφού τα μη ανοιπημένα δείγματα δεν παρουσιάζουν κάποια ασύμμετρη διεύρυνση. Τέλος, οι εντάσεις των κορυφών CdS στα δείγματα χωρίς ανοίπηση είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές του TiO₂. Το αντίθετο συμβαίνει στα ανοιπημένα δείγματα.

Στο παραπάνω σχήμα 42b παρατηρείται ότι τα φιλμ TiO₂ που έχουν ευαισθητοποιηθεί με κβαντικές τελείες CdS, εκτός από τη χαμηλής έντασης κορυφή του TiO₂ στα 143 cm⁻¹, παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές δονήσεις των φωνονίων LO του CdS στα 302 cm⁻¹ μαζί με τη 2η και την 3η αρμονική κορυφή, οι οποίες εμφανίζονται στα 604 και 906 cm⁻¹ αντίστοιχα. Τα ηλεκτρόδια CdSe/CdS/TiO₂ παρουσιάζουν μια έντονη πρώτης τάξης κορυφή LO των CdSe με συχνότητα στα 201 cm⁻¹ με χαρακτηριστική ασύμμετρη διεύρυνση στην πλευρά χαμηλής συχνότητας. Αυτή η ασυμμετρία μπορεί να αποδοθεί στην υπέρθεση μιας επιφανειακής κορυφής Raman στα 180 cm⁻¹. Δύο επιπλέον κορυφές παρατηρήθηκαν στα 280 (κορυφή CdS_xSe_{1-x}) και στα 292 cm⁻¹ (κορυφή LO CdS) που αποδόθηκαν στο μεικτό στρώμα CdS_xSe_{1-x} που σχηματίστηκε μεταξύ των κβαντικών τελειών CdSe και CdS. Παρατηρούνται επίσης χαμηλής έντασης κορυφές σε υψηλότερες συχνότητες, πιο συγκεκριμένα στα 400 cm⁻¹ η κορυφή CdSe 2ης τάξης, στα 482 cm⁻¹ κορυφή που οφείλεται στο συνδυασμό CdS με CdSe και στα 579 cm⁻¹. Είναι ενδιαφέρον ότι με την προσθήκη του CdSe, δεν παρατηρούνται καθαρές κορυφές που αντιστοιχούν αποκλειστικά στο CdS. Τα φωτοηλεκτρόδια ZnS/CdSe/CdS/TiO₂ παρουσιάζουν πολύ παρόμοια φάσματα με εκείνα των CdSe/CdS TiO₂. Το φάσμα Raman στην περιοχή συχνοτήτων 250-300 cm⁻¹ είναι μετατοπισμένο σε υψηλότερες συχνότητες εξαιτίας μιας ελάσσονος συμβολής της κορυφής του CdS στα 300 cm⁻¹. Τα ηλεκτρόδια CdSe/CdS/TiO₂ στα οποία έχει γίνει ανοίπηση σε ατμόσφαιρα N₂ παρουσιάζουν επίσης φάσματα που μοιάζουν με εκείνα των φιλμ CdSe/CdS/TiO₂. Σε αυτή την περίπτωση η ένταση της κορυφής του TiO₂ αυξάνει σημαντικά σε σχέση με την ένταση των κορυφών των QDs. Επιπλέον, το φάσμα Raman στην περιοχή των συχνοτήτων 250-300 cm⁻¹ είναι μετατοπισμένο σε μικρότερες συχνότητες, υποδεικνύοντας τον σχηματισμό του CdS_xSe_{1-x} με αυξημένη την αναλογία του CdSe σε σχέση με τα άλλα δείγματα. Η ένωση αυτή ταυτοποιείται με την κορυφή στα 285 και έναν ώμο στα 264 cm⁻¹, ενώ δεν υπάρχει πλέον η κορυφή LO του CdS στα 292 cm⁻¹.

6.4.1 Μελέτη γήρανσης

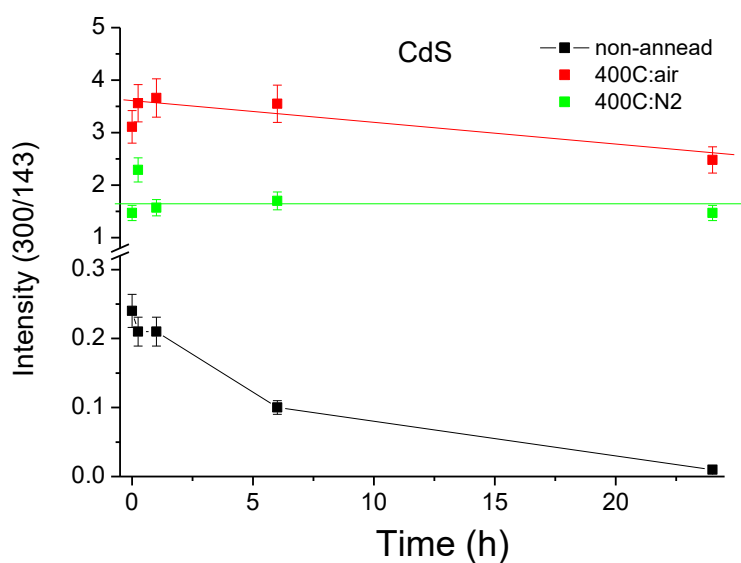
Για να μελετηθεί η σταθερότητα των φωτοηλεκτροδίων στην ηλιακή ακτινοβολία, τα δείγματα φωτοβολήθηκαν σε ακτινοβολία ενός ήλιου για τα χρονικά διαστήματα 15 min, 1h, 6h και 24h. Μετά το τέλος των χρονικών αυτών διαστημάτων λαμβάνονταν φάσματα Raman για κάθε ηλεκτρόδιο, έτσι ώστε να μελετηθούν οι τυχόν μεταβολές τους. Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται τα διαγράμματα αυτά και για τα 7 διαφορετικά ηλεκτρόδια.



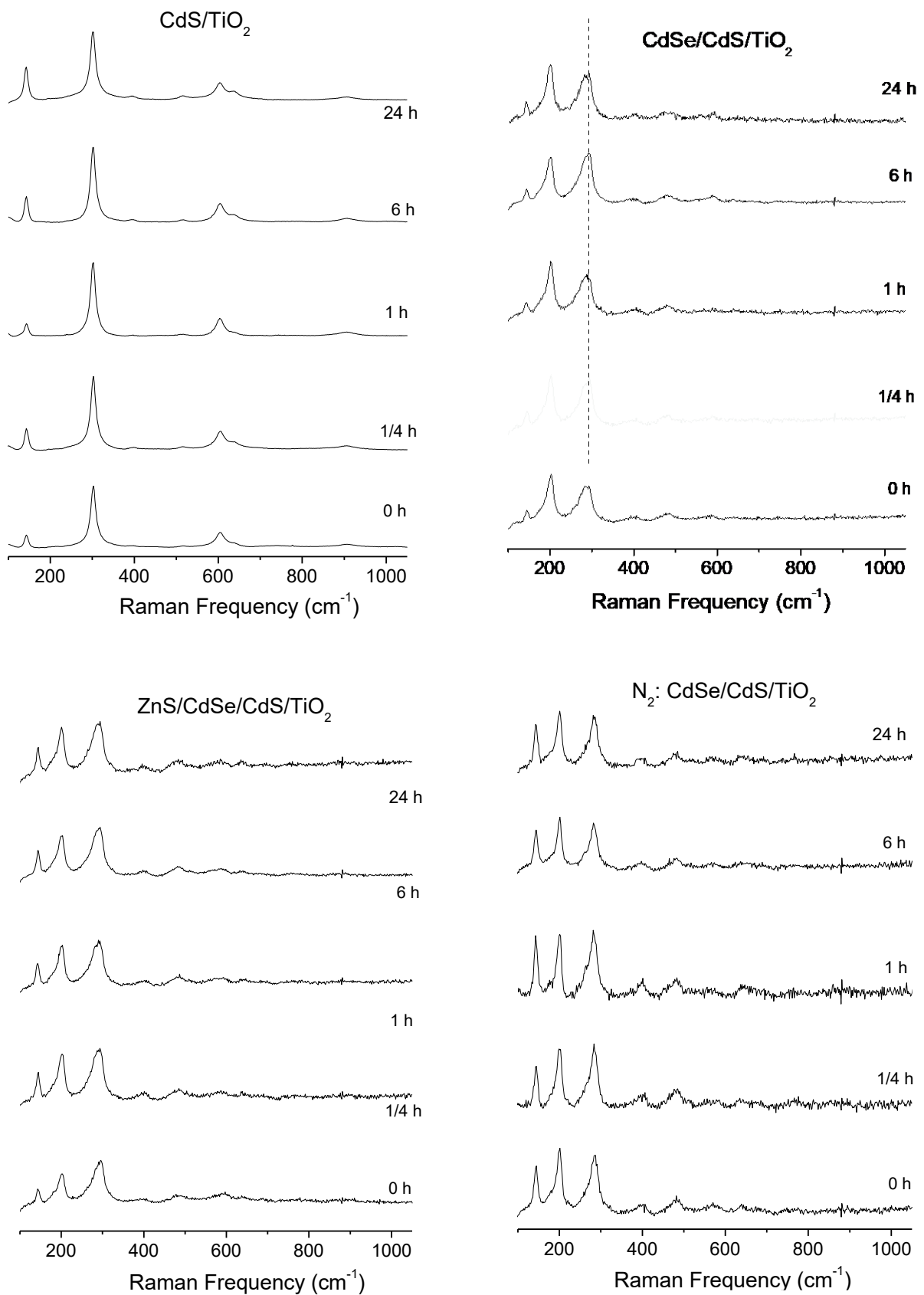
Σχήμα 43. Φάσματα Raman των φωτοηλεκτροδίων κατά τη γήρανση υπό την ακτινοβολία 1 ήλιου.

Από το παραπάνω σχήμα παρατηρείται ότι τα υμένα που δεν έχουν ανοιπηθεί παρουσιάζουν έντονη φωτοδιάβρωση, με πλήρη απώλεια της κορυφής του CdS στα 300 cm^{-1} μετά από έκθεση για 24 ώρες σε προσομοίωση ακτινοβολίας 1 ήλιου. Τα υμένα που ανοιπήθηκαν στον αέρα στους 400°C παρουσιάζουν ήπια μείωση της κορυφής CdS και εκείνα που ανοιπήθηκαν σε ατμόσφαιρα N_2 παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα, γιατί η κορυφή στα 300 cm^{-1} εμφανίζεται και μάλιστα αρκετά ενισχυμένη μετά από 24h.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ο λόγος της έντασης των κορυφών Raman του CdS προς το TiO_2 σε συνάρτηση με τις ώρες φωτοβολήσης των δειγμάτων. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω παρατηρείται μια έντονη πτώση στο λόγο των εντάσεων στην περίπτωση του δείγματος χωρίς ανόπτηση, μια ήπια πτώση στο λόγο των εντάσεων στην περίπτωση της ανόπτησης στον αέρα και μεγάλη σταθερότητα στο δείγμα που έχει γίνει ανόπτηση σε ατμόσφαιρα αζώτου. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η ατμόσφαιρα αζώτου συμβάλλει στη δημιουργία σταθερών στη φωτοδιάβρωση κβαντικών τελειών CdS.



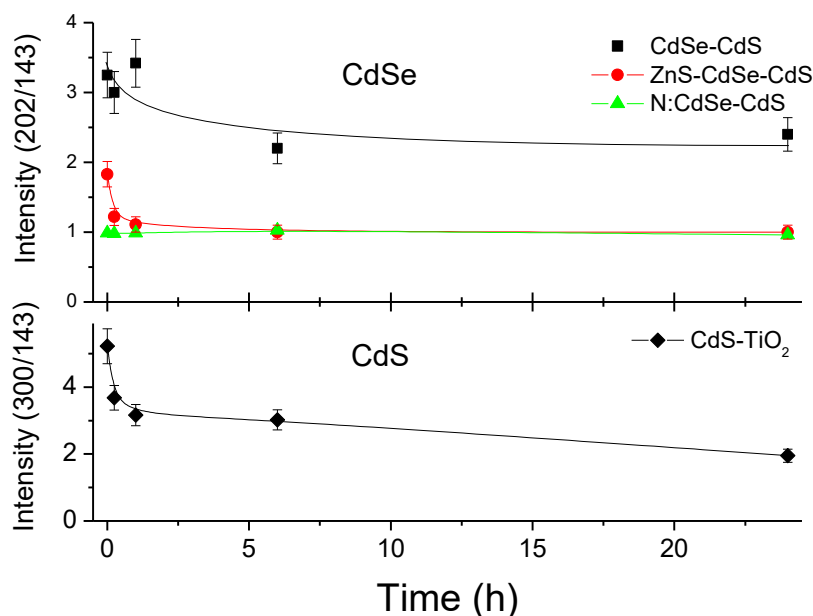
Σχήμα 44. Ο λόγος της έντασης των κορυφών Raman του CdS στα 300 cm^{-1} σε σχέση με την ένταση της κορυφής του TiO_2 στα 143 cm^{-1} σε συνάρτηση με το χρόνο γήρανσης.

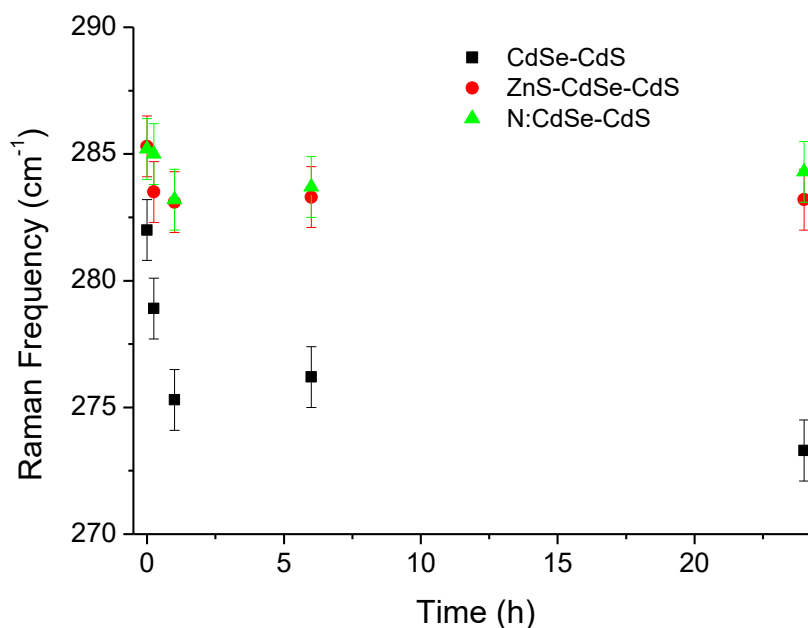


Σχήμα 45. Φάσματα Raman των φωτοηλεκτροδίων κατά τη γήρανση υπό την ακτινοβολία 1 ήλιου.

Στο παραπάνω σχήμα, τα υμένα CdS/TiO_2 παρουσιάζουν σημαντική αποικοδόμηση όπως φαίνεται από την αύξηση της έντασης των κορυφών του TiO_2 σε σχέση με αυτό του CdS . Τα υπόλοιπα υμένα δείχνουν υψηλή σταθερότητα όσον αφορά τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά Raman, παρουσιάζοντας ωστόσο σημαντικές μεταβολές στις εντάσεις των κορυφών. Στα υμένα $\text{CdSe}/\text{CdS}/\text{TiO}_2$ παρατηρείται μια συστηματική μετατόπιση προς το ερυθρό της κορυφής CdSSe στα 283 cm^{-1} με την αύξηση του χρόνου γήρανσης. (Η μετατόπιση είναι εμφανής με τη βοήθεια μιας κατακόρυφης γραμμής). Τα υμένα των $\text{ZnS}/\text{CdSe}/\text{CdS}/\text{TiO}_2$ και των $\text{N}_2:\text{CdSe}/\text{CdS}/\text{TiO}_2$ παρουσιάζουν πολύ παρόμοια εξέλιξη φασμάτων, με μια μικρή μετατόπιση της κορυφής CdSSe στο ερυθρό στην περιπτώση του υμενίου με το άζωτο. Το γεγονός αυτό δείχνει τη σταθερότητα που προσφέρει στις κβαντικές τελείες η παρουσία του ZnS και του αζώτου.

Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζεται η ανάλυση των δεδομένων Raman όσον αφορά την αναλογία της έντασης της κορυφής του CdS στα 300 cm^{-1} (για το δείγμα CdS/TiO_2) ή της κορυφής του CdSe στα 202 cm^{-1} (για τα άλλα τρία δείγματα) σε σχέση με την ένταση της κορυφής του TiO_2 στα 143 cm^{-1} . Προφανώς, η κορυφή CdS χάνει το 63% της αρχικής σχετικής της έντασης μετά από έκθεση στο φως για 24 ώρες. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα δείγματα CdSe , τα οποία χάνουν σημαντικό τμήμα της σχετικής έντασης CdSe Raman (έως και 40%) κατά την πρώτη ώρα γήρανσης. Το δείγμα $\text{CdSe}/\text{CdS}/\text{TiO}_2$ το οποίο έχει ανοιχθεί σε ατμόσφαιρα αζώτου καθώς και το υμένο με το ZnS φαίνεται να είναι πολύ σταθερά χωρίς απώλεια της έντασης της κορυφής CdSe Raman. Τέλος, στο φιλμ $\text{CdSe}/\text{CdS}/\text{TiO}_2$ η κορυφή CdSSe στα 282 cm^{-1} μετατοπίζεται στα 273 cm^{-1} , ενώ στα υπόλοιπα υμένα παραμένει ανεπηρέαστη από τη γήρανση. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι οι κβαντικές τελείες (πυρήνα) φλοιού (CdS) CdSe είναι σταθερότερες από τις σκέτες CdS αλλά παρουσιάζουν και αυτές προβλήματα φωτοδιάβρωσης. Κρίνεται λοιπόν απαραίτητη η προστασία τους είτε με ZnS είτε με ανόπτηση σε ατμόσφαιρα αζώτου προκειμένου να διατηρήσουν ανεπηρέαστα τα χαρακτηριστικά τους.



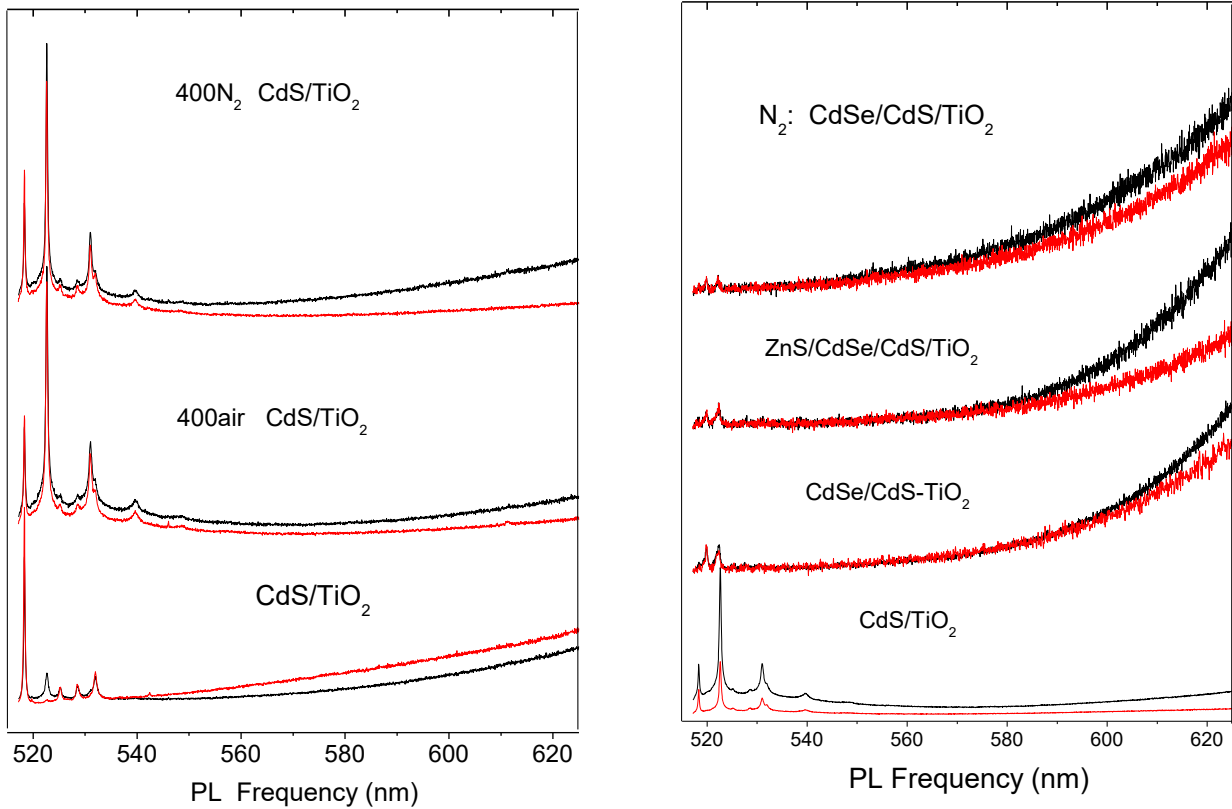


Σχήμα 46. (a) ο λόγος της έντασης των κορυφών Raman του CdS στα 300 cm^{-1} για το δείγμα CdS/TiO₂ ή της κορυφής του CdSe στα 202 cm^{-1} (για τα άλλα τρία δείγματα) σε σχέση με την ένταση της κορυφής του TiO₂ στα 143 cm^{-1} και (b) η συχνότητα της κορυφής Raman CdSSe στα 283 cm^{-1} σε συνάρτηση με το χρόνο γήρανσης.

6.5 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας PL

Στα παρακάτω σχήματα (47a,b) παρουσιάζονται τα φάσματα PL στην περιοχή από 515 έως 625 nm. Οι μαύρες γραμμές αντιστοιχούν σε φάσματα PL πριν από την ακτινοβόληση και οι κόκκινες σε φάσματα μετά από ακτινοβόληση για 24 ώρες. Τα φάσματα παρουσιάζουν την ουρά μιας κρυμμένης ευρείας κορυφής PL που εκτείνεται πολύ πάνω από τα 620 nm, αλλά δεν είναι προσβάσιμη από το όργανό μας. Αυτή η κορυφή μπορεί να θεωρηθεί ότι σχετίζεται με τις κβαντικές τελείες CdSSe για τα τρία δείγματα που περιλαμβάνουν CdSe. Για τα δείγματα που αποτελούνται μόνο από CdS, η κορυφή μπορεί να αποδοθεί στην επανασύνδεση των παγιδευμένων φορέων στις θέσεις που παρουσιάζουν ατέλειες [4]. Στα δείγματα που έχουν ευαισθητοποιηθεί μόνο με CdS, παρατηρείται μια ασθενής μείωση του σήματος PL με τη γήρανση για τα υμένια που έχουν υποστεί ανόπτηση στους 400°C είτε στον αέρα είτε στο N₂. Αντίθετα, τα μη ανοιπημένα δείγματα παρουσιάζουν αύξηση του σήματος PL παρά τη μείωση του αντίστοιχου σήματος Raman, υποδηλώνοντας πιθανή αύξηση του αριθμού των θέσεων ατελειών με την έκθεση στη φωτεινή ακτινοβολία. Τα δείγματα που έχουν ευαισθητοποιηθεί με κβαντικές τελείες CdS και CdSe, παρουσιάζουν μείωση του σήματος PL που μπορεί να αποδοθεί, σε μεγάλο βαθμό, στη μείωση της ποσότητας των κβαντικών τελειών CdS ή CdSe εξαιτίας της φωτοδιάβρωσης. Αυτό είναι εμφανές τόσο στα δείγματα CdS/TiO₂ όπου

η μείωση του σήματος PL ακολουθεί τη μείωση του αντίστοιχου σήματος Raman, όσο και στα υπόλοιπα υμένια, όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα όπου η σχετική ένταση της κορυφής Raman του CdSe στα 202 cm^{-1} μειώνεται με τη γήρανση των δειγμάτων.



Σχήμα 47. Φάσματα PL των φιλμ πριν (μαύρο) και 24 h μετά (κόκκινο) τη γήρανση

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τις παραπάνω φασματοσκοπικές αναλύσεις συμπεραίνεται ότι σε όλα τα φιλμ παρουσιάστηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές των κβαντικών τελειών CdS και CdSe, γεγονός που δείχνει ότι πραγματοποιήθηκε επιτυχής εναπόθεσή τους. Η ακμή απορρόφησης για τις κβαντικές τελείες CdS βρίσκεται περίπου στα 530 nm, ενώ για τις CdSe περίπου στα 715 nm. Τα υμένια CdS-TiO₂ που δεν έχουν υποστεί ανόπτηση παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα στα 510 nm, γεγονός που είναι ενδεικτικό του μικρότερου μεγέθους κβαντικών τελειών CdS. Στη φασματοσκοπία Raman δύο κορυφές παρατηρήθηκαν στα 280 (κορυφή CdS_xSe_{1-x}) και στα 292 cm⁻¹ (κορυφή LO CdS) που αποδόθηκαν στο μεικτό στρώμα CdS_xSe_{1-x} που σχηματίστηκε μεταξύ των κβαντικών τελειών CdSe και CdS. Οι κορυφές αυτές παρουσιάστηκαν και στα φάσματα Raman του προηγούμενου κεφαλαίου, όπου η εναπόθεση των κβαντικών τελειών έγινε με διαφορετικό τρόπο. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι και οι δύο αυτές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιτυχή παρασκευή κβαντικών τελειών. Ακόμη, είναι ενδιαφέρον ότι με την προσθήκη του CdSe, δεν παρατηρούνται κορυφές Raman που σχετίζονται με το CdS αποκλειστικά.

Όσον αφορά τη γήρανση των δειγμάτων, τα υμένια CdS/TiO₂ τα οποία δεν έχουν υποστεί καμία περεταίρω επεξεργασία, παρουσιάζουν εμφανείς οπτικές αλλαγές παρουσιάζουν και σημαντική υποβάθμιση, η οποία αρχίζει αμέσως μετά από μια σύντομη ακτινοβολία 15 λεπτών. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μείωση της ποσότητας του θείουχου καδμίου στην επιφάνεια καθώς και εμφάνιση της στοιβάδας TiO₂. Κατά τη διάρκεια της περιόδου πλήρους γήρανσης (24 ώρες), η ένταση των κορυφών ανακλαστικότητας και διαπερατότητας των CdS QDs μειώνεται και αυξάνεται η ένταση της κορυφής του υποστρώματος TiO₂ στα 380 nm. Επίσης η κορυφή απορρόφησης του CdS παρουσιάζει μετατόπιση στο κυανό από τα 530 στα 515 nm, γεγονός που υποδηλώνει τη μείωση του μεγέθους των κβαντικών τελειών CdS. Τα ίδια αποτελέσματα προκύπτουν και από τη φασματοσκοπία Raman, όπου τα υμένια CdS/TiO₂ παρουσιάζουν σημαντική αποικοδόμηση όπως φαίνεται από την αύξηση της έντασης των κορυφών του TiO₂ σε σχέση με αυτό του CdS.

Τα φιλμ CdS που έχουν υποστεί ανόπτηση, είτε στον αέρα είτε σε ατμόσφαιρα αζώτου, παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα μετά από έκθεση σε φως μέχρι και 24 ώρες. Στα ηλεκτρόδια CdSe/CdS/TiO₂, παρατηρείται μικρή μετατόπιση του μήκους κύματος απορρόφησης προς το ερυθρό, μετά τη γήρανση. Τα άλλα δύο φωτοηλεκτρόδια CdSe/CdS/TiO₂ με προστασία ZnS ή ανόπτηση σε περιβάλλον N₂ δεν παρουσιάζουν αποικοδόμηση, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για χρήση σε ηλιακά κελιά. Όσον αφορά τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά Raman, τα υμένια που ανοιπήθηκαν στον αέρα στους 400°C παρουσιάζουν ήπια μείωση της κορυφής CdS και εκείνα που ανοιπήθηκαν σε ατμόσφαιρα N₂ παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα. Τα υπόλοιπα υμένια δείχνουν υψηλή σταθερότητα παρουσιάζοντας ωστόσο μεταβολές στις εντάσεις των κορυφών. Από τα παραπάνω μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι η προστασία με ZnS ή ανόπτηση σε περιβάλλον N₂ αποτελούν ασφαλείς μεθόδους για την προστασία των κβαντικών τελειών CdS/CdSe.

Βιβλιογραφία

- [1] C.F. Chi, S.Y. Liao, Y.L. Lee, The heat annealing effect on the performance of CdS/CdSe-sensitized TiO₂ photoelectrodes in photochemical hydrogen generation, *Nanotechnology*, 15, 21, 2, 025202, (2010).
- [2] T. Orii, S.-I. Kaito, K. Matsuishi, S. Onari, T. Arai Photoluminescence of CdS nanoparticles suspended in vacuum and its temperature increase by laser irradiation, *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, 9743, (2002).
- [3] B. Schreder, C. Dem, M. Schmitt, A. Materny, W. Kiefer, U. Winkler and E. Umbach, Raman spectroscopy of II-VI semiconductor nanostructures: CdS quantum dots, *J. Raman Spectrosc.*, 34, 100, (2003).
- [4] A.G. Kontos, V. Likodimos, E. Vassalou, I. Kapogianni, Y.S. Raptis, C. Raptis, P. Falaras, Nanostructured titania films sensitized by quantum dot chalcogenides, *Nanoscale Research Letters*, 6, 266, (2011).

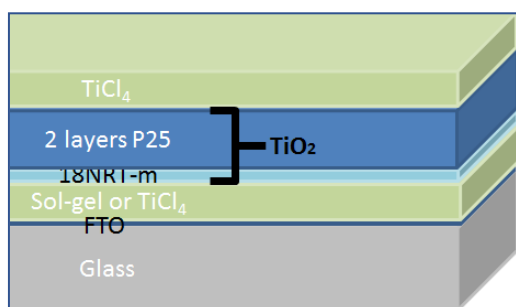
Κεφάλαιο 7: Μελέτη της επίδρασης της δομής του TiO_2 του φωτοηλεκτροδίου στην απόδοση των ηλιακών κυψελίδων κβαντικών τελειών

Στα πλαίσια της διεξαγόμενης έρευνας για τη βελτίωση της απόδοσης των ηλιακών κυψελίδων κρίθηκε απαραίτητο να μελετηθεί η επίδραση της δομής του TiO_2 του φωτοηλεκτροδίου ηλιακών κελιών που είναι ευαίσθητοποιημένα με κβαντικές τελείες πυρήνα (φλοιού) CdS-ZnS/CdSe/ZnS . Στόχος του σχεδιασμού και της βελτιστοποίησης του μεσοπορώδους φιλμ TiO_2 είναι η αύξηση της εναποτιθέμενης ποσότητας κβαντικών τελειών, η μείωση της διαδρομής των ηλεκτρονίων στο TiO_2 και η αναστολή της επανασύνδεσης φορτίου [1-6].

Στη βιβλιογραφία, αναγνωρίζεται ότι η προκατεργασία του γυαλιού FTO και/ή του μεσοπορώδους φιλμ TiO_2 με διάλυμα TiCl_4 για να σχηματιστεί ένα συμπαγές στρώμα TiO_2 με πάχος εκατοντάδων νανομέτρων ωφελεί την φωτοβολταϊκή απόδοση [7,8]. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η επεξεργασία το TiCl_4 χρησιμοποιείται στο γυαλί FTO, σε ορισμένες περιπτώσεις, εκτελείται στο μεσοπορώδες φιλμ TiO_2 και σε μερικές περιπτώσεις και στα 2 30-32. Επίσης, το πάχος του διαφανούς στρώματος TiO_2 ποικίλει από 2 μm έως 19 μm [9-14].

Η βελτιστοποίηση που ακολουθεί περιλαμβάνει την εύρεση της κατάλληλης συμπαγούς στοιβάδας ανάμεσα στο sol-gel τιτανίας και στο TiCl_4 , καθώς και τη μελέτη της επίδρασης του TiCl_4 πάνω στη μεσοπορώδη στοιβάδα. Επιπλέον, εξετάστηκε και βελτιστοποιήθηκε το πάχος του TiO_2 . Το πορώδες και το πάχος του διαφανούς στρώματος τιτανίας ελέγχθηκαν με τροποποίηση της συγκέντρωσης αιθυλοκυτταρίνης (ethyl cellulose) στην πάστα πρόδρομης ουσίας. Μελετήθηκε ακόμη η προσθήκη στοιβάδας σκέδασης πάνω από τη μεσοπορώδη στοιβάδα. Για την περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης των ηλιακών κελιών, ελέγχθηκε η αντίδραση κατά τη διάρκεια σχηματισμού CdSe για τη σύνθεση των κβαντικών τελειών CdSe .

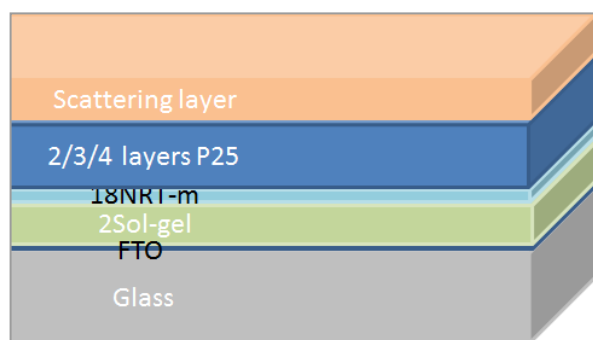
7.1 Βελτιστοποίηση της ανόδου με χρήση TiCl_4 και TiO_2 sol-gel



Σχήμα 48. Δομή ανόδου για τη μελέτη της συμπαγούς στοιβάδας και του TiCl_4 .

Αρχικά προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των υλικών της συμπαγούς στοιβάδας στην απόδοση των ηλιακών κελιών, παρασκευάστηκαν ηλεκτρόδια, τα οποία είχαν δύο διαφορετικά είδη συμπαγούς στοιβάδας (CL), το sol-gel TiO_2 και το TiCl_4 . Τα δύο αυτά υλικά παρασκευάστηκαν με τον τρόπο που αναφέρεται στο κεφάλαιο 4.2.1. Στη συνέχεια εναποτέθηκε η μεσοπορώδης στοιβάδα τιτανίας (ML), η οποία αποτελείται από δύο διαφορετικές πάστες: 1) την τροποποιημένη πάστα 18NRT(18NRTm), η οποία περιλαμβάνει ένα στρώμα αραιωμένης πάστας TiO_2 (60%w, 18NR-T, Dyesol) σε μείγμα αιθυλοκυτταρίνης (ethyl cellulose) και τερπινέλης (terpineol) (1:9 w/w) και 2) την εμπορική Evonics P25, η οποία έχει εναποτεθεί πάνω στην πρώτη στρώση με την τεχνική doctor blade. Τέλος, πάνω από το μεσοπορώδες TiO_2 προστέθηκε TiCl_4 για να μελετηθεί το αν και κατά πόσο συνεισφέρει στην ενίσχυση της έγχυσης των ηλεκτρονίων.

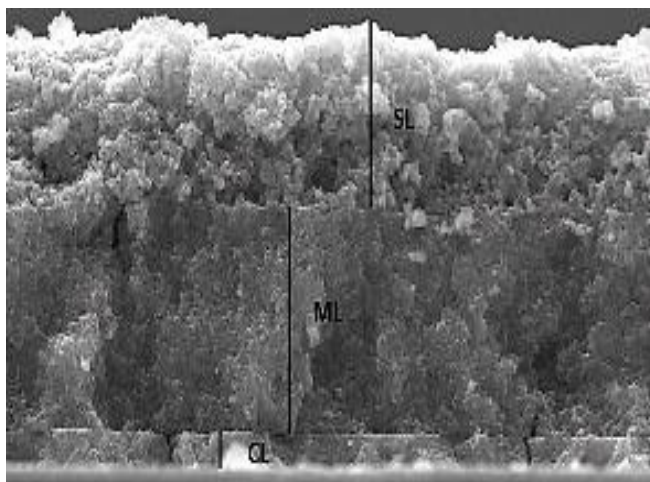
7.2 Κατεργασίες της μεσοπορώδους στοιβάδας P25 (ML) και της στοιβάδας σκέδασης (SL)



Σχήμα 49. Δομή ανόδου για τη μελέτη της μεσοπορώδους στοιβάδας και της στοιβάδας σκέδασης

Η μεσοπορώδης στοιβάδα (ML) παρασκευάστηκε με εναπόθεση της πάστας Evonics P25 TiO_2 σε υπόστρωμα 18NRTm (Dyesol) [15]. Η βελτιστοποίηση του πάχους της στοιβάδας επιτεύχθηκε, αυξάνοντας τον αριθμό των εναποθέσεων Evonics P25 από 2 έως και 4, που αντιστοιχούσαν σε φιλμ πάχους 9.6 μm , 15.3 μm και 24.2 μm , αντίστοιχα. Στη συνέχεια, προκειμένου να ενισχυθεί η ικανότητα απορρόφησης του φωτός, η πάστα τιτανίας Dyesol (WER 4.0), που περιέχει υψηλής διασποράς σωματίδια ανατάση (250nm έως 350nm) και προκαλεί σκέδαση του φωτός, εναποτέθηκε στην κορυφή της μεσοπορώδους στοιβάδας, με τη μέθοδο doctor blade. Η ρύθμιση του πάχους και σ' αυτήν την περίπτωση, επιτυγχάνεται με την αύξηση του αριθμού των εναποθέσεων από 1 σε 2.

Έτσι, τα ιδανικά φωτοηλεκτρόδια αποτελούνται από μια συμπαγή στοιβάδα (CL), μια μεσοπορώδη στοιβάδα μεικτό (18 NRTm + P25), (ML) και μια στοιβάδα σκέδασης (SL).



Εικόνα 19. Εικόνα μικροσκοπίου SEM που περιλαμβάνει τις 3 διαφορετικές στοιβάδες: τη συμπαγή στοιβάδα (CL), τη μεσοπορώδη στοιβάδα (ML) που είναι λιγότερο συμπαγής και τη στοιβάδα σκέδασης (SL) που αποτελείται από σπογγώδεις ιστούς με δενδριτικές δομές.

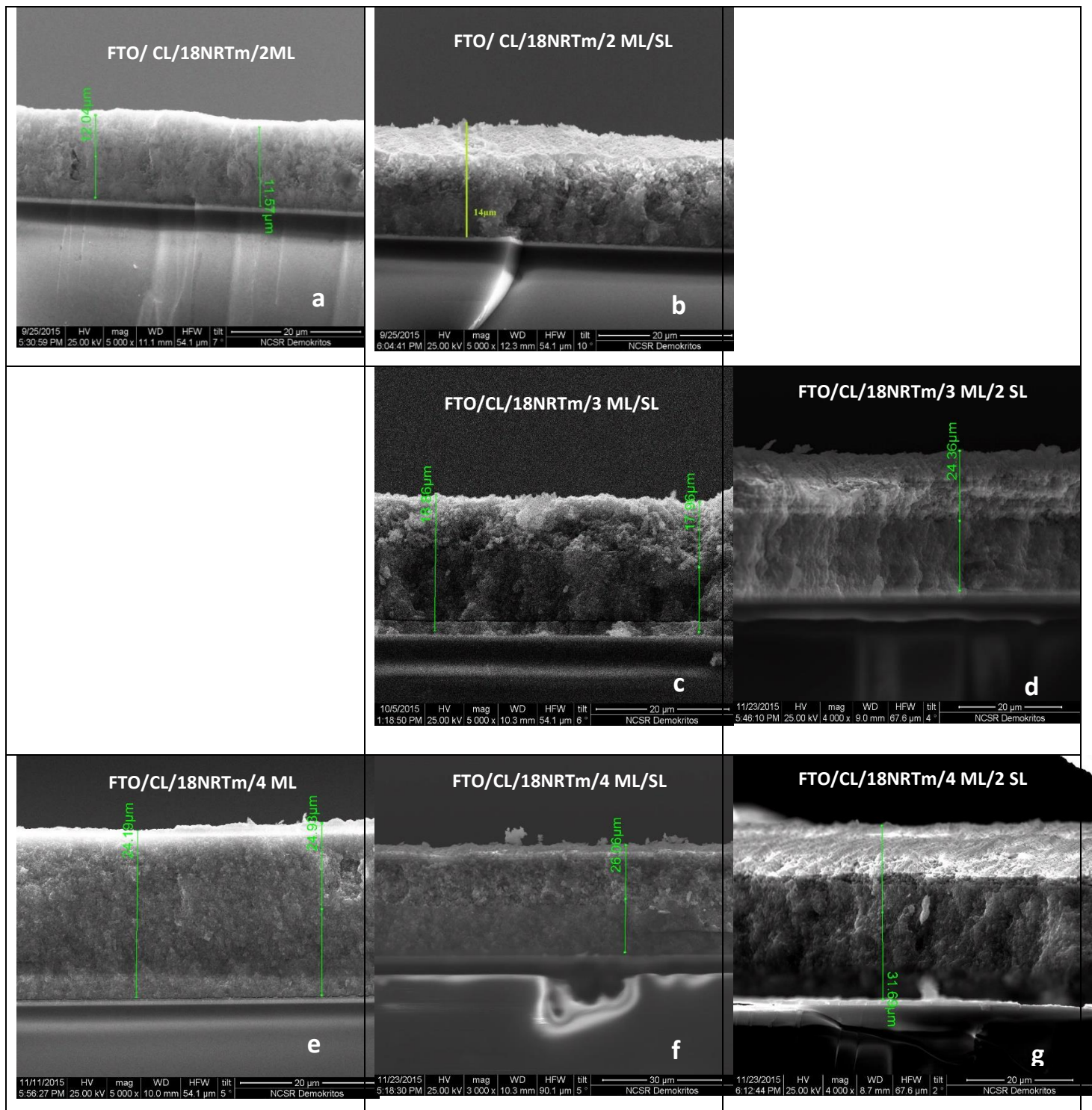
7.3 Δημιουργία κελύφους CdSe

Μετά τη βελτιστοποίηση του υμενίου της τιτανίας ακολούθησε η βελτιστοποίηση των συνθηκών της αντίδρασης για τη δημιουργία των κβαντικών τελειών CdSe. Οι κβαντικές τελείες κελύφους CdSe, σχηματίστηκαν, χρησιμοποιώντας την τεχνική απόθεσης χημικού λουτρού (CBD), όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.6 σε κβαντικές τελείες πυρήνα CdS-ZnS που σχηματίστηκαν με τη μέθοδο SILAR, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.3. Κατά τη διάρκεια της τεχνικής CBD, οι πρόδρομες ενώσεις του σεληνίου και του καδμίου απελευθερώνουν αργά ιόντα Se^{2-} και Cd^{2+} τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους, μετά από προσρόφησή τους στο υπόστρωμα. Για τον έλεγχο της αντίδρασης αυτής, η CBD πραγματοποιήθηκε στους 0.5°C για 8 ημέρες, έτσι ώστε η ταχύτητά της να είναι μικρή αλλά να έχει μεγάλο χρόνο και δυνατότητα διείσδυσης. Έτσι, σχηματίζονται σε όλο το πάχος του TiO_2 κβαντικές τελείες CdSe μικρότερου μεγέθους και τα ηλιακά κελιά έχουν μεγαλύτερη απόδοση. Η διαδικασία αυτή εφαρμόστηκε στα ηλεκτρόδια ανόδου τιτανίας με διαφορετικό πάχος μεσοπορώδους στοιβάδας TiO_2 P25 και διαφορετικό πάχος στρώματος στοιβάδας σκέδασης.

7.4 Ηλεκτρολύτης, ηλεκτρόδιο καθόδου CoS-CuS και κατασκευή ηλιακής κυψελίδας

Για την κατασκευή των ηλιακών κελιών ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα S, Na_2S συγκέντρωσης 2M. Ως ηλεκτρόδιο καθόδου χρησιμοποιήθηκε το σύνθετο ηλεκτρόδιο CoS-CuS το οποίο παρασκευάστηκε με ηλεκτροχημική απόθεση ενός σταδίου σε γυάλινο υπόστρωμα FTO, χρησιμοποιώντας μείγματα $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και θειουρία ως πηγή θείου, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.9.1. Οι δομικές και ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες [προς το χρησιμοποιούμενο (S^{2-}/S) ζεύγος οξειδοαναγωγής] βελτιστοποιήθηκαν με μεταβολή της συγκέντρωσης του προδρόμου και του χρόνου ηλεκτραπόθεσης. Περισσότερες λεπτομέρειες για το ηλεκτρόδιο καθόδου θα αναφερθούν στο επόμενο κεφάλαιο.

7.5 Αποτελέσματα μικροσκοπίας SEM



Εικόνα 20. Εικόνες μικροσκοπίας SEM για τα διαφορετικά ηλεκτρόδια ανόδου

Η μορφολογία των φωτοηλεκτροδίων ελέγχθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με PHILIPS Quanta Inspect_Scanning Electron Microscope με energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX). Ελήφθησαν εικόνες εγκάρσιας τομής, έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση των πολλαπλών στρώματων τιτανίας στο συνολικό πάχος του ηλεκτροδίου.

Από τις παραπάνω εικόνες παρατηρείται ότι με την αύξηση της μεσοπορώδους στοιβάδας από 2 σε 4 στρώματα διπλασιάζεται το πάχος του ηλεκτροδίου (από 12 (εικ. 20a) σε 24 μm (εικ. 20e)), γεγονός που αποδεικνύει ότι το πάχος της μεσοπορώδους στοιβάδας είναι περίπου 6 μm . Με την προσθήκη της πρώτης στοιβάδας σκέδασης παρατηρείται μικρή αύξηση του συνολικού πάχους του ηλεκτροδίου, ενώ με την προσθήκη και δεύτερης η αύξηση αυτή φτάνει περίπου στα 6 μm . Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι μετά από κάθε απόθεση τιτανίας ακολουθούσε ψήσιμο που προκάλεσε μείωση του πάχους της ήδη αποτεθμένης τιτανίας. Έτσι, το ηλεκτρόδιο που αποτελείται από συμπαγή στοιβάδα τιτανίας ακολουθούμενη από 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας και 2 στρώσεις στοιβάδας σκέδασης έχει συνολικό πάχος 31.6 μm (εικόνα 20 g).

7.6 Φωτοβολταϊκή απόδοση

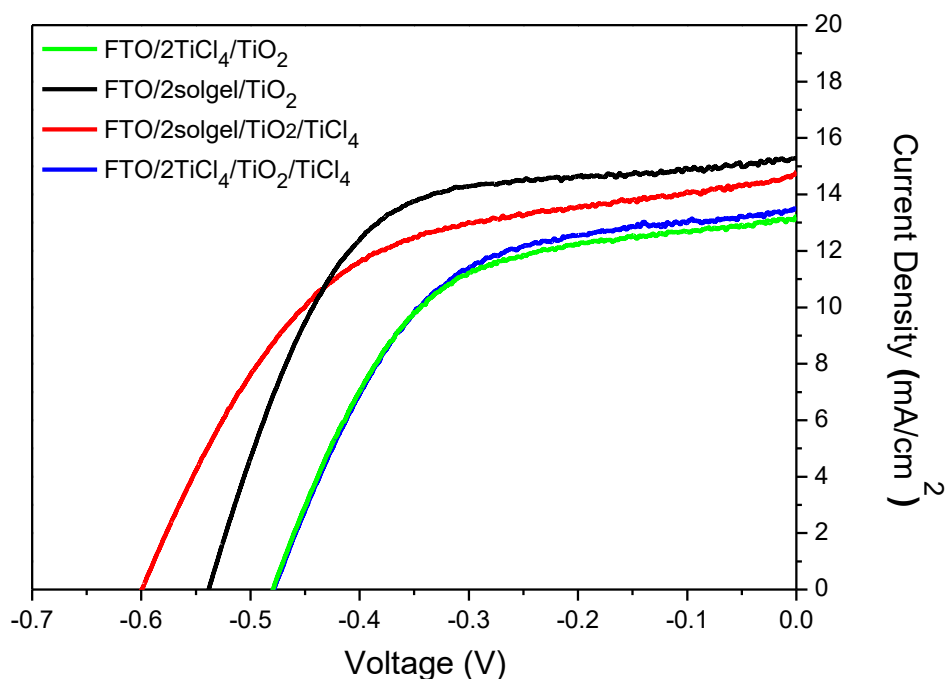
Οι μετρήσεις πυκνότητας φωτορεύματος-τάσης (J-V) πραγματοποιήθηκαν με φωτισμό των ηλιακών κελιών, χρησιμοποιώντας προσομοιωτή ηλιακού φωτός (1 ήλιος, 100 mW cm^{-2}) που εκπέμπεται από πηγή Xe, AM 1.5G (Oriel). Η ενεργός περιοχή ρυθμίστηκε σε 0.15 cm^2 , με μαύρο πέτασμα μπροστά από τα κελιά, προκειμένου να αποφευχθεί η έγχυση φωτός μέσα στο ηλιακό κελί. Τα χαρακτηριστικά διαγράμματα J-V καταγράφηκαν με γραμμική βαλτομετρία σάρωσης (LSV) σε ποτενσιοστάτη Autolab, σε λειτουργία 2 ηλεκτροδίων, με ρυθμό σάρωσης 20 mVs^{-1} .

7.6.1 Κατεργασίες της της ανόδου με χρήση TiCl_4 και TiO_2 sol-gel

Στο παρακάτω σχήμα 50 και πίνακα 10 παρουσιάζονται τα διαγράμματα J-V και τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά αντίστοιχα, των ηλιακών κελιών που είχαν φωτοάνοδο με διαφορετική συμπαγή στοιβάδα αλλά και TiCl_4 πάνω από τη μεσοπορώδη στοιβάδα.

Όσον αφορά στη συμπαγή στοιβάδα (CL), μεταξύ των 2 που μελετήθηκαν το sol-gel TiO_2 υπερέχει του TiCl_4 , παρουσιάζοντας βελτιωμένα όλα τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά. Φαίνεται δηλαδή, ότι το sol-gel TiO_2 μειώνει περισσότερο τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το FTO στον ηλεκτρολύτη. Η προσθήκη του TiCl_4 πάνω από τη μεσοπορώδη στοιβάδα έχει μελετηθεί στα DSSCs όπου παρατηρήθηκε ενίσχυση της πυκνότητας φωτορεύματος. Στα ηλιακά κελιά που είναι ευαίσθητοποιημένα με κβαντικές τελείες όπως φαίνεται στο σχήμα 50 και στον

πίνακα 10 η προσθήκη TiCl_4 αυξάνει την πυκνότητα φωτορεύματος και οριακά τα υπόλοιπα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά όταν χρησιμοποιείται το TiCl_4 ως συμπαγής στοιβάδα. Η οριακή αυτή βελτίωση έγκειται στο μειωμένο ρυθμό επανασύνδεσης στη διεπιφάνεια TiO_2 /ηλεκτρολύτη εξαιτίας της παθητικοποίησης των ελαττωμάτων της επιφάνειας του ναοκρυσταλλικού TiO_2 . Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται το TiO_2 ως συμπαγής στοιβάδα, όλα τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά των ηλιακών κελιών, εκτός από την τάση ανοιχτού κυκλώματος μειώνονται. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η χρήση του TiCl_4 δε βελτιώνει ιδιαίτερα τη λειτουργία των ηλιακών κελιών [16-18].



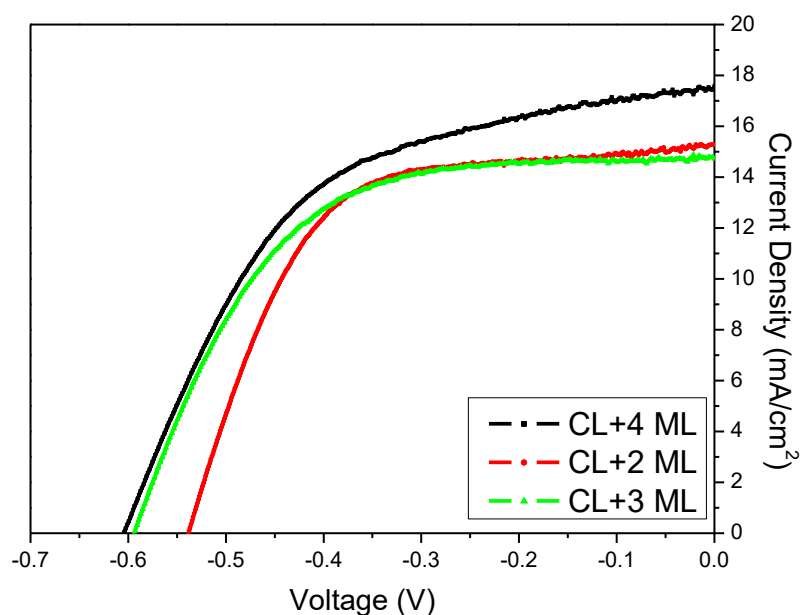
Σχήμα 50. διαγράμματα J-V των ηλιακών κελιών με διαφορετική συμπαγή στοιβάδα αλλά και TiCl_4 πάνω από τη μεσοπορώδη στοιβάδα.

Πίνακας 10. φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά των ηλιακών κελιών με διαφορετική συμπαγή στοιβάδα αλλά και TiCl_4 πάνω από τη μεσοπορώδη στοιβάδα.

	J_{sc} (mAcm^{-2})	V_{oc} (V)	$\eta\%$	FF
FTO/2 TiCl_4 /TiO ₂	13.22	0.48	0.55	3.47
FTO/2 sol-gel/TiO ₂	15.27	0.54	0.61	4.99
FTO/2 sol-gel/TiO ₂ /TiCl ₄	14.81	0.60	0.53	4.67
FTO/2 TiCl_4 /TiO ₂ /TiCl ₄	13.51	0.49	0.54	3.54

7.6.2 Κατεργασίες της μεσοπορώδους στοιβάδας P25 (ML) και της στοιβάδας σκέδασης (SL)

Στο παρακάτω σχήμα 51 και πίνακα 11 παρουσιάζονται τα διαγράμματα J-V και τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά των ηλιακών κελιών των οποίων η φωτοάνοδος αποτελείται από μια συμπαγή στοιβάδα sol-gel TiO₂ και 2, 3 ή 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας Evonic P25. Σε όλες τις περιπτώσεις ανάμεσα στη συμπαγή στοιβάδα και στην πρώτη στρώση της μεσοπορώδους, έχει προστεθεί μια στρώση 18NRT-modified, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.2.4.



Σχήμα 51. Διαγράμματα J-V των ηλιακών κελιών με 2, 3 ή 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας Evonic P25.

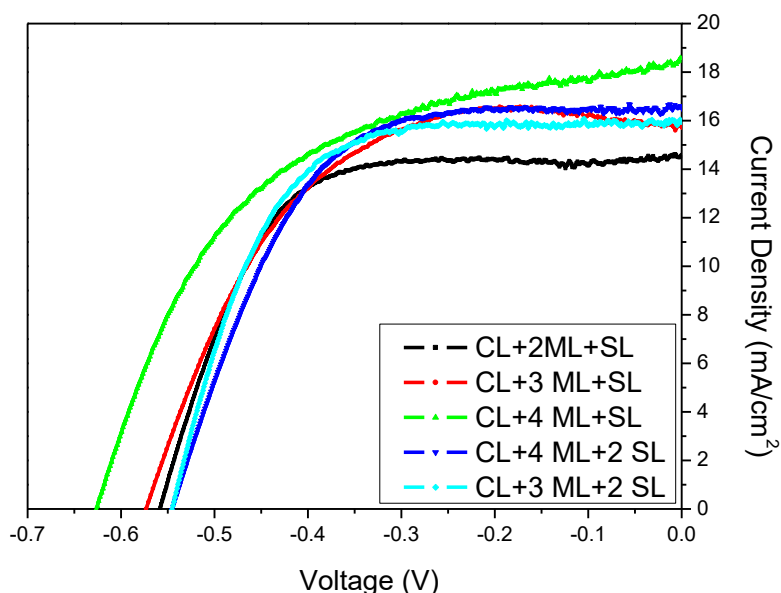
Πίνακας 11. Φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά των ηλιακών κελιών με 2, 3 ή 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας Evonic P25.

CL+ML	J_{sc} (mAcm ⁻²)	V_{oc} (V)	$\eta\%$	FF
CL+2 ML	15.27	0.54	0.61	4.99
CL+3 ML	14.83	0.59	0.59	5.12
CL+4 ML	17.58	0.60	0.52	5.52

Από το σχήμα 51 και τον πίνακα 11 παρατηρείται ότι με την αύξηση των εναποθέσεων του μεσοπορώδους στρώματος από 2 σε 3, υπάρχει αύξηση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος, οριακή μείωση της πυκνότητας ρεύματος και του παράγοντα

πλήρωσης και οριακή αύξηση της απόδοσης. Τα καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν για 4 εναποθέσεις, δηλαδή παρατηρείται σημαντική αύξηση του J_{sc} , καθώς και αύξηση της V_{oc} που οδηγούν σε σημαντική βελτίωση της απόδοσης σε 5.52%. Η βελτίωση αυτή οφείλεται κυρίως στην αύξηση της ποσότητας των κβαντικών τελειών που αποτίθενται στη μεσοπορώδη στοιβάδα [19,20].

Στο παρακάτω σχήμα 52 και πίνακα 12 παρουσιάζονται τα διαγράμματα J-V και τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά των ηλιακών κελιών των οποίων η φωτοάνοδος αποτελείται από μια συμπαγή στοιβάδα sol-gel TiO_2 , στη συνέχεια 2, 3 ή 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας Evonics P25 και τέλος 1 ή 2 στρώσεις στοιβάδας σκέδασης. Σε όλες τις περιπτώσεις ανάμεσα στη συμπαγή στοιβάδα και στην πρώτη στρώση της μεσοπορώδους, έχει προστεθεί μια στρώση 18NRT-modified, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.2.4.



Σχήμα 52. Διαγράμματα J-V των ηλιακών κελιών των οποίων η φωτοάνοδος αποτελείται από μια συμπαγή στοιβάδα sol-gel TiO_2 , στη συνέχεια 2, 3 ή 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας Evonics P25 και τέλος 1 ή 2 στρώσεις στοιβάδας σκέδασης.

Πίνακας 12. Φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά των ηλιακών κελιών των οποίων η φωτοάνοδος αποτελείται από μια συμπαγή στοιβάδα sol-gel TiO_2 , στη συνέχεια 2, 3 ή 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας Evonics P25 και τέλος 1 ή 2 στρώσεις στοιβάδας σκέδασης.

CL+ML+SL	J_{sc} (mAcm ⁻²)	V_{oc} (V)	$\eta\%$	FF
CL+2ML+SL	14.59	0.56	0.65	5.33
CL+3 ML+SL	15.70	0.58	0.58	5.31
CL+4 ML+SL	18.56	0.63	0.51	5.99

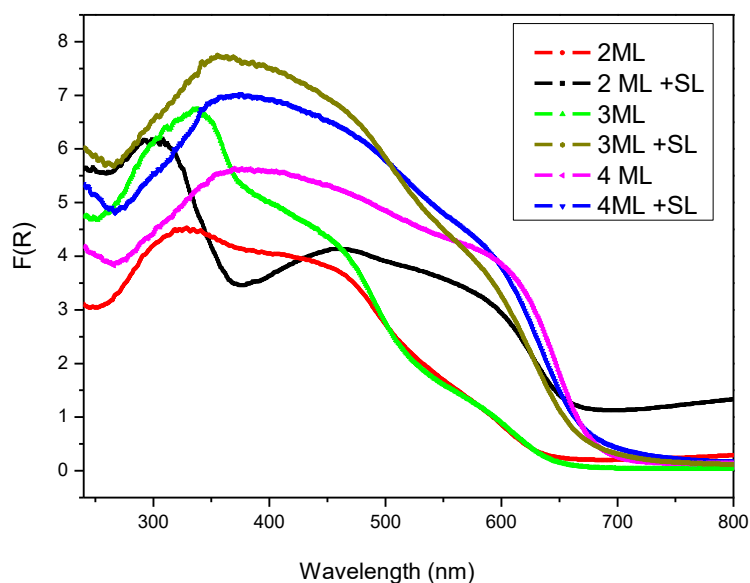
CL+3 ML+2 SL	15.94	0.54	0.65	5.59
CL+4 ML+2 SL	16.50	0.54	0.61	5.41

Με την προσθήκη της πρώτης στρώσης της στοιβάδας σκέδασης φωτός (SL) παρατηρείται βελτίωση σε όλα τα χαρακτηριστικά για όλα τα ηλιακά κελιά. Η τιμή FF φτάνει έως και 0.65, η Voc έως 0.63, το Jsc 18.56 και απόδοση έως 5.99%.

Τα ηλιακά κελιά που κατασκευάστηκαν με δύο στρώσεις στοιβάδας σκέδασης παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά. Το κελί με τις 3 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας παρουσιάζει αύξηση σχεδόν σε όλα τα χαρακτηριστικά και ιδιαίτερα στον FF, ο οποίος φτάνει στο 0.65. Η απόδοσή του φτάνει στο 5.59% και είναι η μεγαλύτερη απόδοση για το ηλιακό κελί με τρεις στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας. Το κελί με τις 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας παρουσιάζει αύξηση μόνο στην τιμή του παράγοντα πλήρωσης και μείωση όλων των υπόλοιπων χαρακτηριστικών. Έτσι, η μεγαλύτερη απόδοση για το ηλιακό κελί με 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας παρουσιάζεται στη 1 στρώση στοιβάδας σκέδασης.

7.6.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας υπεριώδους - ορατού (UV-Vis)

Για να μελετηθεί περαιτέρω η επίδραση της μεσοπορώδους στοιβάδας και της στοιβάδας σκέδασης της τιτανίας στις επιδόσεις των ηλιακών κελιών, μετρήθηκε η απορρόφηση των φωτοανόδων οι οποίες αποτελούνταν από 2,3 ή 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας με την προσθήκη ή μη 1 στοιβάδας σκέδασης.

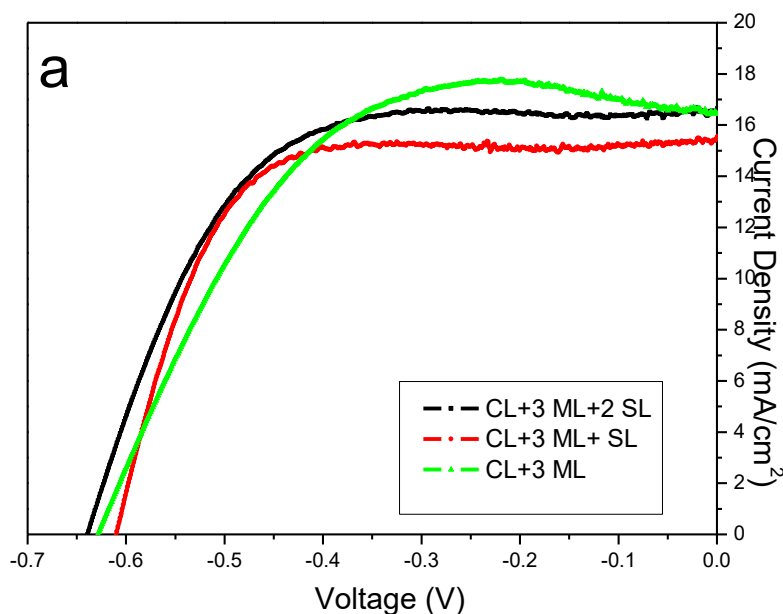


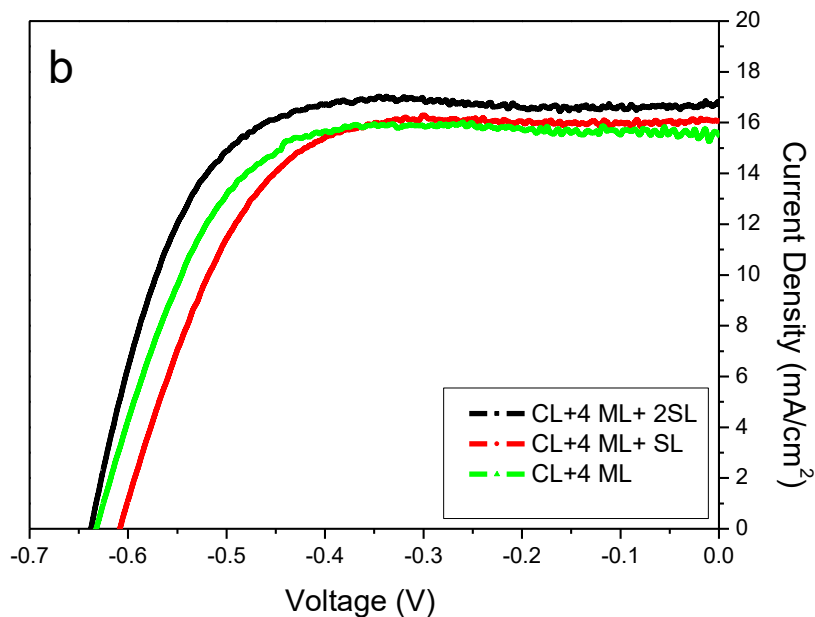
Σχήμα 53. Διαγράμματα απορρόφησης των φωτοανόδων οι οποίες αποτελούνταν από 2,3 ή 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας με την προσθήκη ή μη 1 στοιβάδας σκέδασης.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 53 με την αύξηση των στρώσεων της μεσοπορώδους στοιβάδας από 2 σε 3 και σε 4 παρατηρείται αύξηση της απορρόφησης. Ιδιαίτερη διαφορά παρατηρείται από τις 3 στις 4 στρώσεις γεγονός που υποδεικνύει ότι σχηματίζεται μεγαλύτερος αριθμός κβαντικών τελειών. Παράλληλα, αυξάνοντας τις στρώσεις από 3 σε 4, παρατηρείται μετατόπιση του κατώφλιου απορρόφησης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος που συνάδει με σχηματισμό κβαντικών τελειών μεγαλύτερου μεγέθους. Με την προσθήκη της στοιβάδας σκέδασης παρατηρείται αύξηση της απορρόφησης σε όλα τα ηλεκτρόδια εξαιτίας του σχηματισμού περισσότερων κβαντικών τελειών. Στις περιπτώσεις των 2 και 3 στρώσεων μεσοπορώδους στοιβάδας, με την προσθήκη της στοιβάδας σκέδασης το κατώφλι απορρόφησης μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, υποδεικνύοντας το σχηματισμό μεγαλύτερου μεγέθους κβαντικών τελειών. Κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται στην περίπτωση του ηλεκτροδίου με 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας. Παρόμοια φάσματα απορρόφησης παρουσιάζουν τα ηλεκτρόδια με 3 και 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας στην οποία έχει προστεθεί και στοιβάδα σκέδασης [3,11, 12,15, 21-23].

7.6.4 Αποτελέσματα βελτιστοποίησης των συνθηκών της αντίδρασης για τη δημιουργία κβαντικών τελειών CdSe

Τα υμένια με 3 και 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας και με 1 και 2 στρώσεις στοιβάδας σκέδασης αφού ευαισθητοποιήθηκαν με κβαντικές τελείες CdS-ZnS με τη μέθοδο SILAR, ευαισθητοποιήθηκαν με κβαντικές τελείες CdSe με τη μέθοδο εναπόθεσης μέσω χημικού λουτρού στους 0.5°C για 8 ημέρες. Για να ερευνηθεί η αποτελεσματικότητα της βελτιστοποίησης των συνθηκών της αντίδρασης μετρήθηκαν τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά των ηλιακών κυψελίδων. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 54a και b και στον πίνακα 13.





Σχήμα 54. Διαγράμματα J-V των υμενίων με 3(a) και 4(b) στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας και με 1 και 2 στρώσεις στοιβάδας σκέδασης μετά τη βελτιστοποίηση του CdSe

Πίνακας 13. Φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά των υμενίων με 3 και 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας και με 1 και 2 στρώσεις στοιβάδας σκέδασης μετά τη βελτιστοποίηση του CdSe

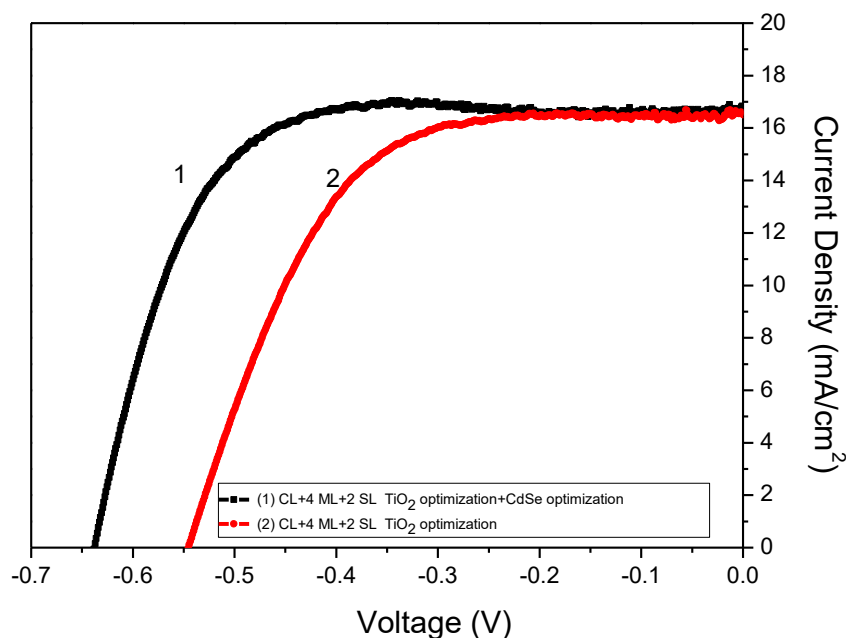
	J_{sc} (mAcm ⁻²)	V_{oc} (V)	$\eta\%$	FF
CL+3 ML	16.39	0.61	0.68	6.82
CL+4 ML	16.04	0.63	0.64	6.49
CL+3 ML+ SL	16.11	0.61	0.65	6.35
CL+4 ML+ SL	15.55	0.61	0.69	6.51
CL+3 ML+2 SL	16.66	0.64	0.63	6.68
CL+4 ML+2 SL	16.81	0.64	0.70	7.49

Από τα στοιχεία του πίνακα 13 προκύπτει ότι οι ηλιακές κυψελίδες παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένα όλα τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά σε σχέση με τα ηλιακά κελιά χωρίς τη βελτιστοποίηση της αντίδρασης CdSe, παρουσιάζοντας υψηλές τιμές V_{oc} και FF. Η αύξηση αυτή πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η αντίδραση

γίνεται με πιο αργό ρυθμό και οι σχηματιζόμενες κβαντικές τελείες CdSe, οι οποίες αναπτύσσονται σε όλο το πάχος του TiO₂, είναι μικρότερου μεγέθους. Ακόμη, σε αντίθεση με τα προηγούμενα αποτελέσματα, το ηλιακό κελί με τις 3 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας παρουσιάζει καλύτερα χαρακτηριστικά απ' ό,τι αυτό με τις 4 στρώσεις, καθώς και καλύτερα χαρακτηριστικά από εκείνα των κυψελίδων με 1 και 2 στρώσεις στοιβάδας σκέδασης. Έτσι το ηλιακό κελί με τις 3 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας παρουσιάζει τη μέγιστη απόδοση ίση με 6.82% με FF=0.68, Voc=0.61 V και Jsc=16.39 mAcm⁻². Όσον αφορά την ηλιακή κυψελίδα με το ηλεκτρόδιο που αποτελείται από 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας, και σ' αυτήν την περίπτωση υπάρχει διαφοροποίηση από τα προηγούμενα αποτελέσματα και εδώ η απόδοση αυξάνεται με την προσθήκη μιας στρώσης στοιβάδας σκέδασης και βελτιστοποιείται ακόμα περισσότερο με την προσθήκη και δεύτερης, φτάνοντας σε απόδοση 7.49%, ενώ ταυτόχρονα βελτιστοποιεί και τις τιμές των FF και Voc που φτάνουν στα 0.70 και 0.64 V αντίστοιχα.

7.6.5 Σύγκριση μεθόδων βελτιστοποίησης

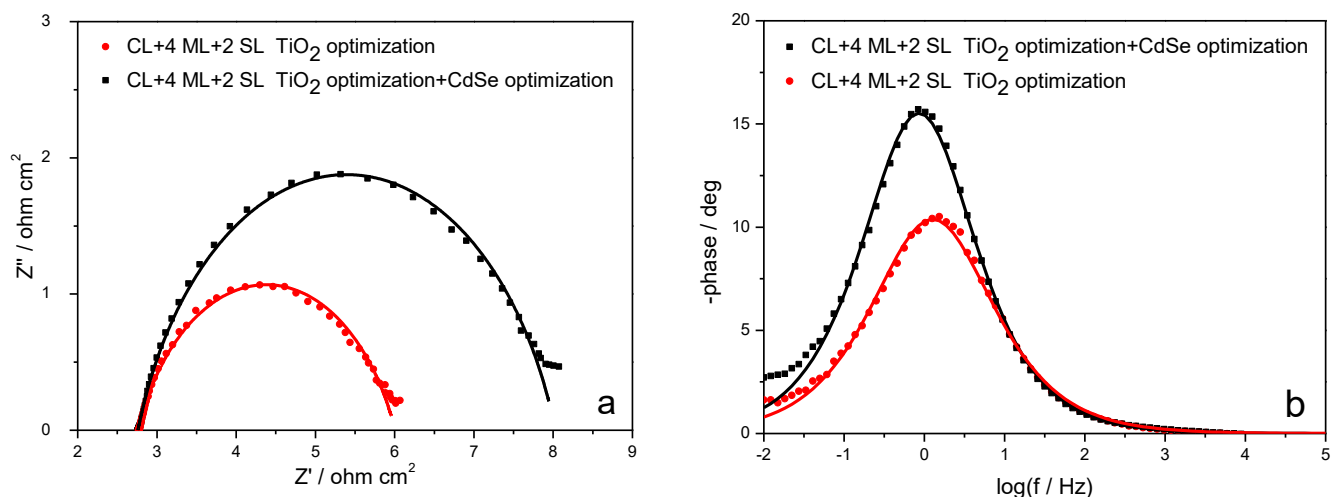
Στη συνέχεια έγινε σύγκριση των μεθόδων βελτιστοποίησης της ανόδου. Μελετήθηκε το ηλεκτρόδιο που αποτελείται από 4 στρώσεις μεσοπορώδους στοιβάδας και 2 στρώσεις στοιβάδας σκέδασης. Στο παρακάτω σχήμα 55 παρουσιάζονται τα διαγράμματα φωτορεύματος- τάσης για τα δύο ηλιακά κελιά και στη συνέχεια τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης.



Σχήμα 55. Διαγράμματα J-V των ηλιακών κελιών μετά τη βελτιστοποίηση του TiO₂ και μετά τη βελτιστοποίηση και του CdSe.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, μετά τη βελτιστοποίηση της ανόδου όσον αφορά στο πάχος και το είδος της τιτανίας (18.3 μm μεσοπορώδης στοιβάδα και 11 μm στοιβάδα σκέδασης), η απόδοση φτάνει στο 5.41%. Με τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας εναπόθεσης των QDs (έλεγχος τόσο του μεγέθους όσο και του ρυθμού εναπόθεσης), επιτυγχάνεται απόδοση έως και 7.5%. Η αύξηση αυτή οφείλεται κυρίως στην αύξηση της τιμής της τάσης ανοιχτού κυκλώματος, καθώς και αυτής του παράγοντα πλήρωσης.

Η παραπάνω συμπεριφορά υποστηρίχθηκε περαιτέρω από τη φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) (Σχήμα 56), επιβεβαιώνοντας τη μειωμένη επανασύνδεση στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με αυξημένες τιμές V_{oc} .



Σχήμα 56. Διαγράμματα Nyquist (a) και διαγράμματα φάσης Bode (b) των ηλιακών κελιών μετά τη βελτιστοποίηση του TiO_2 και μετά τη βελτιστοποίηση και του CdSe .

Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) πραγματοποιήθηκε στα ηλιακά κελιά, τα οποία ενσωματώνουν τις βελτιστοποιημένες φωτοανόδους, σε φωτισμό 1 ήλιου (AM 1.5G) και σε απόκλιση dc ισοδύναμη με την τιμή της V_{oc} . Το ισοδύναμο μοντέλο κυκλώματος αποτελείται από την ωμική αντίσταση R_s η οποία προσδιορίζεται από το σημείο τομής του πρώτου τόξου στις υψηλές συχνότητες, την αντίσταση μεταφοράς φορτίου R_{rec} και τη χωρητικότητα που περιγράφεται από μια χωρητική εμπέδηση με σταθερά Q_{rec} , στην διεπιφάνεια $\text{TiO}_2/\text{QDs}/\text{ηλεκτρολύτη}$. Τα αντίστοιχα διαγράμματα Nyquist (σχήμα 56a) δεν παρουσιάζουν ξεκάθαρα ημικύκλια στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων για τον προσδιορισμό της αντίστασης μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου καθόδου/ηλεκτρολύτη λόγω της γρήγορης αναγωγής του ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίου από το βελτιστοποιημένο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Επιπλέον, η αντίσταση διάχυσης στον ηλεκτρολύτη είναι χαμηλή και δεν είναι ορατή στα φάσματα. Μεταξύ των κυψελίδων, αυτή στην οποία έχει βελτιστοποιηθεί η αντίδραση του CdSe παρουσιάζει υψηλότερες τιμές V_{oc} . Έτσι,

το βελτιστοποιημένο κελί (απόδοση 7.49%) παρουσιάζει υψηλότερη αντίσταση επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 με τον ηλεκτρολύτη (5.26 έναντι 3.25 ohm cm^2). Συνεπώς, τα διαγράμματα φάσης Bode (σχήμα 56b) παρουσιάζουν μόνο μία κορυφή που συσχετίζεται με την περιγραφόμενη διαδικασία μεταφοράς φορτίου. Ο χρόνος ζωής των εγχυόμενων ηλεκτρονίων (τ_e) μπορεί να υπολογιστεί, χρησιμοποιώντας την εξίσωση $\tau_e = 1/2\pi f_{\text{max}}$, όπου f_{max} είναι η συχνότητα στη μέγιστη τιμή φανταστικής αντίστασης. Οι τιμές f_{max} που λαμβάνονται για τα QDSSCs στα οποία έχει γίνει βελτιστοποίηση στο TiO_2 και στο TiO_2 και στην αντίδραση του CdSe είναι 1.54 και 0.84 Hz αντίστοιχα, ενώ οι τιμές τ_e υπολογίζονται σε 103.3 και 189.6 ms αντίστοιχα. Η αυξημένη διάρκεια ζωής των ηλεκτρονίων υποδεικνύει μειωμένο ρυθμό στη διαδικασία της επανασύνδεσης φορτίου, γεγονός που υποδεικνύει την αναγκαιότητα προσθήκης στοιβάδας σκέδασης πάνω από τη μεσοπορώδη στοιβάδα τιτανίας [24]. Η αύξηση αυτή οδηγεί σε υψηλότερες τιμές J_{sc} και FF και σε σημαντική αύξηση της απόδοσης μετατροπής φωτονίων σε ηλεκτρική ενέργεια (η). Τέλος, η χημική τροποποίηση της φωτοανόδου επηρεάζει και τις ηλεκτρικές παραμέτρους των ηλιακών κυψελών αφού αυξάνει περαιτέρω το χρόνο ζωής των ηλεκτρονίων και οδηγεί στη μείωση της επανασύνδεσης φορτίου. Στο γεγονός αυτό είναι πιθανό να οφείλεται η αύξηση των V_{oc} και FF.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η συμπαγής στοιβάδα (CL), μεταξύ των 2 που μελετήθηκαν το sol-gel TiO₂ υπερέχει του TiCl₄, παρουσιάζοντας βελτιωμένα όλα τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά.
- Η χρήση του TiCl₄ πάνω από τη μεσοπορώδη στοιβάδα τιτανίας δε βελτιώνει ιδιαίτερα τη λειτουργία των ηλιακών κελιών.
- Αυξάνοντας τον αριθμό των στρώσεων της μεσοπορώδους στοιβάδας, βελτιώνονται τα χαρακτηριστικά του κυττάρου. Η βελτίωση αυτή οφείλεται κυρίως στην αύξηση της ποσότητας των κβαντικών τελειών που αποτίθενται στη μεσοπορώδη στοιβάδα
- Με την προσθήκη της στοιβάδας σκέδασης, τα ηλιακά κελιά παρουσιάζουν αυξημένες τιμές J_{sc}, FF και απόδοσης.
- Μετά τη βελτιστοποίηση της αντίδρασης CdSe, οι ηλιακές κυψελίδες παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένα όλα τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά σε σχέση με τα ηλιακά κελιά χωρίς αυτή, παρουσιάζοντας υψηλές τιμές Voc και FF. Η αύξηση αυτή πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η αντίδραση γίνεται με πιο αργό ρυθμό και σχηματίζονται μικρότερου μεγέθους κβαντικές τελείες CdSe, οι οποίες καλύπτουν όλο το πάχος του TiO₂.
- Τα ηλιακά κελιά βασισμένα στη βελτιστοποιημένη φωτοάνοδο TiO₂/CdS-ZnS/CdSe /ZnS με ολικό πάχος 31.7 μm παρουσίασαν απόδοση μετατροπής (η) 7.49% υπό το φως 1 ήλιου (AM 1.5G, 100 mW cm⁻²) που αποτελεί μια από τις υψηλότερες τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Βιβλιογραφία

- [1] P. V. Kamat, Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters, *J. Phys. Chem. C*, 112, 48, 18737, (2008).
- [2] A. Kongkanand, K. Tvrđy, K. Takechi, M. Kuno, P. V. Kamat, Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe–TiO₂ Architecture, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 12, 4007, (2008).
- [3] N. Zhou, G. P. Chen, X. L. Zhang, L.Y. Cheng, Y.H. Luo, D.M. Li, Q.B. Meng, Highly efficient PbS/CdS co-sensitized solar cells based on photoanodes with hierarchical pore distribution, *Electrochem. Commun.*, 20, 97, (2012).
- [4] J. J. Tian, Q.F. Zhang, L.L. Zhang, R. Gao, L. F. Shen, S. G. Zhang, X. H. Qu, G. Z. Cao, ZnO/TiO₂ nanocable structured photoelectrodes for CdS/CdSe quantum dot co-sensitized solar cells, *Nanoscale*, 5, 936, (2013).
- [5] Z.L. Zhu, J.H. Qiu, K.Y. Yan, S.H. Yang, Building High-Efficiency CdS/CdSe-Sensitized Solar Cells with a Hierarchically Branched Double-Layer Architecture, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 10, 4000, (2013).
- [6] T. Shu, P. Xiang, Z.-M. Zhou, H. Wang, G.-H. Liu, H.-W. Han, Y.-D. Zhao, Mesoscopic nitrogen-doped TiO₂ spheres for quantum dot-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, 68, 166, (2012).
- [7] P. M. Sommeling, B. C. O'Regan, R. R. Haswell, H. J. P. Smit, N. J. Bakker, J. J. T. Smits, J. M. Kroon, J. A. M. van Roosmalen, Influence of a TiCl₄ Post-Treatment on Nanocrystalline TiO₂ Films in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, 110, 39, 19191, (2006).
- [8] F.J. Knorr, D. Zhang, J.L. McHale, Influence of TiCl₄ Treatment on Surface Defect Photoluminescence in Pure and Mixed-Phase Nanocrystalline TiO₂, *Langmuir*, 23, 17, 8686, (2007).
- [9] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, P.V. Kamat, Quantum Dot Solar Cells. Harvesting Light Energy with CdSe Nanocrystals Molecularly Linked to Mesoscopic TiO₂ Films, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 7, 2385, (2006).
- [10] L. J. Diguna, Q. Shen, J. Kobayashi, T. Toyoda, High efficiency of CdSe quantum-dot-sensitized TiO₂ inverse opal solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 023116, (2007).
- [11] J. Tian, R. Gao, Q. Zhang, S. Zhang, Y. Li, J. Lan, X. Qu, G. Cao, Enhanced Performance of CdS/CdSe Quantum Dot Cosensitized Solar Cells via Homogeneous Distribution of Quantum Dots in TiO₂ Film, *J. Phys Chem. C*, 116, 35, 18655, (2012).
- [12] Q. Zhang, X. Guo, X. Huang, S. Huang, D. Li, Y. Luo, Q. Shen, T. Toyoda, Q. Meng, Highly efficient CdS/CdSe-sensitized solar cells controlled by the structural properties of compact porous TiO₂ photoelectrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 4659, (2011).

- [13] D. Feng, W. Luo, J. Zhang, M. Xu, R. Zhang, H. Wu, Y. Lv, A. M. Asiri, S. B. Khan, M.M. Rahman, G. Zheng, D. Zhao, Multi-layered mesoporous TiO₂ thin films with large pores and highly crystalline frameworks for efficient photoelectrochemical conversion, *J. Mater. Chem. A*, 1, 1591, (2013).
- [14] Y.L. Lee, B.M. Huang, H. T. Chien, Highly Efficient CdSe-Sensitized TiO₂ Photoelectrode for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell Applications, *Chem. Mater.*, 20, 22, 6903, (2008).
- [15] S. Sfaelou, A.G. Kontos, L. Givalou, P. Falaras, P. Lianos, Study of the stability of quantum dot sensitized solar cells, *Catalysis Today*, 230, 221, (2014).
- [16] J. Kim, H. Choi, C. Nahm, J. Moon, C. Kim, S. Nam, D.R. Jung, B. Park, The effect of a blocking layer on the photovoltaic performance in CdS quantum-dot-sensitized solar cells, *J. Power Sources*, 196, 10526, (2011).
- [17] J. Kim, H. Choi, C. Nahm, C. Kim, S. Nam, S. Kang, D.-R. Jung, J. I. Kim, J. Kang and B. Park, The role of a TiCl₄ treatment on the performance of CdS quantum-dot-sensitized solar cells, *J. Power Sources*, 220, 108, (2012).
- [18] M. Samadpour, P. P. Boix, S. Gimenez, A. I. Zad, N. Taghavinia, I. Mora-Sero, J. Bisquert, Fluorine Treatment of TiO₂ for Enhancing Quantum Dot Sensitized Solar Cell Performance, *J. Phys. Chem. C*, 115, 29, 14400, (2011).
- [19] H. Wei, G. Wang, Y. Luo, D. Li, Q. Meng, Investigation on Interfacial Charge Transfer Process in CdSe_xTe_{1-x} Alloyed Quantum Dot Sensitized Solar Cells, *Electrochimica Acta*, 173, 156, (2015).
- [20] Z. Du, H. Zhang, H. Bao, X. Zhong, Optimization of TiO₂ photoanode films for highly efficient quantum dot-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 2, 13033, (2014).
- [21] Z. Li, L. Yu, Y. Liu, S. Sun, CdS/CdSe Quantum dots Co-sensitized TiO₂ Nanowire/Nanotube Solar Cells with Enhanced Efficiency, *Electrochimica Acta*, 129, 379, (2014).
- [22] S. Wang, W. Dong, X. Fang, S. Wu, R. Tao, Z. Deng, J. Shao, L. Hu, J. Zhu, CdS and CdSe quantum dot co-sensitized nanocrystalline TiO₂ electrode: Quantum dot distribution, thickness optimization, and the enhanced photovoltaic performance, *Journal of Power Sources*, 273, 645, (2015).
- [23] R. Zhou, Q. Zhang, E. Uchaker, L. Yang, N. Yin, Y. Chen, M. Yin, G. Cao, Photoanodes with mesoporous TiO₂ beads and nanoparticles for enhanced performance of CdS/CdSe quantum dot co-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta* 135, 284, (2014).
- [24] K. Li, J. Xu, W. Shi, Y. Wang, T. Peng, Synthesis of size controllable and thermally stable rice-like brookite titania and its application as a scattering layer for nano-sized titania film-based dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 2, 1886, (2014).

Κεφάλαιο 8: Ηλεκτρόδια καθόδου CoS-CuS παρασκευασμένα με ηλεκτροαπόθεση, για υψηλής απόδοσης ηλιακά κελιά κβαντικών τελειών.

Μια σειρά από νέα σύνθετα ηλεκτρόδια καθόδου αποτελούμενα από θειούχο κοβάλτιο και θειούχο χαλκό (CoS-CuS) παρασκευάστηκαν για χρήση σε ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες (QDSSCs).

Τα ηλεκτρόδια καθόδου CuS παρουσιάζουν γενικά υψηλές τιμές Voc αλλά χαμηλή ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα, λόγω διάβρωσής τους από το θείο και της κακής πρόσφυσής τους στο γυάλινο υπόστρωμα FTO. Έτσι παρουσιάζουν αυξημένη αντίσταση και τη μειωμένη σταθερότητα. Αντιθέτως, τα αντίθετα ηλεκτρόδια με βάση το CoS έδειξαν έως τώρα μερικές από τις υψηλότερες τιμές FF και απόδοσης σε QDSSCs, λόγω της αξιοσημείωτης ηλεκτροκαταλυτικής δράσης τους, αν και παρουσιάζουν σχετικά χαμηλές τιμές τάσης ανοικτού κυκλώματος [1]. Ως εκ τούτου, σε μια προσπάθεια να συνδυαστούν τα πλεονεκτήματα των δύο σουλφιδίων, τέθηκε λογικά η ιδέα της βελτιστοποίησης του αντίθετου ηλεκτροδίου CuS με την ανάμειξή του με CoS. Έτσι, παρασκευάστηκαν αντίθετα ηλεκτρόδια CuS/CoS ακολουθώντας μία σύνθετη μέθοδο πολλαπλών σταδίων που περιλαμβάνει διάφορα στάδια σύνθεσης, απόθεσης και θέρμανσης και οδήγησαν σε απόδοση έως 4.1% [2].

Η παρασκευή σύνθετων ηλεκτροδίων καθόδου CoS-CuS, έγινε με ηλεκτροχημική εναπόθεση σε γυάλινο υπόστρωμα FTO. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκαν $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε διάφορες συγκεντρώσεις και αναλογίες και η θειουρία ως πηγή θείου. Η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα των μεμβρανών βελτιστοποιήθηκε με μεταβολή της συγκέντρωσης των πρόδρομων ενώσεων και του χρόνου ηλεκτροαπόθεσης. Η ενός βήματος προσέγγιση αυτή στερείται πολυπλοκότητας και αποφεύγει την ανάγκη περαιτέρω επεξεργασίας. Για την περαιτέρω βελτίωση των αντίθετων ηλεκτροδίων, μία ποσότητα $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ προστέθηκε στα υδατικά διαλύματα $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, διατηρώντας το περιεχόμενο θειουρίας σταθερό (150mM). Έτσι, τα σύνθετα CoS-CuS εναποτέθηκαν ηλεκτροχημικά, μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση (C) των μεταλλικών προδρόμων ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$) [από 50: 5 mM, έως 100: 10 mM και 150: 15 mM] και το χρόνο εναπόθεσης (t) (από 30 λεπτά σε 60 λεπτά). Ο Πίνακας 14 παρουσιάζει τους διάφορους συνδυασμούς των C και t που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή σύνθετων φιλμ CoS-CuS.

Ο λεπτομερής χαρακτηρισμός των σύνθετων ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε για τα δείγματα 2C-1t, τα οποία παρουσίασαν την καλύτερη απόδοση σε ηλιακά κελιά. Για σύγκριση, ηλεκτρόδια CuS σε υπόστρωμα FTO παρασκευάστηκαν παρομοίως με ηλεκτροαπόθεση, χρησιμοποιώντας 5mM $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ως προδρόμου Cu, διατηρώντας τη συγκέντρωση θειουρίας 150mM. Τα ηλεκτρόδια Cu_2S /ορείχαλκου (το συνηθέστερο αντίθετο ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται σε ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες) παρασκευάστηκαν επίσης και εξετάστηκαν

σε QDSSCs. Τα υποστρώματα ορειχαλκού εμβαπτίστηκαν σε 37% HCl στους 80°C για 10 λεπτά, κατόπιν ξεπλύθηκαν με νερό και ξηράθηκαν στον αέρα. Στη συνέχεια, τα φύλλα ορειχαλκού εμβαπτίστηκαν σε υδατικό διάλυμα 2M S και 2M Na₂S, για να σχηματίσουν μαύρα ηλεκτρόδια Cu₂S. Τέλος, παρασκευάστηκαν δύο διαφορετικοί ηλεκτρολύτες πολυσουλφιδίων με σκοπό να εξεταστεί η επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στα χαρακτηριστικά των ηλιακών κελιών.

Πίνακας 14. Αντίθετα ηλεκτρόδια CoS-CuS που παρασκευάστηκαν με μεταβολή της συγκέντρωσης προδρόμου μετάλλου (CoCl₂·6H₂O):(CuCl₂·2H₂O) (C) και του χρόνου ηλεκτροαπόθεσης (t). Η συγκέντρωση της θειουρίας διατηρήθηκε σταθερή στα 150 mM.

Sample CoS-CuS	(CoCl ₂ ·6H ₂ O):(CuCl ₂ ·2H ₂ O) C [C ₁ (mM):C ₂ (mM)]	Deposition time t (min)
1C-1t	50:5	30
1C-2t	50:5	60
2C-1t	100:10	30
2C-2t	100:10	60
3C-1t	150:15	30

8.1 Τεχνικές χαρακτηρισμού

Η διερεύνηση της μορφολογίας και της χημικής στοιχειομετρίας των φωτοηλεκτροδίων και των αντίθετων ηλεκτροδίων έγινε με μικροσκόπιο ηλεκτρονιοακτικής σάρωσης PHILIPS Quanta Inspect με ανιχνευτή X-ray (SEM-EDX).

Για τον προσδιορισμό της τραχύτητας του ηλεκτροδίου CoS-CuS χρησιμοποιήθηκε ένα μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM) Digital Instruments Nanoscope III στη λειτουργία χτυπήματος. Η πρόσφυση των μεμβρανών CoS-CuS επί του υποστρώματος FTO αξιολογήθηκε, χρησιμοποιώντας την συσκευή ARDGO Model P-A-T, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D-3359.

Η ανάλυση Raman έγινε σε διαμόρφωση οπισθοσκέδασης σε ένα μικροσκόπιο Renishaw in Via Reflex, χρησιμοποιώντας ένα λέιζερ διόδου ($\lambda = 514.4$ nm) ως πηγή διέγερσης. Η δέσμη λέιζερ επικεντρώθηκε στα δείγματα μέσω ενός αντικειμενικού φακού 50 ×, ενώ η πυκνότητα ισχύος λέιζερ διατηρήθηκε σε χαμηλά επίπεδα για να αποφευχθεί η τοπική θέρμανση των δειγμάτων.

Τα φάσματα φωτοεκπομπής ακτίνων X (XPS) συλλέχθηκαν με έναν ημισφαιρικό αναλυτή PHOIBOS 100 (SPECS) με ενέργεια διέλευσης 7 eV με πηγή ακτίνων X το Mg (1253,6 eV). Η γωνία απογείωσης ρυθμίστηκε στις 37° ως προς την επιφάνεια του δείγματος. Η κλίμακα ενεργειακής δέσμησης βαθμονομήθηκε, με τη μέτρηση της

θέσης των δύο κορυφών των Au 4f7/2 και Ag 3d5/2 στα 84 και 368.3 eV, αντίστοιχα, σε καθαρά φύλλα χρυσού και αργύρου.

Τα φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας με υπεριώδη ακτινοβολία (UV-Visible) καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο Hitachi 3010 εφοδιασμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης και τα δεδομένα ανάκλασης μετατράπηκαν σε μονάδες Kubelka-Munk.

Τα φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) καταγράφηκαν σε συμμετρικά κελιά (δύο όμοια αντίθετα ηλεκτρόδια που περιβάλλουν τον ηλεκτρολύτη), χρησιμοποιώντας τον ποτενσιοστάτη Autolab PGSTAT-30 Potentiostat (Ecochemie), εξοπλισμένο με αναλυτή απόκρισης συχνότητας (FRA). Τα φάσματα καταγράφηκαν στο σκοτάδι σε περιοχή συχνοτήτων από 100 kHz έως 10 mHz και τα ισοδύναμα κυκλώματα υπολογίστηκαν με το λογισμικό FRA που παρείχε η Autolab. Τα γραμμικά βολταμογραφήματα των συμμετρικών κελιών πραγματοποιήθηκαν με ρυθμό σάρωσης 20 mVs⁻¹.

Οι μετρήσεις πυκνότητας φωτορεύματος-τάσης (J-V) πραγματοποιήθηκαν με φωτισμό των ηλιακών κελιών, χρησιμοποιώντας προσομοιωτή ηλιακού φωτός (1 ήλιος, 100 mW cm⁻²) που εκπέμπεται από πηγή Xe, AM 1.5G (Oriel). Η ενεργός περιοχή ρυθμίστηκε σε 0.15 cm², χρησιμοποιώντας μια μαύρη μάσκα μπροστά από τα κελιά, προκειμένου να αποφευχθεί η έγχυση φωτός μέσα στο ηλιακό κελί. Τα χαρακτηριστικά διαγράμματα J-V καταγράφηκαν με γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV) σε ποτενσιοστάτη Autolab, σε λειτουργία 2 ηλεκτροδίων, με ρυθμό σάρωσης 20 mVs⁻¹.

8.2 Αποτελέσματα

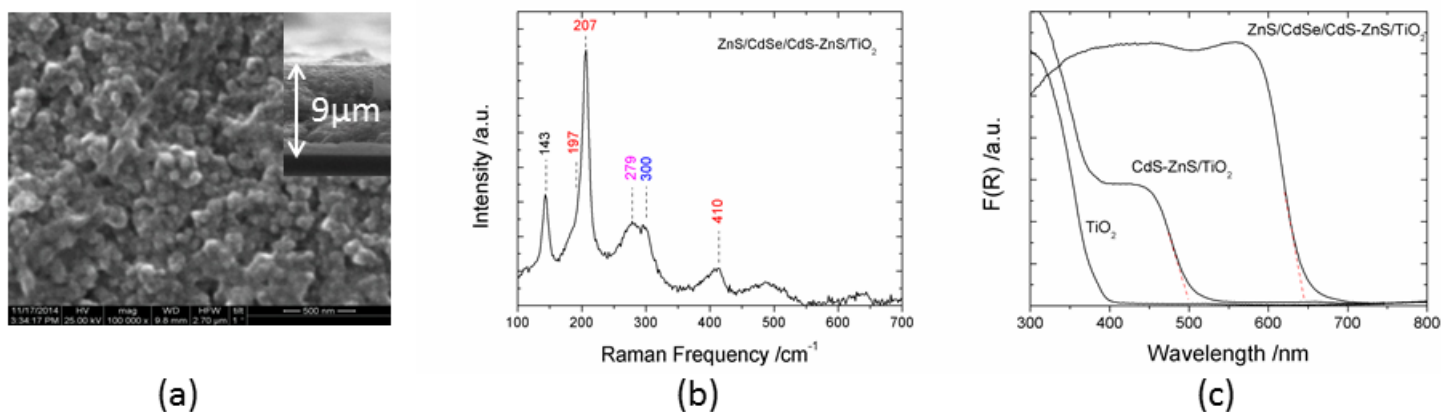
8.2.1 Χαρακτηρισμός της φωτοανόδου

Οι φωτοάνοδοι κατασκευάστηκαν πάνω σε γυαλί FTO στο οποίο αποτέθηκε νανοκρυσταλλική τιτανία (TiO₂) σε 2 στρώσεις. Η πρώτη στρώση αποτελείται από συμπαγές στρώμα sol-gel TiO₂ πάχους 350 nm, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.2.1. Στη συνέχεια εναποτέθηκε η μεσοπορώδης στοιβάδα τιτανίας, η οποία αποτελείται από δύο διαφορετικές πάστες: 1) την τροποποιημένη πάστα 18NRT(18NRTm), η οποία περιλαμβάνει ένα στρώμα αραιωμένης πάστας TiO₂ (60%w, 18NR-T, Dyesol) σε μείγμα αιθυλοκυτταρίνης (ethyl cellulose) και τερπινεόλης (terpineol) (1:9 w/w) και 2) την εμπορική Evonik P25, η οποία έχει εναποτεθεί πάνω στην πρώτη στρώση με την τεχνική doctor blade και έχει πάχος 9 μm. Στη συνέχεια τα υμένα ευαισθητοποιήθηκαν με CdS, πραγματοποιώντας 10 κύκλους SILAR, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.3, με CdSe με τη μέθοδο του χημικού λουτρού, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.6 και τέλος με ZnS, πραγματοποιώντας 2 κύκλους SILAR έτσι ώστε να παθητικοποιηθούν τα υμένα, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.7.

Τα ευαισθητοποιημένα φωτοηλεκτρόδια χαρακτηρίστηκαν αρχικά με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Η χαρακτηριστική κάτοψη των φωτοανόδων παρουσιάζεται στο σχήμα 57a. Η επιφάνεια αποτελείται από συσσωματωμένα νανοσωματίδια, τα οποία είναι κυρίως σφαιρικού σχήματος με διαμέτρους από 65 έως 110 nm, ενώ δεν είναι δυνατός ο διαχωρισμός τους από τα νανοσωματίδια τιτανίου κάτω στις εξεταζόμενες μεγεθύνσεις. Αυτές οι σφαίρες καταλαμβάνουν ένα στρώμα πυκνής δομής πάχους 9 μm, όπως μπορεί να υπολογιστεί από την εικόνα της διατομής που παρουσιάζεται ως ένθετο στο σχήμα 57a.

Τα φωτοηλεκτρόδια ZnS/CdSe/CdS-ZnS/TiO₂ χαρακτηρίστηκαν δομικά με φασματοσκοπία Raman, όπως φαίνεται στο σχήμα 57b. Τα φάσματα παρουσιάζουν ισχυρή κορυφή στα 143 cm⁻¹ που αποδίδεται στην κυρίαρχη φάση του ανατάση (TiO₂). Η στενή κορυφή στα 207 cm⁻¹ αντιστοιχεί στο πρώτης τάξης LO φωνόνιο CdSe και παρουσιάζει ασύμμετρη διεύρυνση στην πλευρά χαμηλής συχνότητας, η οποία μπορεί να αποδοθεί στη συμβολή μιας SO κορυφής Raman επιφανειακού φωνονίου στα 197 cm⁻¹. Η κορυφή LO CdS εμφανίζεται στα 300 cm⁻¹. Η κορυφή που παρατηρείται στα 279 cm⁻¹, αποδίδεται στο μεικτό στρώμα CdS_xSe_{1-x} που σχηματίζεται μεταξύ κβαντικών τελειών CdSe και CdS. Σε υψηλότερες συχνότητες, εμφανίζονται χαμηλής έντασης και ευρείες κορυφές (π.χ., 410 cm⁻¹ - κορυφή CdSe 2ης τάξης) [3].

Τα ενεργειακά χάσματα των κβαντικών τελειών εκτιμήθηκαν με φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας, όπως φαίνεται στο σχήμα 57c. Το διοξειδίο του τιτανίου είναι ένας ημιαγωγός ευρέος ενεργειακού χάσματος (3.2 eV) που δεν είναι ικανός να απορροφήσει σε ολόκληρο το φάσμα του ορατού φωτός. Η ευαισθητοποίηση του TiO₂ με κβαντικές τελείες CdS 75%-ZnS 25% επιτρέπει την επέκταση της απορρόφησης έως τα 500 nm που αντιστοιχεί σε ενεργειακό χάσμα 2.48 eV. Η τιμή αυτή πλησιάζει εκείνη του CdS, γεγονός που σημαίνει ότι το μέγεθος των μεγαλύτερων κβαντικών τελειών CdS είναι σχεδόν διπλάσιο από την ακτίνα Borrr, δηλαδή περίπου 6 nm. [3]. Η περαιτέρω ευαισθητοποίηση με CdSe επεκτείνει την απορρόφηση έως τα 650nm που αντιστοιχεί σε ενεργειακό χάσμα 1.91 eV και επιτρέπει σχεδόν πλήρη απορρόφηση του ορατού φωτός. Σε αυτήν την περίπτωση η ενέργεια του κατωφλίου απορρόφησης των κβαντικών τελειών CdSe είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του CdSe και επιτρέπει την εκτίμηση του μεγέθους των μεγαλύτερων CdSe QDs μεταξύ 4.5 και 5 nm [4]. Επιπλέον, η δομή πυρήνα-φλοιού επιτρέπει τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των φωτοευαίσθητων φορέων στη διεπιφάνεια των δύο σουλφιδίων και την εύκολη έγχυσή τους στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂. Επίσης, η παρουσία των κβαντικών τελειών CdS διευκολύνει την άμεση απόθεση του CdSe στο TiO₂ [5].



Σχήμα 57. (a) Εικόνα SEM, κάτοψη του φωτοηλεκτροδίου ZnS/CdSe/CdS-ZnS/TiO₂ και διατομή στην ένθετη εικόνα. (b) Φάσματα Raman του ZnS/CdSe/CdS-ZnS/TiO₂. Οι κορυφές χαρακτηρίζονται ως εξής: ευαισθητοποιημένο φωτοηλεκτρόδιο TiO₂ (μαύρο), CdSe (κόκκινο), CdS (μπλε), CdSe (ματζέντα). (c) Φάσματα απορρόφησης (μονάδες Kubelka-Munk) του TiO₂, του TiO₂ με CdS-ZnS και του TiO₂ με ZnS/CdSe/CdS-ZnS (οι διακεκομμένες γραμμές χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση των αντίστοιχων ενεργειακών χασμάτων).

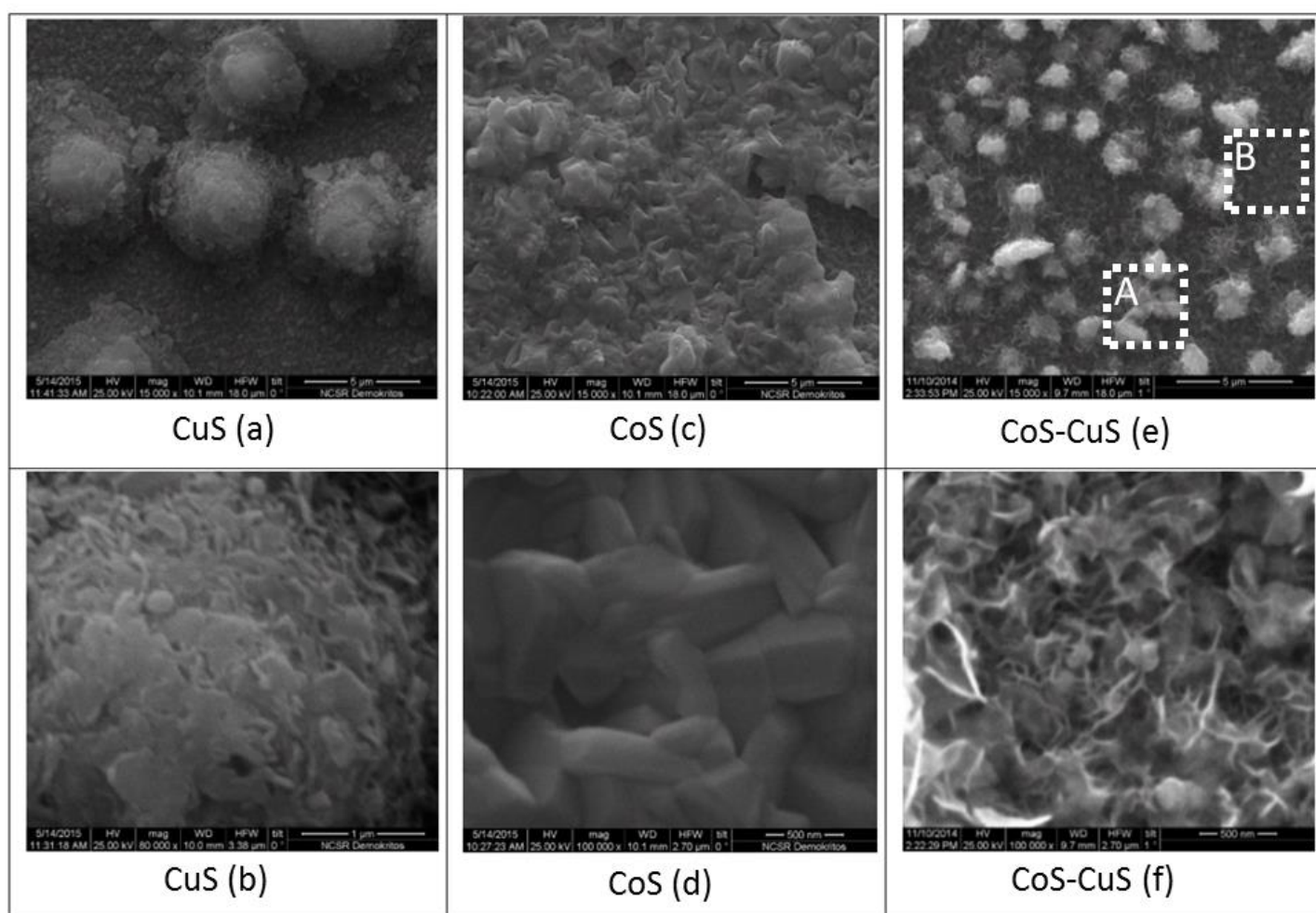
8.2.2 Χαρακτηρισμός της καθόδου

8.2.2.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός

Προκειμένου να διερευνηθούν οι ιδιότητες των σύνθετων ηλεκτροδίων καθόδου CoS-CuS, αρχικά εξετάστηκε η μορφολογία της επιφάνειας των ηλεκτροδίων CuS και CoS που παρασκευάστηκαν χωριστά σε υπόστρωμα FTO. Τα ηλεκτρόδια αυτά εξετάστηκαν με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων SEM και η στοιχειομετρία τους με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX). Στην εικόνα 21 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM της επιφάνειας των ηλεκτροδίων CoS, CuS και CoS-CuS σε υποστρώματα γυαλιού FTO.

Το ηλεκτρόδιο CoS, ένα από τα πιο περίπλοκα συστήματα θειούχων μετάλλων λόγω των διαφορετικών φάσεων και χημικών συστάσεων που περιέχει [6], στην εικόνα 21c,d παρουσιάζει μορφολογία επιφάνειας που αποτελείται από κρυσταλλικές ράβδους. Η ατομική αναλογία μεταξύ Co και S υπολογίζεται σε 1:2 και είναι ενδεικτική του κυρίαρχου σχηματισμού της δομής CoS₂. Από τις εικόνες SEM σε χαμηλές μεγεθύνσεις στην εικόνα 21c, φαίνεται ότι το CuS παρουσιάζεται με τη μορφή μικροσφαιριδίων που μοιάζουν με σπόγγο και είναι τυχαία κατανεμημένα σε όλο το γυάλινο υπόστρωμα FTO. Η μέση διάμετρος των ημισφαιρίων είναι περίπου 3 μm. Εικόνες υψηλής μεγέθυνσης δείχνουν το σχηματισμό μεγάλων σωματιδίων σε μορφή νανοφύλλων. Η παρουσία των Cu και S επιβεβαιώθηκε από την ανάλυση EDX με ατομική αναλογία 1.5:1, υποδηλώνοντας μεικτό σθένος χαλκού. Η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων ηλεκτροδίων CoS-CuS (Εικόνα 21e, f) έχει τη μορφή μιας εκτεταμένης πορώδους δομής. Η μορφολογία των ηλεκτροδίων CuS με

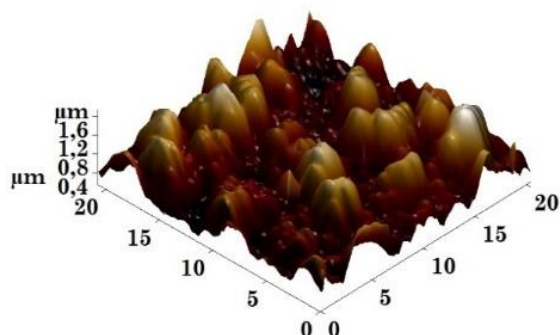
τη συσσωμάτωση σε μεγάλες σφαίρες καταρρέει, με αποτέλεσμα την κατάτμησή τους σε πολυάριθμα μικρά πυκνά συσσωματώματα που υποστηρίζουν ένα πλέγμα νανοσωματιδίων. Στην πραγματικότητα, η αρχική μορφολογία του CoS επηρεάζεται σημαντικά κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του σύνθετου ηλεκτροδίου. Οι κρυσταλλικές ράβδοι έχουν μεταβληθεί σε ένα πορώδες δίκτυο κυψελών που αποτελείται από νανωσώληνες με μέση διάμετρο 20 nm. Η λεπτομερής ανάλυση EDX στην περιοχή των λευκών νανοιφάδων (A) στην εικόνα 21e δείχνει ότι ο λόγος μεταξύ Cu:Co:S είναι 1:2:3.5, ενώ στην περιοχή που έχει τη μορφολογία της γκριζας κηρήθρας (B) η αντίστοιχη ατομική αναλογία γίνεται 0.5:2:3.5, επαληθεύοντας ότι τα νανωσύρματα είναι κυρίως CoS.



Εικόνα 21. SEM των ηλεκτροδίων CoS (a, b), CuS (c, d) και CoS-CuS 2C-1t (e, f) σε δύο διαφορετικές μεγεθύνσεις. Στην εικόνα e παρουσιάζονται περιοχές πλούσιες σε CuS (A) και CoS (B) όπου έχουν ληφθεί δεδομένα EDX.

Είναι αξιοσημείωτο ότι τα σύνθετα υμένα παρουσιάζουν μοναδική πορώδη μορφολογία και η σύνθεσή τους χαρακτηρίζεται από σημαντική περίσσεια CoS. Το εύρημα αυτό έρχεται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η οποία αναφέρει πολυποικίλες μορφολογίες και στοιχειακές συνθέσεις σουλφιδικών μεμβρανών ανάλογα με τον λόγο και τον τύπο των πηγών χαλκού, κοβαλτίου και θείου, καθώς και με την εφαρμοζόμενη μέθοδο εναπόθεσης [7]. Είναι προφανές ότι στο μεικτό προϊόν η ατομική αναλογία μεταξύ Cu:S και Co:S διαφέρει από τις αντίστοιχες τιμές των μεμονωμένων μεμβρανών CuS και CoS. Η παραπάνω απόκλιση οφείλεται στις διαφορετικές συγκεντρώσεις των αλάτων κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης και στις διαφορετικά δυναμικά εκφόρτισης των ιόντων στο FTO κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης [7].

Κατόπιν, διερευνήθηκε η επιφανειακή τραχύτητα των αντίθετων ηλεκτροδίων 2C-1t CoS-CuS με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM). Οι εικόνες AFM σε περιοχή 20x20 μm (Εικόνα 22) παρουσιάζουν μορφολογία με έντονο ανάγλυφο επιφάνειας που μοιάζει με αυτή που παρατηρήθηκε στο SEM. Από την ανάλυση των εικόνων AFM η μέση και η μέση τραχύτητα της επιφάνειας εκτιμάται στα 500 και 415 nm, αντίστοιχα, καθιστώντας τα υμένα κατάλληλα για αποτελεσματικές ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις.

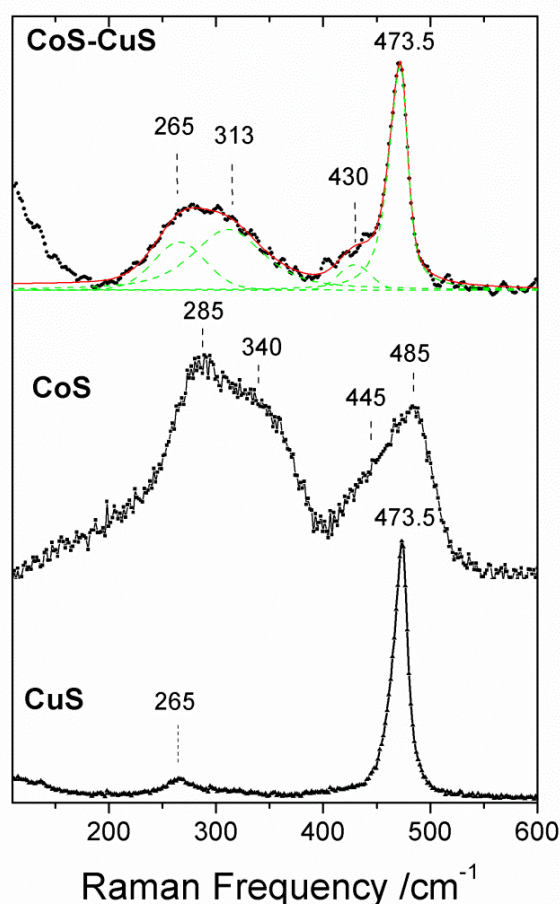


Εικόνα 22. Εικόνα 3D AFM στα 20 μm x 20 μm από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου CoS-CuS 2C-1t.

8.2.2.2 Δομικός χαρακτηρισμός

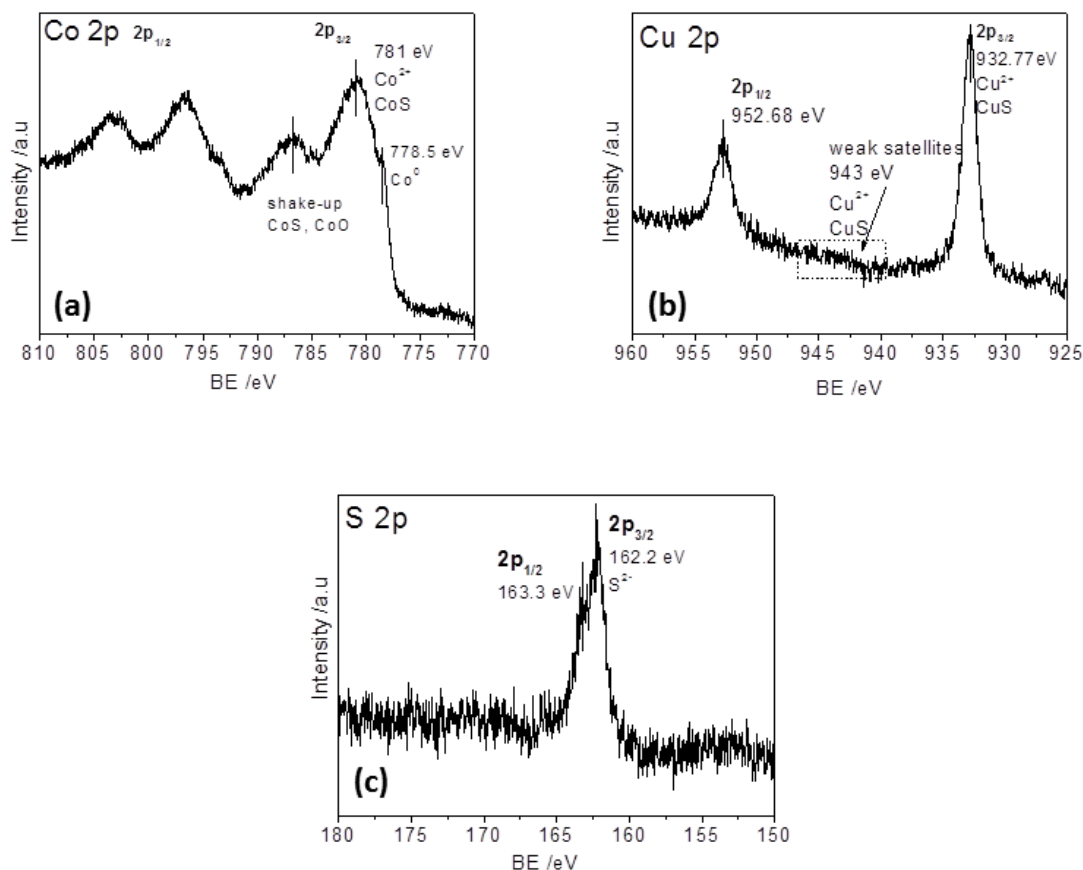
Τα διάφορα ηλεκτρόδια καθόδου χαρακτηρίστηκαν δομικά με φασματοσκοπία Raman. Χαρακτηριστικά φάσματα φαίνονται στο σχήμα 58. Το σουλφίδιο του χαλκού παρουσιάζει μια ευρεία χαμηλής έντασης χαρακτηριστική κορυφή στα 265 cm^{-1} , καθώς και μια σχετικά στενή ασύμμετρη κορυφή Raman με μέγιστο στα $473.5 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$. Τα παρατηρούμενα αυτά φάσματα Raman αποδίδονται σε μεικτά σουλφίδια CuS και Cu_2S , καθώς τα δύο σουλφίδια του χαλκού έχουν παρόμοια προφίλ Raman με κύριες στενές κορυφές στα 474 και 472 cm^{-1} , αντίστοιχα [8]. Το CoS

παρουσιάζει μια χαρακτηριστική δόνηση Raman στο εύρος των 240-370 cm^{-1} , η οποία αποτελείται από δύο μεγάλες κορυφές στα 285 και 340 cm^{-1} , καθώς και μία δεύτερη δόνηση, η οποία καλύπτει το εύρος 400-520 cm^{-1} και αποτελείται επίσης από δύο κορυφές στα 445 και 485 cm^{-1} . Η χαρακτηριστική δόνηση Raman χαμηλής συχνότητας μοιάζει με αυτή που παρατηρείται στο φάσμα του άμορφου CoS_2 και αποδίδεται σε δονήσεις Co-S, ενώ η χαρακτηριστική δόνηση Raman υψηλής συχνότητας μπορεί να αποδοθεί αντίστοιχα σε δονήσεις S-S [9]. Τα σύνθετα αντίθετα ηλεκτρόδια σουλφιδίων χαλκού και κοβαλτίου παρουσιάζουν αρκετές δονήσεις Raman που με την πρώτη ματιά, φαίνονται ως υπέρθεση των CoS και CuS . Έτσι, παρατηρούνται η σχετικά στενή κορυφή στα 473.5 cm^{-1} , η οποία σχετίζεται άμεσα με το CuS , καθώς και μια χαρακτηριστική ευρεία δόνηση χαμηλής συχνότητας (που αποτελείται και πάλι από δύο κορυφές στα 265 και 315 cm^{-1}) και μια ευρεία κορυφή υψηλής συχνότητας (στα 430 cm^{-1}), οι οποίες μοιάζουν πολύ με τις αντίστοιχες από τα φάσματα Raman του CoS ελαφρώς μετατοπισμένα σε μικρότερες συχνότητες. Η απουσία της κορυφής CoS στις υψηλές συχνότητες (όπως είχε βρεθεί στο φάσμα του σκέτου CoS) και η σημαντική μετατόπιση των άλλων κορυφών δικαιολογούνται από τις σημαντικές εναλλαγές στα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά του CoS .



Σχήμα 58. Φάσματα Raman των ηλεκτροδίων CuS , CoS και CoS-CuS 2C-1t .

Για να ολοκληρωθεί ο δομικός χαρακτηρισμός, διερευνήθηκε η χημική σύνθεση της επιφάνειας των σύνθετων ηλεκτροδίων CoS-CuS με ανάλυση XPS. Το σχήμα 59a παρουσιάζει το φάσμα XPS των τροχιακών 2p του Co όπου εμφανίζονται σαφώς διαχωρισμένες οι ενέργειες των τροχικών με σπιν 3/2 και 1/2, Co2p_{3/2} και Co2p_{1/2}. Συγκεκριμένα, η κύρια κορυφή Co2p_{3/2} χαρακτηρίζεται από ενέργεια δεσμού ίση με 781 eV ενώ παρουσιάζεται και μια ευρεία κορυφή με υψηλότερη ενέργεια δεσμού (περίπου 787eV) που αποδίδεται σε πολυηλεκτρονιακές διεγέρσεις του CoS ή στη παρουσία CoO που σχηματίζονται μετά την έκθεση του δείγματος στην ατμόσφαιρα [11]. Στην πραγματικότητα, το ιόν κοβαλτίου έχει πολύ ισχυρή έλξη προς το οξυγόνο και είναι δύσκολο να αποκλειστούν οι ακαθαρσίες από τα προκύπτοντα υλικά [12]. Με τον έναν ή τον άλλο τρόπο και οι δύο φασματικές κορυφές φανερώνουν ότι το ιόν Co βρίσκεται υπό τη μορφή Co²⁺ [10]. Επιπλέον, υπάρχει πολύ μικρή ποσότητα μεταλλικού Co που αποδύκνεται από την κορυφή με ενέργεια δεσμουσα 778.5 eV.



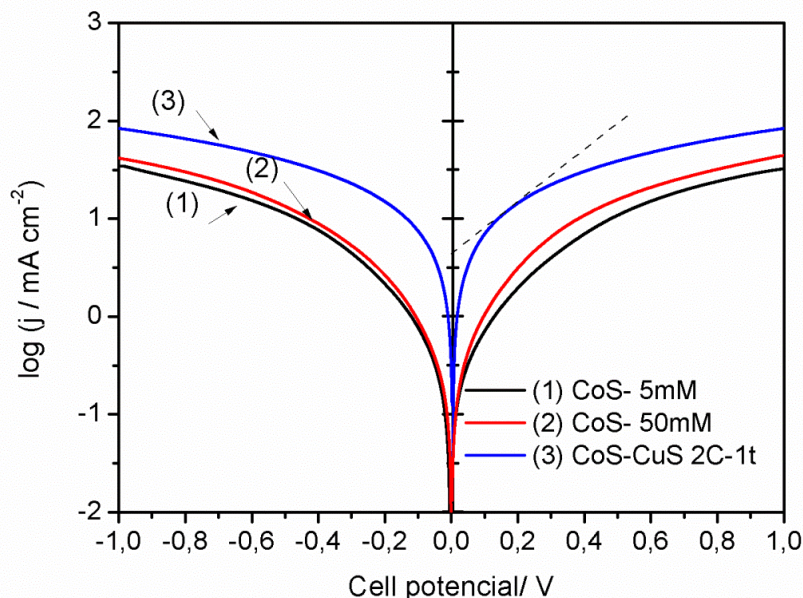
Σχήμα 59. Φάσματα XPS υψηλής ανάλυσης του (a)Co 2p, (b)Cu 2p και (c)S2p για τα σύνθετα ηλεκτρόδια CoS-CuS.

Όσον αφορά το φάσμα XPS του Cu 2p (σχήμα 59b), παρατηρήθηκαν δύο κύριες κορυφές με ενέργεια δεσμού στα 932.8 και 952.7 eV, που αντιστοιχούν στα σπιντροχιακά Cu2p3/2 και Cu2p1/2. Επιπλέον, παρατηρούνται ασθενείς δορυφορικές κορυφές στα 943 eV περίπου, υποδηλώνοντας την παρουσία της παραμαγνητικού Cu²⁺ [13,14]. Το αντίστοιχο φάσμα XPS του S2p για τα σύνθετα CoS-CuS (που φαίνεται στο σχήμα 59c) παρουσιάζει τις κορυφές S2p3/2 και S2p1/2 με κέντρο στα 162.2 και 163.3 eV, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι το θείο είναι σε μορφή ιόντων S²⁻ [11,15]. Τα αποτελέσματα του XPS υποστηρίζουν τα ευρήματα από τις αναλύσεις Raman και EDS και υποδεικνύουν με ακρίβεια ότι τα σύνθετα ηλεκτρόδια CoS-CuS έχουν επιτυχώς εναποτεθεί στην επιφάνεια FTO μέσω μιας εύκολης μεθόδου ηλεκτροεναπόθεσης.

8.2.2.3 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός

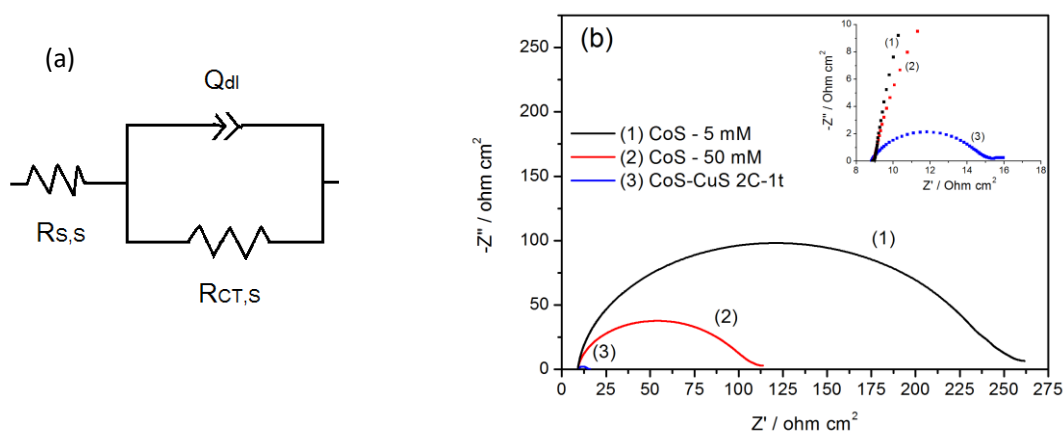
Μετά την ενσωμάτωσή τους σε συμμετρικά κελιά, τα αντίθετα ηλεκτρόδια χαρακτηρίστηκαν με μετρήσεις πόλωσης Tafel προκειμένου να αξιολογηθεί η καταλυτική δραστηριότητά τους στο ζεύγος οξειδοαναγωγής (S²⁻/S_x²⁻) [16]. Έτσι, χρησιμοποιήθηκαν 2 όμοια ηλεκτρόδια από κάθε μια από τις κατηγορίες: CuS, CoS και CoS-CuS, για να περικλάβουν μεταξύ τους τον ηλεκτρολύτη S/Na₂S 2M.

Το σχήμα 60 παρουσιάζει τις καμπύλες πόλωσης Tafel (log (J) vs Applied potential) των συμμετρικών κελιών CoS (5mM), CoS (50mM) και CoS-CuS 2C-1t. Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (J₀) μπορεί να εκτιμηθεί από τις καμπύλες Tafel, από το σημείο τομής εφαπτομένων γραμμών των ανοδικών και καθοδικών κλάδων Tafel με τον κάθετο άξονα. Από την ανάλυση μεταξύ των κελιών που βασίζονται στο CoS, εκείνα με την υψηλότερη συγκέντρωση CoCl₂ (50mM) παρουσιάζουν ελαφρώς υψηλότερες τιμές J₀. Τη μεγαλύτερη τιμή J₀ (4.7 mAcm⁻² υπολογίζεται από το σημείο τομής στο σχήμα 60) παρουσιάζουν τα συμμετρικά κελιά CoS-CuS 2C-1t, εμφανίζοντας την καλύτερη ηλεκτροκαταλυτική απόδοση, καθώς πραγματοποιούν την ταχύτερη αναγωγή των ειδών πολυσουλφιδίου του ηλεκτρολύτη [16,17]. Παρασκευάστηκαν επίσης συμμετρικά κελιά με δομή CuS/ηλεκτρολύτη /CuS. Οι αντίστοιχες καμπύλες Tafel (δεν φαίνονται) παρουσιάζουν υψηλή αστάθεια και δεν ήταν αναπαραγωγίμες, λόγω της γρήγορης διάβρωσης των ηλεκτροδίων CuS από τον ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίου, γεγονός που αναφέρεται επίσης στη βιβλιογραφία [18].



Σχήμα 60. Διαγράμματα πόλωσης Tafel σε συμμετρικά κελιά CoS και CoS-CuS -2C-1t (ταχύτητα σάρωσης: 20 mV/s). Η διακεκομμένη γραμμή είναι η εφαπτομένη του ρεύματος στη ζώνη Tafel για τον υπολογισμό της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής.

Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS), η οποία εφαρμόστηκε επίσης σε συμμετρικά κελιά, στο σκοτάδι και σε συνθήκες μηδενικής τάσης. Οι αντιστάσεις των συμμετρικών κυβελών προσομοιώθηκαν σε ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα (σχήμα 61a), το οποίο αποτελείται από μια αντίσταση σειράς ($R_{s,s}$) σε υψηλή συχνότητα και ένα ημικύκλιο στην περιοχή μεσαίων συχνοτήτων που αντιστοιχεί στην αντίσταση μεταφοράς ηλεκτρονίων ($R_{CT,s}$) και στη χωρητικότητα διπλής στρώσης (Q_{dl}) στη διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη [19].



Σχήμα 61. (a) Ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται για τα συμμετρικά κελιά. (b) Διαγράμματα Nyquist των συμμετρικών κελιών CoS- και CoS-CuS 2C-1t που λαμβάνονται σε 0 V υπό σκοτεινές συνθήκες.

Το $R_{S,S}$ είναι το άθροισμα των ωμικών αντιστάσεων στο κύκλωμα στο οποίο αρχίζει το πρώτο τόξο (περιλαμβάνει τις αντιστάσεις των δύο υποστρωμάτων FTO και των αντίθετων ηλεκτροδίων) και δεν επηρεάζεται έντονα από το είδος του αντίθετου ηλεκτροδίου, όπως επιβεβαιώνεται από τα αντίστοιχα δεδομένα που απεικονίζονται στο σχήμα 61b. Από την άλλη πλευρά, είναι προφανές από τα αποτελέσματα ότι οι τιμές $R_{CT,S}$, οι οποίες αντιπροσωπεύουν την ηλεκτροκαταλυτική δράση των αντίθετων ηλεκτροδίων, παρουσιάζουν σημαντικές αλλαγές.

Το ηλεκτρόδιο CoS (5 mM) παρουσιάζει υψηλή ηλεκτρονιακή αντίσταση $R_{CT,S}$ στη διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, ίση με 124 Ohm cm^2 , η οποία μειώνεται κατά περίπου 60% στα 49 Ohm cm^2 για το ηλεκτρόδιο CoS με μεγαλύτερη συγκέντρωση (50 mM). Το $R_{CT,S}$ του ηλεκτροδίου CuS έχει μια μέση τιμή 10 Ohm cm^2 που δείχνει τη μεγάλη ηλεκτροκαταλυτική του δράση σε σύγκριση με το ηλεκτρόδιο CoS. Αυτή η τιμή δεν είναι ενδεικτική λόγω της γρήγορης διάβρωσης του ηλεκτροδίου CuS από τον ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίων. Η καλύτερη απόδοση επιτυγχάνεται από τα ηλεκτρόδια CoS-CuS 2C-1t τα οποία εμφανίζουν τη μικρότερη τιμή $R_{CT,S}$, ίση με 3.04 Ohm cm^2 . Αυτή η χαμηλή αντίσταση $R_{CT,S}$ είναι μία από τις καλύτερες στη βιβλιογραφία [1,2, 16-18] και μπορεί να εισαχθεί στην εξίσωση (1), προκειμένου να εκτιμηθεί η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής [20].

$$J_o = \frac{RT}{nFR_{CT,S}} \quad (1),$$

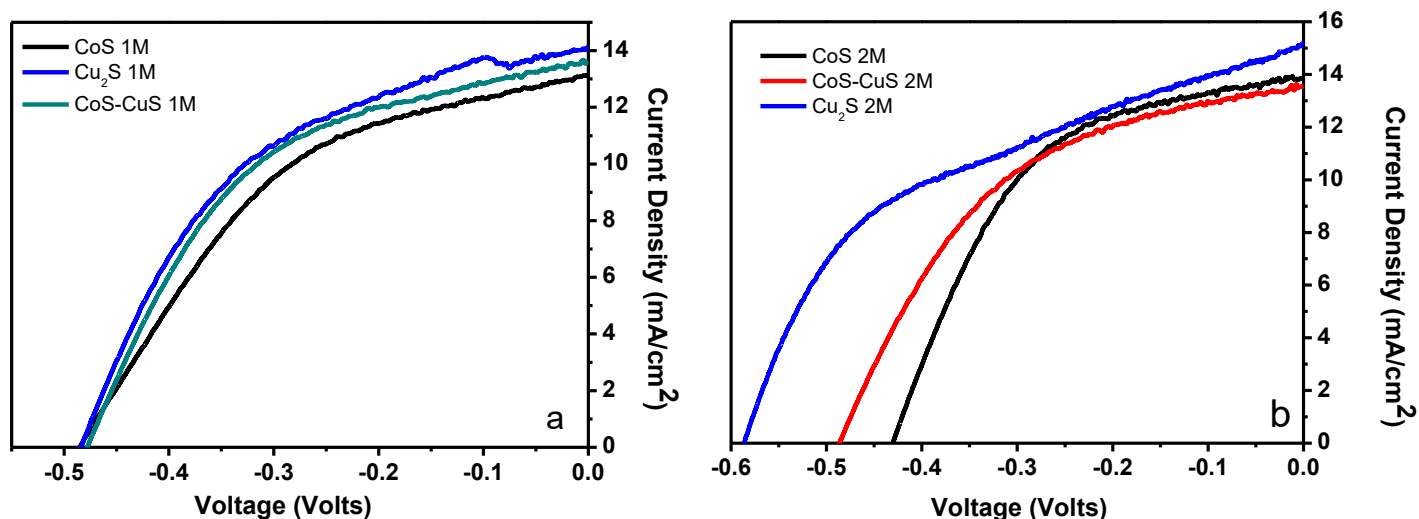
όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία, n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται στην αντίδραση (στην περίπτωση μας $n=2$) και F είναι η σταθερά Faraday. Από την εξίσωση 1, προκύπτει η τιμή $J_o=4,2 \text{ mA cm}^{-2}$, η οποία έρχεται σε σχετική συμφωνία με εκείνη που λαμβάνεται από τις γραφικές παραστάσεις Tafel. Τέτοιες υψηλές τιμές J_o , σε συνδυασμό με τη μεγάλη απόσταση των ηλεκτροδίων στα ηλιακά κελιά, εξασφαλίζουν την εύκολη ηλεκτρονιακή μεταφορά από τον ηλεκτρολύτη στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Αυτό είναι απαραίτητο για αποτελεσματικά αντίθετα ηλεκτρόδια, τα οποία είναι σε θέση να επιτύχουν υψηλά φωτορεύματα υπό το φως 1 ήλιου.

8.2.2.4 Αποδόσεις ηλιακών κελιών

Τα ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες του τύπου FTO/TiO₂/κβαντικές τελείες πυρήνα-φλοιού//ηλεκτρολύτης//αντίθετο ηλεκτρόδιο κατασκευάστηκαν με τη συναρμολόγηση των φωτοηλεκτροδίων ZnS/CdSe/CdS-ZnS/TiO₂, των πρόσφατα κατασκευασμένων αντίθετων ηλεκτροδίων και το ζεύγος οξειδοαναγωγής S^{2-}/S_x^{2-} . Τα κελιά βρισκόνταν σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου (AM 1.5G, 100 mW cm^{-2}).

Αρχικά προκειμένου να ερευνηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά των ηλιακών κελιών παρασκευάστηκε ο ηλεκτρολύτης S/Na₂S σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις, 1M και 2M. Τρία

διαφορετικά αντίθετα ηλεκτρόδια χρησιμοποιήθηκαν για να γίνει η σύγκριση αυτή, το CoS σε γυάλινο υπόστρωμα, το Cu₂S σε υπόστρωμα ορείχαλκου και το CoS-CuS 1C-1t σε γυάλινο υπόστρωμα. Οι χαρακτηριστικές παράμετροι και η απόδοση των παραπάνω ηλιακών κυψελών παρουσιάζονται στο σχήμα 62 και στον πίνακα 15.



Σχήμα 62. Διαγράμματα J-V των QDSSC με διαφορετικά αντίθετα ηλεκτρόδια. Η συγκέντρωση ηλεκτρολύτη αλλάζει από 1M (Σχήμα a) σε 2M (Σχήμα b)

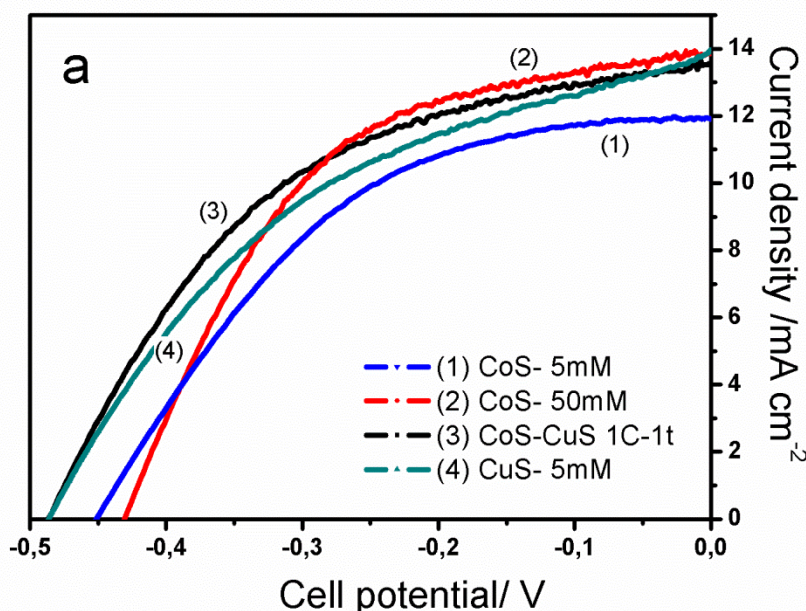
Πίνακας 15. φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά των QDSSC με διαφορετικά αντίθετα ηλεκτρόδια. Η συγκέντρωση ηλεκτρολύτη αλλάζει από 1M σε 2M.

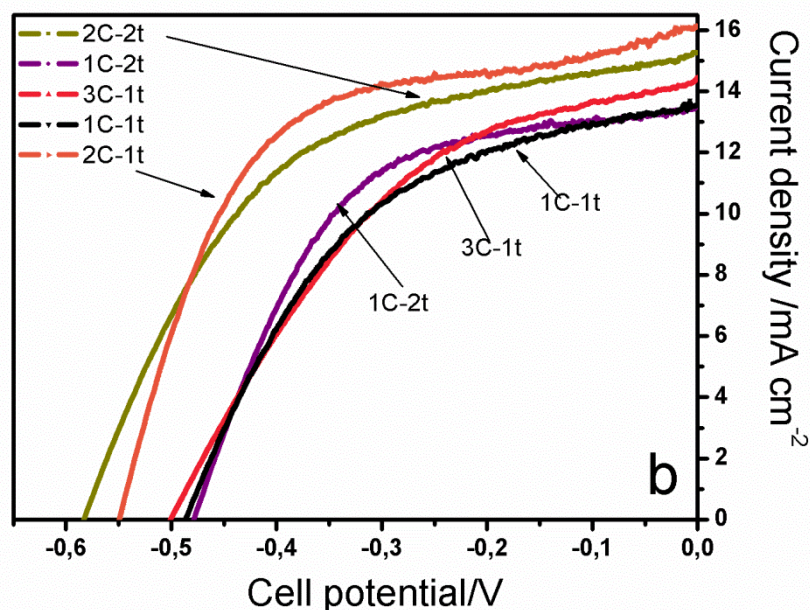
Counter	electrolyte	J _{sc} (mAcm ⁻²)	V _{oc} (V)	η%	FF
CoS/FTO	1M	13.16	0.49	2.86	0.44
CoS/FTO	2M	13.87	0.43	3.03	0.51
Cu ₂ S/brass	1M	14.12	0.48	3.28	0.48
Cu ₂ S/brass	2M	15.12	0.59	4.00	0.45
CoS-CuS 1C-1t/FTO	1M	13.37	0.51	3.33	0.49
CoS-CuS 1C-1t/FTO	2M	13.56	0.49	3.14	0.47

Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται αύξηση του φωτορεύματος (J_{sc}) με την αύξηση της συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη και στις περισσότερες αύξηση της απόδοσης. Τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά παρουσιάζουν διακυμάνσεις. Η υψηλότερη απόδοση μετατροπής (4%) επιτεύχθηκε με το ηλεκτρόδιο Cu_2S σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 2M.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, ο ηλεκτρολύτης με συγκέντρωση 2M επιλέχθηκε για τη συνέχεια των πειραμάτων. Στον ηλεκτρολύτη προστέθηκαν 0.2M KCl προκειμένου να αυξηθεί η αγωγιμότητά του.

Στη συνέχεια, έγινε σύγκριση των ηλιακών κελιών με αντίθετα ηλεκτρόδια τα CuS , CoS , το βελτιστοποιημένο CoS που παρασκευάστηκε με 50 mM) και το σύνθετο $CoS-CuS$ (1C-1t). Για τα κελιά αυτά (σχήμα 63a), επιτυγχάνεται η υψηλότερη απόδοση μετατροπής (3.14%) με σύνθετο ηλεκτρόδιο καθόδου $CoS-CuS$, που δίνει επίσης τις καλύτερες τιμές V_{oc} . Ακολούθως, τα σύνθετα ηλεκτρόδια $CoS-CuS$ βελτιώθηκαν περαιτέρω, βελτιστοποιώντας τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης και τη συγκέντρωση των αλάτων (σύμφωνα με τον Πίνακα 14 που δίνεται παραπάνω). Οι χαρακτηριστικές παράμετροι και η απόδοση των παραπάνω ηλιακών κυψελών παρουσιάζονται στο σχήμα 63b και στον πίνακα 16.





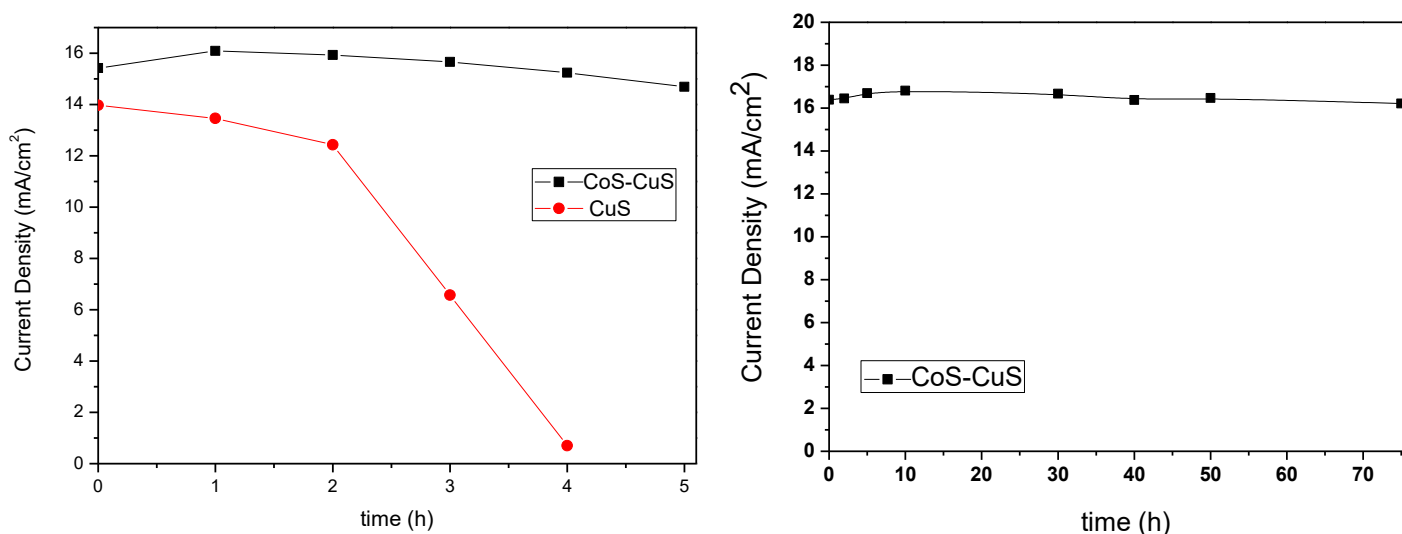
Σχήμα 63. Διαγράμματα J-V των QDSSCs με διαφορετικά αντίθετα ηλεκτρόδια. (a) Σύγκριση των κελιών με αντίθετα ηλεκτρόδια CoS, CuS και το σύνθετο CoS-CuS (1C-1t), (b) Σύγκριση των αντίθετων ηλεκτροδίων CoS-CuS που παρασκευάστηκαν με διαφορετική συγκέντρωση και χρόνο και εναπόθεσης.

Πίνακας 16. Χαρακτηριστικές παράμετροι των QDSSC που παρασκευάζονται με τα σύνθετα ηλεκτρόδια CoS-CuS. Οι αντίστοιχες επιδόσεις με χρήση CoS, CuS και Cu₂S/brass παρουσιάζονται επίσης, για σύγκριση.

Counter Electrode (on FTO)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
CoS(5mM)	12.13	0.45	0.47	2.54
CoS(50mM)	13.87	0.43	0.51	3.03
CuS(5mM)	13.97	0.49	0.42	2.85
CoS-CuS 1C-1t	13.56	0.49	0.47	3.14
CoS-CuS 1C-2t	13.51	0.49	0.54	3.57
CoS-CuS 2C-1t	16.09	0.54	0.58	5.03
CoS-CuS 2C-2t	15.27	0.58	0.51	4.55
CoS-CuS 3C-1t	14.46	0.50	0.43	3.13
Cu ₂ S-Brass	15.12	0.59	0.45	4.00

Είναι προφανές ότι τα ηλεκτρόδια καθόδου CoS-CuS λειτουργούν αποτελεσματικά ακόμα και με χαμηλές συγκεντρώσεις των αλάτων (1C-1t), ενώ η αύξηση του χρόνου εναπόθεσης ενισχύει την απόδοση του κελιού (από 3.14 σε 5.03%), γεγονός που αποδίδεται κυρίως στις υψηλότερες τιμές FF (σχήμα 63b). Είναι επίσης προφανές ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης των αλάτων CoS:CuS στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα

από 50:5 έως 100:10, όλες οι χαρακτηριστικές παράμετροι του ηλιακού κελιού βελτιώνονται, οδηγώντας σε αύξηση της συνολικής απόδοσης κατά 60%. Έτσι, η υψηλότερη απόδοση μετατροπής ισχύος επιτυγχάνεται με την αναλογία συγκέντρωσης CoS:CuS ίση με 100: 10 mM, ενώ η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης άλατος (150:15mM) οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές όλων των φωτοβολταϊκών χαρακτηριστικών. Η μεγιστοποίηση της απόδοσης των QDSSCs με τη συγκέντρωση 100 mM CoS και 10 mM CuS δικαιολογείται από την ευκολότερη αναγέννηση του ζεύγους οξειδοαναγωγής S^{2-}/S_x^{2-} στην αντίστοιχη διεπιφάνεια, γεγονός που επαληθεύεται από τα αποτελέσματα LSV. Η σύγκριση της πυκνότητας φωτορεύματος έναντι του χρόνου για τα ηλιακά κελιά με ηλεκτρόδια καθόδου τα CuS και CoS-CuS επιβεβαίωσε ότι αυτά που αποτελούνται από τα σύνθετα CoS-CuS όχι μόνο λειτουργούν πιο αποτελεσματικά από ό,τι εκείνα με τα CuS αλλά επίσης παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερη σταθερότητα (σχήμα 64). Πράγματι, η πυκνότητα φωτορεύματος των κελιών με τα ηλεκτρόδια καθόδου CuS πέφτει από 13.97 mAcm^{-2} σε 0.7 mAcm^{-2} κατά τη διάρκεια των πρώτων 4 ωρών, ενώ αυτή των κελιών που χρησιμοποιούν τα μεικτά ηλεκτρόδια CoS-CuS ήταν σταθερά για αρκετές ώρες. Τέλος, όσον αφορά τον χρόνο εναπόθεσης, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η αύξηση από 30 σε 60 λεπτά επηρεάζει ελαφρώς τις ηλεκτρικές παραμέτρους των ηλιακών κυψελών.



Σχήμα 64. Σύγκριση της πυκνότητας φωτορεύματος έναντι του χρόνου για τα ηλιακά κελιά με ηλεκτρόδια καθόδου τα CuS και CoS-CuS

Τέλος, τα βελτιστοποιημένα ηλεκτρόδια καθόδου CoS-CuS συγκρίθηκαν με το αντίθετο ηλεκτρόδιο Cu_2S (ευρέως χρησιμοποιούμενο στη βιβλιογραφία), που παρασκευάστηκε με χημική αντίδραση σε φύλλο ορείχαλκου. Τα αποτελέσματα περιλαμβάνονται επίσης στον πίνακα 16. Το ηλεκτρόδιο Cu_2S παρουσιάζει υψηλότερη τιμή V_{oc} (0.59V) από το σύνθετο ηλεκτρόδιο. Αντίθετα, η κάθοδος CoS-

CuS παρουσιάζει σημαντικά μεγαλύτερες τιμές J_{sc} και πολύ υψηλότερες τιμές FF, με αποτέλεσμα τη σχετική αύξηση της απόδοσης κατά 25%. Οι παραπάνω τιμές FF που λαμβάνονται από τα χαρακτηριστικά διαγράμματα J-V έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού που προέκυψαν για τα διάφορα φωτοηλεκτρόδια. Έτσι, τα ηλεκτρόδια CoS-CuS που παρουσιάζουν την καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα, έχουν την υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (J_0) και τη χαμηλότερη αντίσταση μεταφοράς φορτίου ($R_{CT,S}$) και πέτυχαν το υψηλότερο φωτορεύμα ($J_{sc} = 16.09 \text{ mA cm}^{-2}$) και παράγοντα πλήρωσης FF (0.58), όταν χρησιμοποιήθηκαν σε ηλιακά κελιά. Η εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα των σύνθετων αντίθετων ηλεκτροδίων ευνοείται ιδιαίτερα από τη δομή νανοπόρων που παράγεται από συσσωματώματα CuS που υποστηρίζουν ένα δίκτυο νανοσυρμάτων CoS, ενώ επιπλέον διατηρούν επαρκώς υψηλές τιμές τάσης ανοικτού κυκλώματος. Κατά συνέπεια, οι αποδόσεις μετατροπής ισχύος που λαμβάνονται με τα ηλιακά κελιά που αποτελούνται από τα ηλεκτρόδια CoS-CuS υπερέρχουν εκείνων που βασίζονται στο Cu_2S και συγκοιτάλονται στις μεγαλύτερες τιμές που έχουν αναφερθεί ποτέ για αυτόν τον τύπο QDSSCs.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Ηλεκτρόδια CoS, CuS και μεικτά CoS-CuS παρασκευάστηκαν με ηλεκτροχημική απόθεση ενός σταδίου σε αγώγιμο γυαλί FTO και χρησιμοποιήθηκαν ως αντίθετα ηλεκτρόδια για την κατασκευή ηλιακών κελιών ευαισθητοποιημένων με TiO₂/CdS-ZnS/CdSe/ZnS κβαντικές τελείες πυρήνα/κελύφους.
- Τα σύνθετα ηλεκτρόδια CoS-CuS παρουσιάζουν βέλτιστη ηλεκτροκαταλυτική δράση, όπως φαίνεται από την ηλεκτροχημική ανάλυση και την εκτεταμένη και τραχεία δομή νανοπόρων, η οποία οφείλεται στη δημιουργία ενός σύνθετου δικτύου από συσσωματώματα CuS που υποστηρίζουν ένα πλέγμα από νανοσώματα CoS.
- Οι ηλιακές κυψελίδες που βασίζονται σε σύνθετα ηλεκτρόδια καθόδου παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές φωτορεύματος και παράγοντα πλήρωσης καθώς και τις χαμηλότερες αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη από τις κυψελίδες με τα σκέτα σουλφίδια.
- Οι ανώτερες αποδόσεις που επιτυγχάνονται είναι πάνω από 5%, συγκαταλέγονται στις υψηλότερες τιμές που έχουν αναφερθεί για QDSSCs αυτού του τύπου και υπερβαίνουν κατά 25% τις τιμές για τα κελιά που βασίζονται στο Cu₂S.

Βιβλιογραφία

- [1] H. Yuan, J. Lu, X. Xu, D. Huang, W. Chen, Y. Shen, M. Wangz, Electrochemically Deposited CoS Films as Counter Electrodes for Efficient Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 160, H624, (2013).
- [2] Z. Yang, C.-Y. Chen, C.W. Liu, C.L. Li, H.T. Chang, Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Featuring CuS/CoS Electrodes Provide 4.1% Efficiency, *Adv. Energy Mater.*, 1, 259, (2011).
- [3] A.G. Kontos, V. Likodimos, E. Vassalou, I. Kapogianni, Y.S. Raptis, C. Raptis, P. Falaras, Nanostructured titania films sensitized by quantum dot chalcogenides, *Nanoscale Research Letters*, 6, 266, (2011).
- [4] W.W. Yu, L. Qu, W.Guo, X. Peng, Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals, *Chem. Mater.*, 15, 2854, (2003).
- [5] J. Tian, R. Gao, Q. Zhang, S. Zhang, Y. Li, J. Lan, X. Qu, G. Cao, Enhanced Performance of CdS/CdSe Quantum Dot Co-sensitized Solar Cells via Homogeneous Distribution of Quantum Dots in TiO₂ Film, *J. Phys. Chem. C.*, 116, 18655, (2012).
- [6] K. Ramasamy, W. Maneerprakorn, M.A. Malik, P. O' Brien, Single-molecule precursor-based approaches to cobalt sulphide nanostructures, *Phil. Trans. R. Soc.*, A368, 4249, (2010).

- [7] K. Qi1, J. Yu, K. Chen, A simple surfactant-free route for preparation of flower-like crystals of CoS with hierarchitectures, *Cryst. Res. Technol.*, 48, 1083, (2013).
- [8] S.-Y. Wang, W. Wang, Z.-H. Lu, Asynchronous-pulse ultrasonic spray pyrolysis deposition of Cu_xS ($x=1, 2$) thin films, *Materials Science and Engineering*, B103, 184, (2003).
- [9] N. Kornienko, J. Resasco, N. Becknell, C.M. Jiang, Y.S. Liu, K. Nie, X. Sun, J. Guo, S.R. Leone, P. Yang, Operando spectroscopic analysis of an amorphous cobalt sulfide hydrogen evolution electrocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 7448, (2015).
- [10] J.-Y. Lin and S.-W. Chou, Cathodic deposition of interlaced nanosheet-like cobalt sulfide films for high-performance supercapacitors, *RSC Adv.*, 3, 2043, (2013).
- [11] J.-Y. Lin, J.-H. Liao, Mesoporous Electrodeposited-CoS Film as a Counter Electrode Catalyst in Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 159, 2, D65, (2012).
- [12] S.S. Kamble, A. Sikora, S.T. Pawar, R.C. Kambale, N.N. Maldar, L.P. Deshmukh, Morphology reliance of cobalt sulfide thin films: A chemo-thermo-mechanical perception, *Journal of Alloys and Compounds*, 631, 303, (2015).
- [13] M. Lee, K. Yong, Highly efficient visible light photocatalysis of novel CuS/ZnO heterostructure nanowire arrays, *Nanotechnology*, 23, 194014, (2012).
- [14] M. Ye, X. Wen, N. Zhang, W. Guo, X. Liu and C. Lin, In situ growth of CuS and $Cu_{1.8}S$ nanosheet arrays as efficient counter electrodes for quantum dot-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 3, 9595, (2015).
- [15] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bormben, *Handbook of Xray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, MN, USA, (1995).
- [16] C.W. Kung, H.W. Chen, C.Y. Lin, K.C. Huang, R. Vittal, K.C. Ho, CoS acicular nanorod arrays for the counter electrode of an efficient dye-sensitized solar cell, *ACS Nano*, 6, 7016, (2012).
- [17] M. Que, W. Guo, X. Zhang, X. Li, Q. Hua, L. Dong, C. Pan, Flexible quantum dot-sensitized solar cells employing CoS nanorod arrays/graphite paper as effective counter electrodes, *J. Mater. Chem. A.*, 2, 13661, (2014).
- [18] Z. Yang, C.Y. Chen, C.W. Liu, H.T. Chang, Electrocatalytic sulfur electrodes for CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, 46, 5485, (2010).
- [19] A.G. Kontos, T. Stergiopoulos, V. Likodimos, D. Milliken, H. Desilvesto, G. Tulloch, P. Falaras, Long-Term Thermal Stability of Liquid Dye Solar Cells, *J. Phys. Chem. C.*, 117, 8636, (2013).
- [20] M. Wang, A.M. Anghel, B. Marsan, N.-L.C. Ha, N. Pootrakulchote, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, CoS Supersedes Pt as Efficient Electrocatalyst for Triiodide Reduction in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 15976, (2009).

Κεφάλαιο 9: Παρασκευή νανοϋβριδικών υλικών GO-Cu-Co και χρήση τους στην κατασκευή ηλεκτροδίων καθόδου για ηλιακά κελιά κβαντικών τελειών με υψηλές αποδόσεις.

Από τα αναφερθέντα στο προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφ. 8) κρίθηκε σκόπιμη η αναζήτηση καταλληλότερου ηλεκτροδίου καθόδου για ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με κβαντικές τελείες και με βάση τις υποσχόμενες αποδόσεις των μεικτών ηλεκτροδίων CoS-CuS, τέθηκε ως λογική συνέχεια η περαιτέρω βελτιστοποίησή τους. Η βιβλιογραφική έρευνα έδειξε ότι μια μεγάλη ποικιλία χαλκογονιδίων, όπως CuS [1,2], CoS [3-7], Cu₂S [8-11] συνδυασμός CuS και CoS, NiS [7], PbS [12-14], Cu₂ZnSnS₄[15-17], Bi₂S₃ [18] και τα σύνθετα ηλεκτρόδια άνθρακα-Cu_xS [19,20] έχουν μελετηθεί ως υλικά για την χρήση τους στην κατασκευή ηλεκτροδίων καθόδου σε ηλιακά κελιά κβαντικών τελειών, επειδή παρουσιάζουν μια εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική δράση για την αναγωγή του ηλεκτρολύτη. Ωστόσο, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν είναι σημαντικό μειονέκτημα που είναι η διάβρωση την οποία υφίστανται από τον ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίων, ο οποίος έχει μία αρκετά περίπλοκη χημεία.

Προκειμένου να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα διάβρωσης, χρησιμοποιήθηκε ως μία εναλλακτική λύση ο συνδυασμός rGO-χαλκογονιδίων μετάλλων ως αντίθετων ηλεκτροδίων σε QDSCs. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι η χρήση νανοϋβριδικών υλικών με βάση το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGO) σε ηλιακά κελιά προσδίδουν αυξημένες αποδόσεις. Πιο συγκεκριμένα, ο συνδυασμός rGO με Cu₂S σε ηλιακά κελιά CdS/CdSe έδωσε μια απόδοση 4.4% [21], ο συνδυασμός Mo/CNT-γραφενίου απόδοση 5.41% [22], ο συνδυασμός PbS και γραφενίου απόδοση 2.63% [23], μικροσφαίρες Cu₂S τυλιγμένες σε νανοφύλλα rGO με απόδοση μετατροπής ισχύος έως και 3.85% [24] και Cu_xS με νανοφιόγκους οξειδίου του γραφενίου με απόδοση 6.81% [25].

Το γραφένιο είναι μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα που αποτελείται από ένα επίπεδο στρώμα sp² ατόμων άνθρακα, πάχους ενός ατόμου, τα οποία είναι διατεταγμένα σε ένα δισδιάστατο (2D) κυψελλοειδές πλέγμα. Αυτό το νέο υλικό άνθρακα έχει λάβει μεγάλη προσοχή λόγω των αξιοσημείωτων ιδιοτήτων του, όπως είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια (2630 m²g⁻¹), η εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα (5000 Wm⁻¹K⁻¹), η υψηλή ευκινησία των φορέων φορτίων (250,000 cm²/Vs), η υψηλή χημική σταθερότητα και οι μοναδικές ηλεκτρονικές και μηχανικές του ιδιότητες [26-33]. Η με πάχος ενός ατόμου 2D δομή που έχει το γραφένιο, του προσδίδει μια εξαιρετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια στην οποία μπορούν να εναποτεθούν διάφορα σωματίδια. Επιπλέον, οι επιφανειακές ιδιότητές του μπορούν να ρυθμιστούν μέσω χημικής τροποποίησης, η οποία προσφέρει πολλές δυνατότητες για την ανάπτυξη λειτουργικών υλικών με βάση το γραφένιο [34]. Πρόσφατα έχουν παρασκευαστεί πολλά σύνθετα υλικά με βάση το γραφένιο προκειμένου να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα της φωτοκατάλυσης και των ηλιακών κυψελίδων [35-37].

Κατόπιν όλων αυτών, διερευνήθηκε η σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών που αποτελούνται από GO σε συνδυασμό με νανοσωματίδια Cu και Co. Το GO παρήχθη με οξείδωση γραφίτη, χρησιμοποιώντας ισχυρά οξειδωτικά αντιδραστήρια (τροποποιημένη μέθοδος Hummers) και ενεργοποιήθηκε με τη χρήση των τασιενεργών ουσιών CTAB και PSS. Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων Cu και Co στο GO πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής αυτοσυναρμολόγησης κατά την οποία τα μεταλλικά νανοσωματίδια σχηματίστηκαν μέσω θερμικής επεξεργασίας σε αυτόκλειστο. Μετά τη σύνθεση των νανοϋβριδικών υλικών, μελετήθηκε η επίδραση της ποσότητας του μετάλλου στις μορφολογικές, δομικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες του τελικού υλικού, καθώς και στην απόδοση των ηλιακών κελιών. Έτσι, παρασκευάστηκαν δύο διαφορετικές αναλογίες GO/Cu και GO/Co (1/4.5 και 1/9) και τρεις διαφορετικές αναλογίες GO/(Cu-Co) (1/4.5, 1/9 και 1/18) μεταβάλλοντας την ποσότητα των πρόδρομων ενώσεων των μετάλλων $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, αντίστοιχα. Τα τελικά υβριδικά υλικά χαρακτηρίστηκαν με ενόργανες μεθόδους ανάλυσης, όπως η περίθλαση ακτίνων X (XRD), η φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM), η φασματοσκοπία σκέδασης micro Raman. Στη συνέχεια, τα υλικά χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή αντίθετων ηλεκτροδίων σε ηλιακά κύτταρα ευαίσθητοποιημένα με κβαντικές τελείες.

9.1 Τεχνικές χαρακτηρισμού

Έγινε πλήρης χαρακτηρισμός των παραγόμενων νανοϋβριδικών υλικών οξειδίου του γραφενίου-Co-Cu χρησιμοποιώντας μία σειρά ενόργανων μεθόδων ανάλυσης.

Για τη διερεύνηση της μορφολογίας και της χημικής στοιχειομετρίας των νανοϋβριδικών υλικών χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν ένα μικροσκόπιο ηλεκτρονιακής σάρωσης PHILIPS Quanta Inspect εξοπλισμένο με ανιχνευτή διασποράς ακτίνων X (SEM-EDX) και ένα μικροσκόπιο ηλεκτρονιακής σάρωσης εκπομπής πεδίου NovaNanoSem 230 (Field Emission).

Η ανάλυση Raman έγινε σε διαμόρφωση οπισθοσκέδασης σε ένα μικροσκόπιο Renishaw in Via Reflex, χρησιμοποιώντας ένα λέιζερ διόδου ($\lambda = 514.4 \text{ nm}$) ως πηγή διέγερσης.

Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X σκόνης (XRD) πραγματοποιήθηκαν σε ένα Bruker Advance D8 περιθλασόμετρο (Cu K α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Ο χαρακτηρισμός των νανοϋβριδικών υλικών για τον προσδιορισμό των διαφορετικών λειτουργικών τους ομάδων έγινε με χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) με ένα Jasco 4200 φασματόμετρο.

Τα φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) καταγράφηκαν σε κελιά τριών ηλεκτροδίων, χρησιμοποιώντας τον ποτενοιοστάτη Autolab PGSTAT-30 Potentiostat (Ecochemie), εξοπλισμένο με αναλυτή απόκρισης συχνότητας (FRA). Ως αντίθετο

ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε φύλλο Pt (Metrohm 6.035.000) και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ο άργυρος/χλωριούχος άργυρος (Ag/AgCl Metrohm 6.0733.100), [+143 mV vs. SHE (25°C)] σε ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίων. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας και η απόσταση των ηλεκτροδίων διατηρήθηκαν σταθερά καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Τα φάσματα καταγράφηκαν στο σκοτάδι σε περιοχή συχνοτήτων από 100 kHz έως 10 mHz και τα ισοδύναμα κυκλώματα υπολογίστηκαν με το λογισμικό FRA που παρείχε η Autolab. Τα γραμμικά βολταμογραφήματα των συμμετρικών κελιών πραγματοποιήθηκαν σε εύρος από +1 έως -1V με ρυθμό σάρωσης 20 mVs⁻¹.

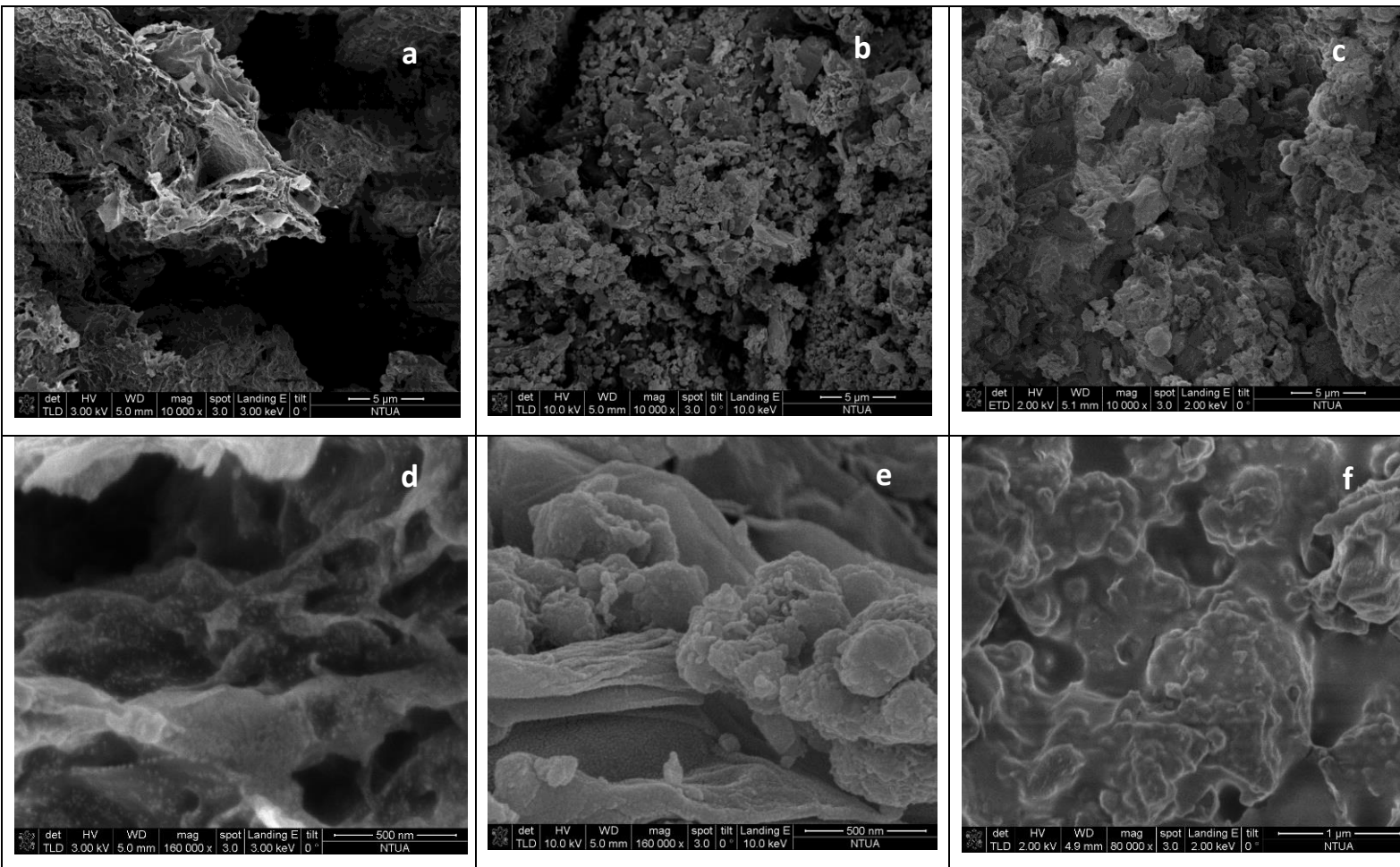
Οι μετρήσεις πυκνότητας φωτορεύματος-τάσης (J-V) πραγματοποιήθηκαν με φωτισμό των ηλιακών κελιών, χρησιμοποιώντας προσομοιωτή ηλιακού φωτός (1 ήλιος, 100 mW cm⁻²) που εκπέμπεται από πηγή Xe 300 W, AM 1,5G (Oriel). Η ενεργός περιοχή ρυθμίστηκε σε 0,15 cm², χρησιμοποιώντας μια μαύρη μάσκα μπροστά από τα κελιά, προκειμένου να αποφευχθεί η έγχυση φωτός μέσα στο ηλιακό κελί. Τα χαρακτηριστικά διαγράμματα J-V καταγράφηκαν με γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV) σε ποτενσιοστάτη Autolab, σε λειτουργία 2 ηλεκτροδίων, με ρυθμό σάρωσης 20 mVs⁻¹.

9.2 Χαρακτηρισμός των νανοϋβριδικών υλικών GO-Cu, GO-Co και GO-Cu-Co

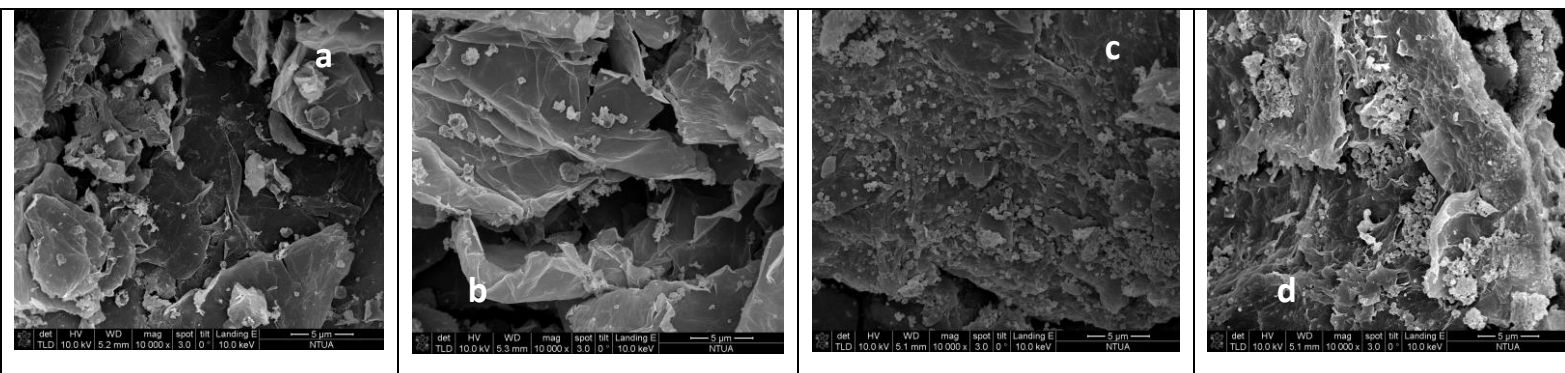
9.2.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός

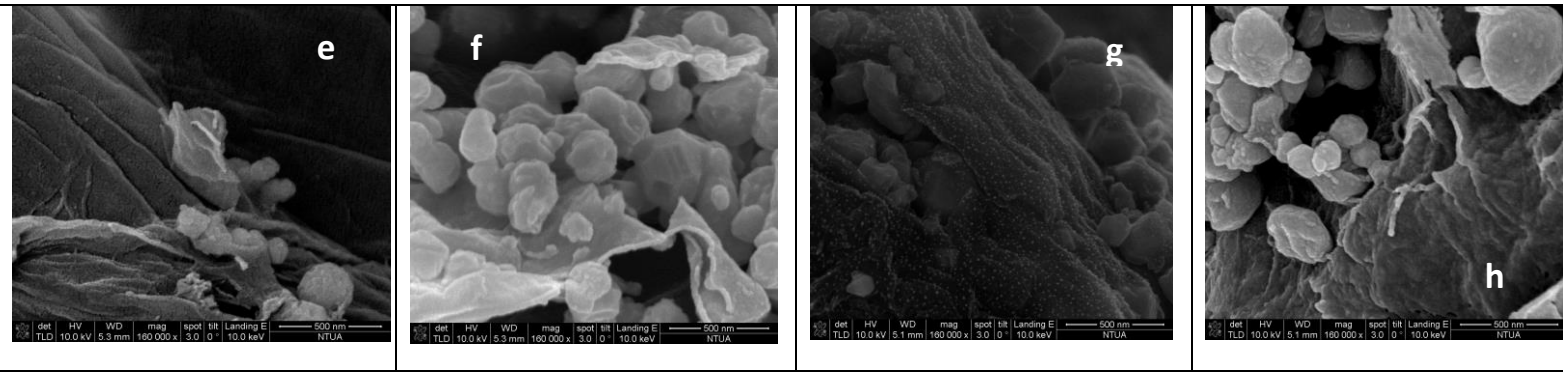
Για την κατανόηση των ιδιοτήτων των σύνθετων υβριδίων Go-Cu, GO-Co και GO-Cu-Co, τα δείγματα εξετάστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης πεδίου (FESEM). Οι εικόνες των υβριδικών υλικών παρουσιάζονται στις εικόνες 23 και 24. Η εικόνα 23 α-f παρουσιάζει τις εικόνες του GO/(Cu-Co) και στις τρεις αναλογίες (1/4.5, 1/9 και 1/18) με δύο διαφορετικές μεγεθύνσεις. Η εικόνα 24 a-h παρουσιάζει τα υλικά GO/Cu και GO/Co σε αναλογίες 1/9 και 1/4.5. Σε όλα τα υλικά, μπορούμε να παρατηρήσουμε εμφανώς την παρουσία μεταλλικών νανοσωματιδίων και στις δύο πλευρές των νανοφύλλων του GO, γεγονός που επιβεβαιώνει την εναπόθεση των μετάλλων στο GO και συνεπώς την παραγωγή υβριδικών υλικών. Επιπλέον, η εναπόθεση των νανοσωματιδίων των μετάλλων βοηθάει στη βελτιστοποίηση της δομής του GO, έτσι ώστε να είναι σταθερή, να παρουσιάζει λεπτά στρώματα και μην υπάρχει συσσώματωση των νανοσφαιριδίων. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν νανοσωματίδια μετάλλων με σφαιρικό-ελλειψοειδές σχήμα που διατηρούν τη μορφολογία και τη διασπορά τους. Στην εικόνα 23 α-f, παρατηρείται ότι με την αύξηση της ποσότητας των μεταλλικών προδρόμων αλάτων, τα νανοσωματίδια γίνονται μεγαλύτερα και συσσωματώνονται περισσότερο. Το δείγμα με τα μικρότερα νανοσωματίδια (1/4.5) παρουσιάζει καλύτερη διασπορά και απουσία συσσωματώσεων (εικόνα 23 a, b). Είναι αξιοσημείωτο ότι σε όλα τα δείγματα στις γκριζες περιοχές το GO συνυπάρχει με τα μεταλλικά νανοσωματίδια, όπως αποδεικνύεται από την ανάλυση EDX. Στην

εικόνα 24 a-h, παρατηρείται σαφώς ο σχηματισμός μεταλλικών σωματιδίων στο GO, με το μέγεθος των σωματιδίων να κυμαίνεται από 10 έως 240nm.



Εικόνα 23. Εικόνες του GO/(Cu-Co) και στις τρεις αναλογίες (1/4.5, 1/9 και 1/18) με δύο διαφορετικές μεγεθνώσεις.

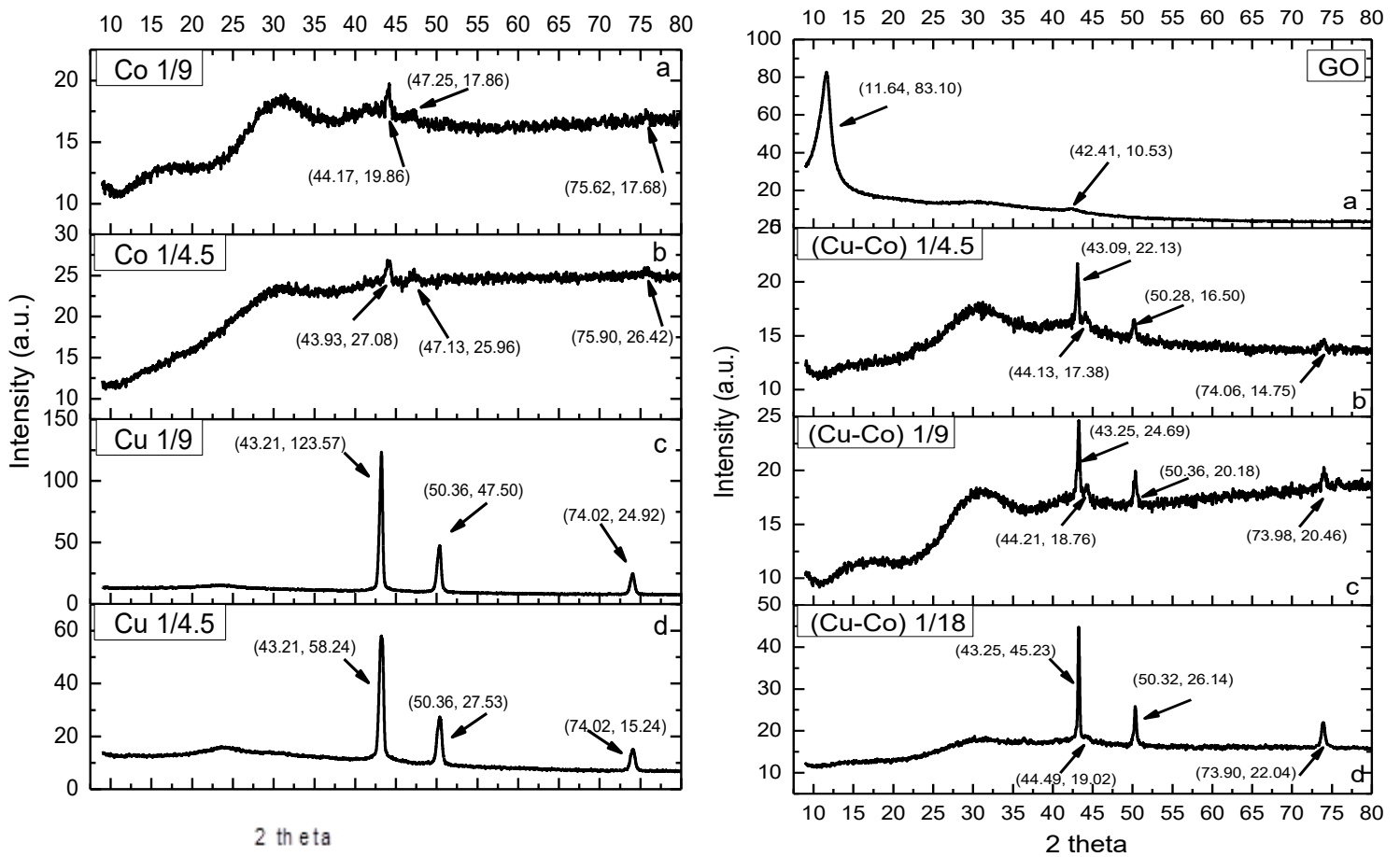




Εικόνα 24. Υλικά GO/Cu και GO/Co σε αναλογίες 1/9 και 1/4.5.

9.2.2. Δομικός χαρακτηρισμός

Για την κατανόηση των ιδιοτήτων των συνθετικών υλικών GO-Cu, GO-Co και GO-Cu-Co, τα δείγματα εξετάστηκαν με περιθλαση ακτίνων Χ σκόνης (XRD).



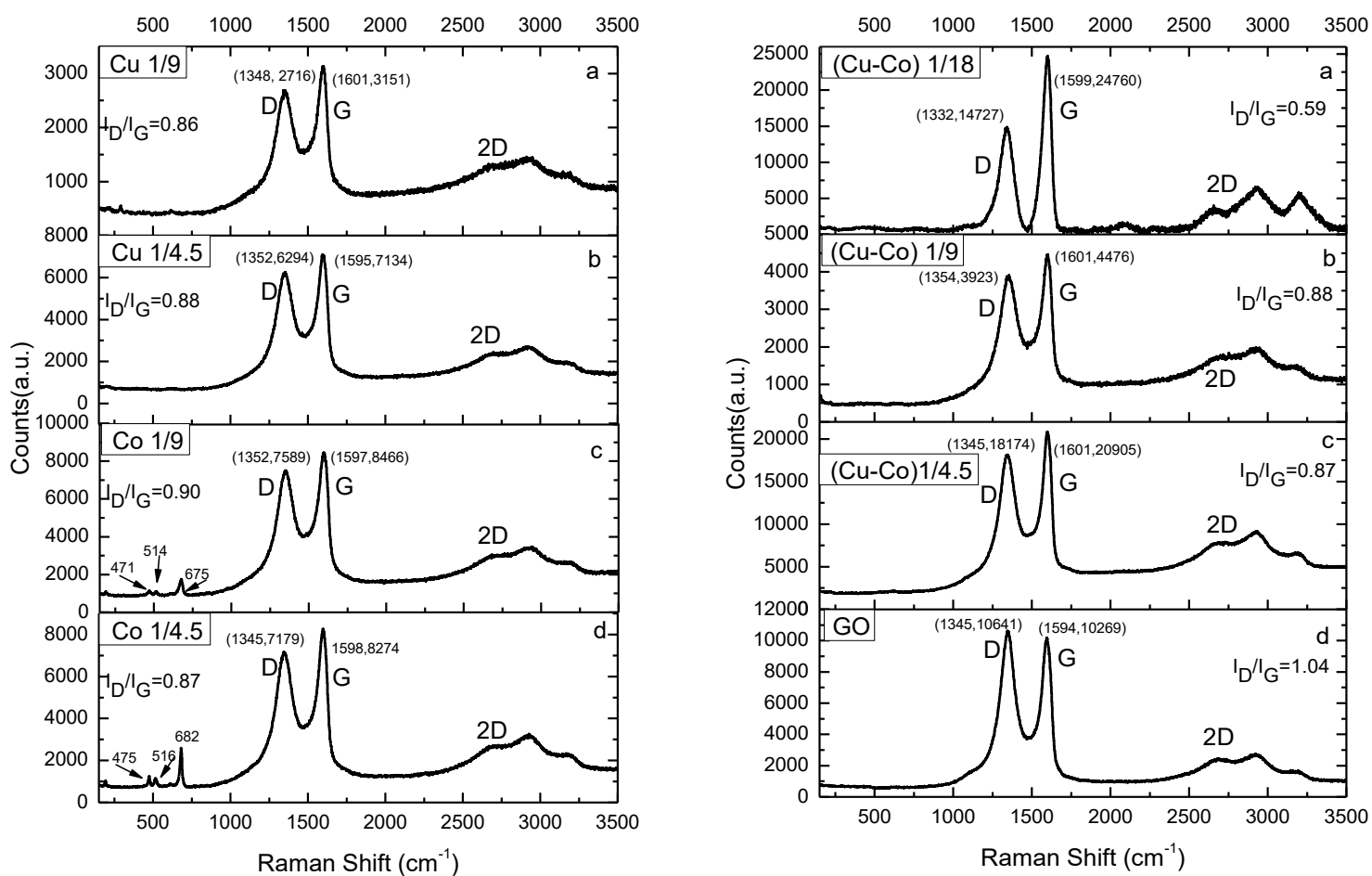
Σχήμα 65. Τα ακτινοδιαγράμματα XRD των υβριδικών υλικών, GO-Co και GO-Cu (αριστερά) και των GO-Cu-Co (δεξιά) σε διαφορετικές αναλογίες.

Όπως παρατηρείται στο χαρακτηριστικό ακτινοδιάγραμμα XRD του GO στο σχήμα 65a (δεξιά), εμφανίζονται δύο κορυφές: μια ισχυρή στα $2\theta = 11.64^\circ$ που αντιστοιχεί στην ανάκλαση (001) και μια πολύ ασθενής στα $2\theta = 42.45^\circ$ που αντιστοιχεί στην ανάκλαση (100) του GO. Η απουσία της κορυφής για την (002) ανάκλαση, υποδηλώνει την επιτυχή πιο αραιή στοιβάξη (διαχωρισμός στρωμάτων) των γραφιτικών φύλλων σε στοιβάδες οξειδίου του γραφένιου [26,27]. Και στα δύο ακτινοδιαγράμματα XRD των υβριδικών υλικών GO-Co σε αναλογίες 1/4.5 και 1/9 εμφανίζονται τρεις κορυφές σε $2\theta = 44.0^\circ$, 47.2° και 75.9° που αντιστοιχούν στις ανακλάσεις (111), (101) και (110) του κοβαλτίου αντίστοιχα [28,29]. Επιπλέον, όσον αφορά τα υλικά GO-Cu, και στις δύο αναλογίες (1/4.5 και 1/9) παρατηρούνται τρεις περιθλάσεις XRD σε $2\theta=43.2^\circ$, 50.4° και 74.0° που αντιστοιχούν στα (111), (200) 220) κρυσταλλικά επίπεδα της κυβικής φάσης χαλκού (σχήμα 65c,d δεξιά) [30]. Τα ακτινοδιαγράμματα XRD των υβριδικών υλικών, GO-Cu-Co, παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές και των δύο υλικών GO-Co και GO-Cu. Και στις τρεις αναλογίες που μελετήθηκαν (1/4.5, 1/9 και 1/18), παρατηρείται η εμφάνιση των περιθλάσεων του Co σε $2\theta = 44.2^\circ$ και των περιθλάσεων του Cu σε $2\theta = 43.2^\circ$, 50.3° και 74.0° αντίστοιχα. Η παρουσία αυτή υποδεικνύει το σχηματισμό νανοσωματιδίων Co και Cu πάνω στο φύλλο του GO. Όσον αφορά το GO, η χαρακτηριστική κορυφή σε $2\theta=11^\circ$ απουσιάζει απ' όλα τα ακτινοδιαγράμματα των υβριδικών υλικών και εμφανίζεται μια πολύ μικρή κορυφή σε $2\theta=22.5^\circ$, που αντιστοιχεί στην (002) ανάκλαση του rGO. Αυτό υποδεικνύει ότι κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής επεξεργασίας το GO ανάγεται εν μέρει σε rGO και ότι τα νανόφυλλα του γραφένιου είναι λιγότερο στοιβαγμένα στα τελικά υβριδικά υλικά [31].

Το GO και τα νανοϋβριδικά υλικά σε όλες τις προαναφερθείσες αναλογίες χαρακτηρίστηκαν δομικά με φασματοσκοπία Raman. Το χαρακτηριστικό φάσμα του GO παρουσιάζεται στο σχήμα 66d δεξιά. Οι ευρείες κορυφές που εμφανίζονται στους 1345 και 1594cm^{-1} αντιστοιχούν στις κορυφές D (Defect) και G (Graphitic) του γραφένιου [32]. Η κορυφή D αντιστοιχεί σε δονήσεις ατόμων του άνθρακα με υβριδισμό sp^3 εκτός γραφιτικών επιπέδων και οφείλεται στις ατέλειες που προκλήθηκαν κατά την οξείδωση του γραφίτη. Η κορυφή G αντιστοιχεί σε δονήσεις ατόμων άνθρακα με υβριδισμό sp^2 επί των γραφιτικών επιπέδων [33,34]. Ακόμη, τρεις ασθενέστερες κορυφές εμφανίζονται στις υψηλές συχνότητες. Η κορυφή 2D στους 2680 cm^{-1} είναι ευρεία, γεγονός που δείχνει ότι το δείγμα GO είναι ολιγοστρωματικό. [35,36]. Από την τιμή του λόγου I_D/I_G είναι δυνατόν να εκτιμήσουμε την έκταση των δομικών ατελειών στο sp^2 συζευγμένο δίκτυο των γραφιτικών επιπέδων. Στο GO, η αναλογία I_D/I_G ισούται με 1.04.

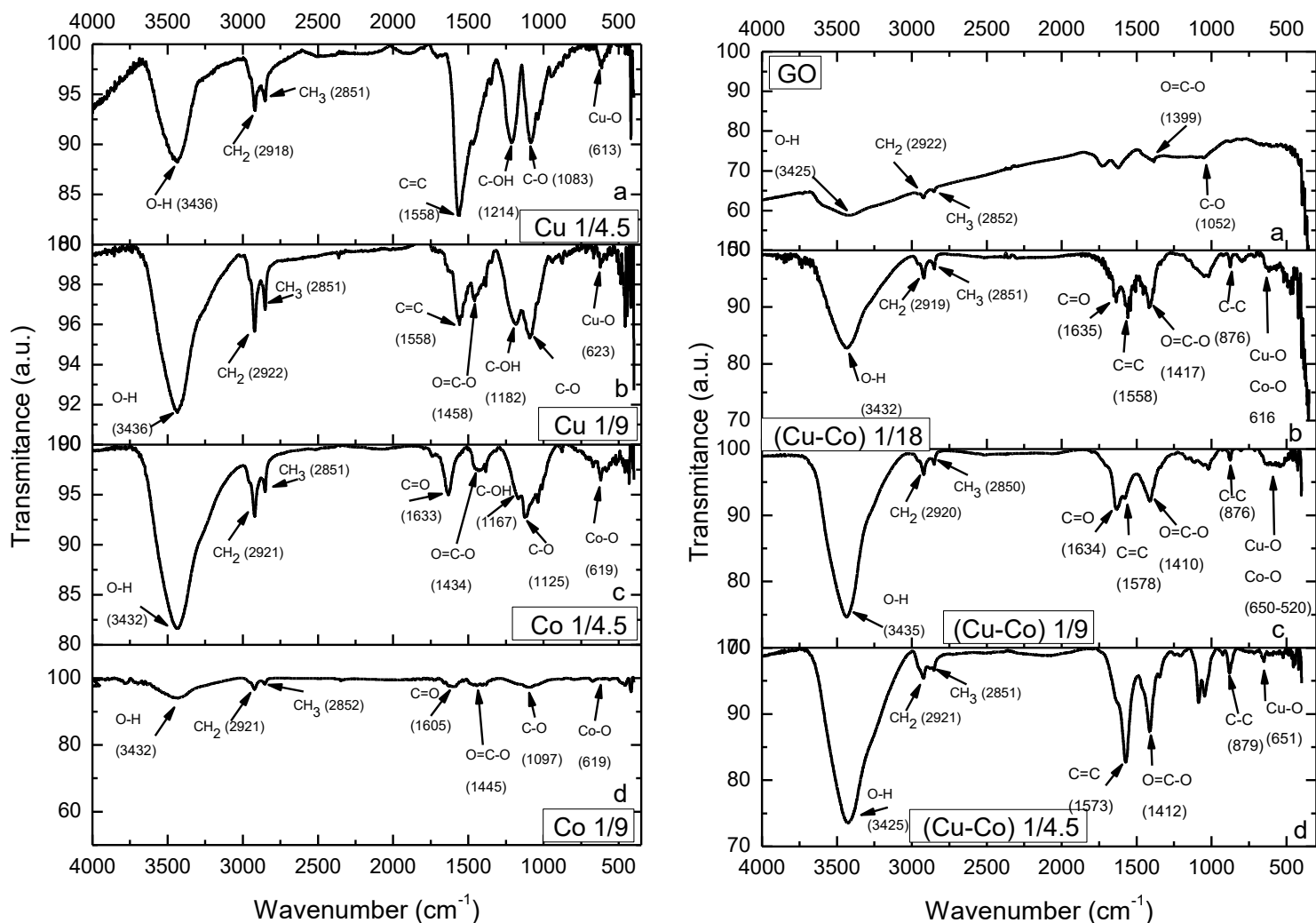
Τα φάσματα Raman των νανοϋβριδικών υλικών GO/Cu = 1/9, GO/Cu = 1/4.5, GO/Co = 1/9 και GO Co = 1/4.5 παρουσιάζονται στο σχήμα 66 (a)-(d). Τρεις φασματικές κορυφές εμφανίζονται και στα δύο δείγματα GO-Co σε συχνότητες $471\text{-}475\text{ cm}^{-1}$, $514\text{-}516\text{ cm}^{-1}$ και $679\text{-}682\text{ cm}^{-1}$. Οι κορυφές αυτές μπορούν να αποδοθούν στα E_g , $F2g$ και $A1g$ του Co_3O_4 , που πιστοποιούν τη συνύπαρξη νανοσωματιδίων

οξειδίου του κοβαλτίου στην επιφάνεια οξειδίου του γραφένιου [37]. Η απουσία κορυφών οξειδίου του χαλκού, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα του XRD, υποδηλώνει την παρουσία μεταλλικού χαλκού στα υβριδικά υλικά [38]. Τα φάσματα Raman των υβριδικών υλικών GO-Cu-Co σε τρεις αναλογίες παρουσιάζονται στο σχήμα 66 (a), (b) και (c) δεξιά. Σε αυτά τα διαγράμματα, παρατηρούνται μόνο οι κορυφές του GO, γεγονός που δείχνει την παρουσία μεταλλικού χαλκού και κοβαλτίου. Όσον αφορά τις κορυφές του GO, η κορυφή D σε τρία δείγματα έχει μετακινηθεί σε υψηλότερες συχνότητες κατά 3-7 cm^{-1} και η κορυφή G σε όλα τα δείγματα παρουσιάζει μετατόπιση σε χαμηλότερες συχνότητες κατά 1-7 cm^{-1} . Τέλος, ο λόγος I_D/I_G μειώνεται σε σχέση με αυτόν του απλού GO, έχοντας τις χαμηλότερες τιμές για τα υβριδικά υλικά που περιέχουν τόσο Cu όσο και Co στις υψηλότερες αναλογίες. Αυτή η μείωση δείχνει τη μερική αναγωγή του GO κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής κατεργασίας.



Σχήμα 66. Φάσματα Raman των υβριδικών υλικών, GO-Co και GO-Cu (αριστερά) και των GO-Cu-Co (δεξιά) σε διαφορετικές αναλογίες.

Τα FT-IR φάσματα του GO και των νανοϋβριδικών υλικών παρουσιάζονται στο σχήμα 67. Στο φάσμα του GO, η ευρεία κορυφή στους 3425 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης των ομάδων OH στο φύλλο GO. Οι κορυφές που εμφανίζονται στους 2922 και 2852 cm^{-1} προκαλούνται από τις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των ομάδων CH_2 και CH_3 , αντίστοιχα. Στους 1733 και 1623 cm^{-1} παρατηρούνται οι δεσμοί C=O και οι σκελετικές δονήσεις δομής των αρωματικών δεσμών C=C των μη οξειδωμένων γραφιτικών περιοχών. Επιπλέον, η κορυφή στους 1399 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στην συμμετρική απορρόφηση κάμψης της ομάδας O=C-O. Τέλος, η κορυφή στους 1052 cm^{-1} σχετίζεται με τις δονήσεις τάσης των δεσμών C-O. Όσον αφορά στα νανοϋβριδικά δείγματα, σε όλα τα διαγράμματα εμφανίστηκαν νέες κορυφές στην περιοχή των 520-650 cm^{-1} . Αυτές οι κορυφές μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις πλέγματος των οξειδίων του Cu και Co οι οποίες είναι αποτέλεσμα της εισαγωγής των αλάτων Cu και Co. Επιπλέον, μετά την αλληλεπίδραση με Cu και Co, οι κορυφές C=C και C=O μετατοπίζονται σε χαμηλότερους κυματάρθμους, γεγονός που υποδεικνύει το σχηματισμό των δεσμών Cu-GO και Co-GO [30,39-46].

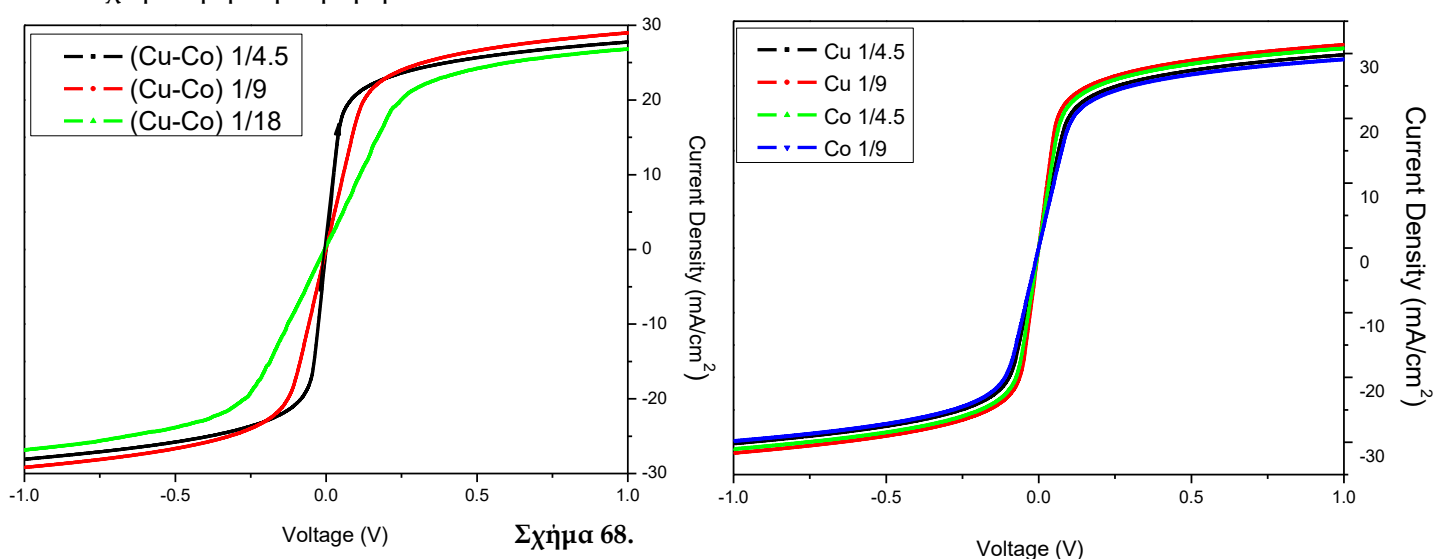


Σχήμα 67. Φάσματα FT-IR των υβριδικών υλικών, GO-Co και GO-Cu (αριστερά) και των GO-Cu-Co (δεξιά) σε διαφορετικές αναλογίες.

9.2.3. Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός

9.2.3.1 Βολταμετρία γραμμικής σάρωσης

Τα αντίθετα ηλεκτρόδια κατασκευάστηκαν, ενσωματώνοντας τα υβριδικά υλικά GO-Cu-Co και στις τρεις αναλογίες και τα υλικά GO-Co και GO-Cu σε δύο αναλογίες έκαστο (ενεργός περιοχή 0.24 cm^2) σε συμμετρικά κελιά του τύπου: FTO/GO-Cu-Co//ηλεκτρολύτης//GO-Cu-Co/FTO. Τα συμμετρικά αυτά κελιά περιέχουν τον ίδιο ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται στα QDSSC, έναν υδατικό ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίων που περιέχει $2.0\text{M Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 2.0M S και 0.2M KCl . Τα γραμμικά βολταμογραφήματα σάρωσης των συμμετρικών κελιών που καταγράφηκαν με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s φαίνονται στο σχήμα 68. Τα βολταμογραφήματα όλων των ηλεκτροδίων εμφανίζουν πλατό στην οριακή τιμή της πυκνότητας ρεύματος δαχυσης. Οι τιμές της J_{lim} κυμαίνονται από 29 έως 31 mA/cm^2 για τα δείγματα GO-Cu και GO-Co και από 27 έως 29 mA/cm^2 για τα ηλεκτρόδια GO-Cu-Co. Η J_{lim} καθορίζεται από τη μεταφορά μάζας στον ηλεκτρολύτη και έτσι συμπεραίνεται ότι όλα τα αντίθετα ηλεκτρόδια παρουσιάζουν εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική δράση ως προς τον ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίων. Η συνολική αντίσταση των κελιών (R_{cell}) είναι μια κρίσιμη παράμετρος που δείχνει την καταλυτική δραστηριότητα ενός ηλεκτροδίου και μπορεί να υπολογιστεί από την αντίστροφη κλίση ενός βολταμογραφήματος LSV σε ένα δυναμικό περίπου 0V , όπου επιτυγχάνονται χαμηλές πυκνότητες ρεύματος [47]. Το συμμετρικό κελί με βάση το υβριδικό υλικό GO/Cu, με αναλογία 1/9, παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή R_{cell} ($2,78 \text{ ohm cm}^2$), η οποία ακολουθείται από το GO/(Cu-Co), με αναλογία 1/4.5 ($2,99 \text{ ohm cm}^2$) και το GO/Co με αναλογία 1/4.5 ($3,53 \text{ ohm cm}^2$). Τα υλικά GO/Cu με αναλογία 1/4.5, GO/Co με αναλογία 1/9 και GO/(Cu-Co) με αναλογία 1/9 παρουσιάζουν τιμές R_{cell} 4.87, 5.10 και $5,53 \text{ ohm cm}^2$, αντίστοιχα. Η υψηλότερη τιμή R_{cell} παρουσιάζεται από το κελί με GO/(Cu-Co) με αναλογία 1/18 ($11,80 \text{ ohm cm}^2$) το οποίο εμφανίζει και τη χειρότερη συμπεριφορά.



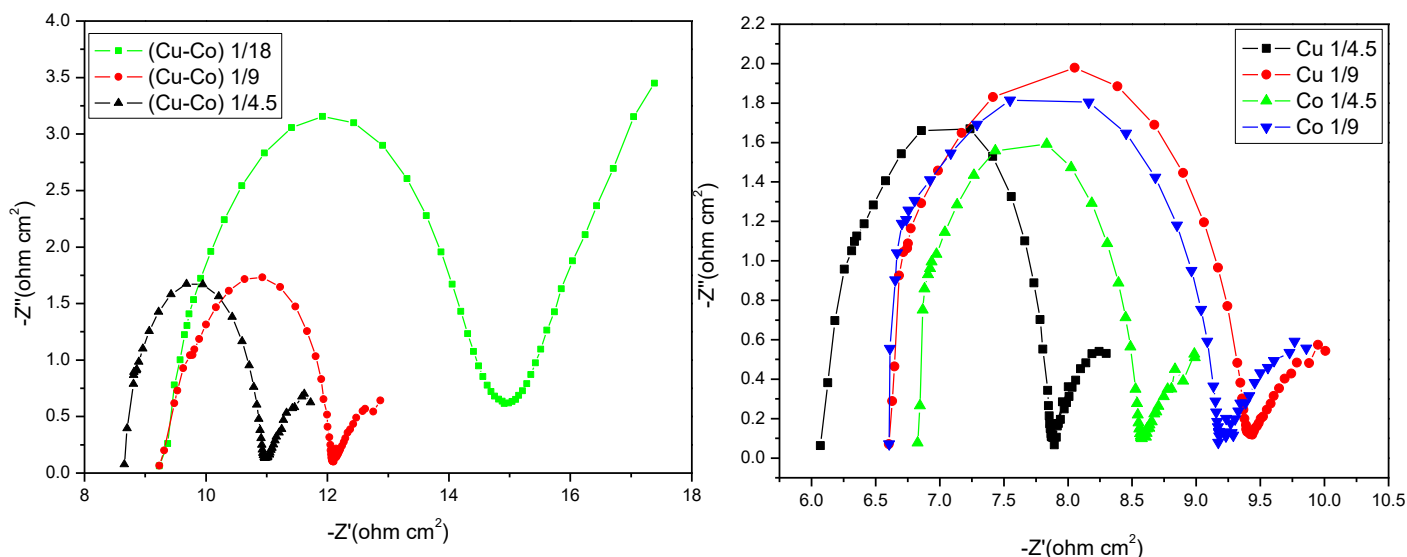
Σχήμα 68.

Γραμμικά βολταμογραφήματα σάρωσης των συμμετρικών κελιών με ηλεκτρόδια GO-Co και GO-Cu (αριστερά) και GO-Cu-Co (δεξιά) σε διαφορετικές αναλογίες.

Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν ότι όλα τα παραπάνω ηλεκτρόδια είναι κατάλληλα για χρήση σε αποτελεσματικά QDSCs.

9.2.3.2 Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης

Περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με την ηλεκτροκαταλυτική δραστικότητα των κατασκευασμένων αντίθετων ηλεκτροδίων και τη συμβατότητά τους με τον ηλεκτρολύτη πολυσουλφιδίων ελήφθησαν με μετρήσεις εμπέδησης, χρησιμοποιώντας ένα κελί τριών ηλεκτροδίων αποτελούμενο από: τα υβριδικά υλικά GO/(Cu-Co), GO/Co και GO/Cu ως ηλεκτρόδια εργασίας, ηλεκτρόδιο Pt ως αντίθετο ηλεκτρόδιο και τον Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το σύστημα των τριών ηλεκτροδίων επιτρέπει την απλοποίηση της απόκρισης των δύο ηλεκτροδίων. Τα διαγράμματα Nyquist των υβριδικών υλικών αποτελούνται από το άθροισμα των ωμικών αντιστάσεων (ηλεκτρόδια, ηλεκτρολύτης και επαφές) R_s , που είναι ενδεικτική της αντίστασης των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη, την αντίσταση μεταφοράς φορτίου R_{ct} στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων, η οποία είναι η πλέον σημαντική παράμετρος διότι δείχνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και τη σύνθετη αντίσταση διάχυσης Nernst, Z_w στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων. Είναι προφανές από τα διαγράμματα ότι και στις τρεις κατηγορίες υλικών (GO/(Cu-Co), GO/Co και GO/Cu), οι τιμές R_{ct} αυξάνονται με την αύξηση της ποσότητας των προδρόμων μεταλλικών αλάτων. Ως εκ τούτου, τα υλικά με αναλογία 1/4.5 παρουσιάζουν τις χαμηλότερες τιμές R_{ct} και συγκεκριμένα 1.737, 1.825 και 2.309 ohm/cm^2 για τα υλικά GO/Co, GO/Cu και GO/(Cu-Co), αντίστοιχα. Ακολούθως, υψηλότερες τιμές R_{ct} παρουσιάζουν τα υλικά με αναλογία 1/9, και συγκεκριμένα 2.568, 2.833 και 2.869 ohm/cm^2 για τα υλικά GO/Co, GO/Cu και GO/(Cu-Co) αντίστοιχα. Το δείγμα GO/(Cu-Co) 1/18 παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή (5.679 ohm/cm^2). Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τη βιβλιογραφία [2,12,28,36,48-52]. Στα δείγματα με χαμηλότερη τιμή R_{ct} , η αναγωγή του ζεύγους οξειδοαναγωγής στη διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη είναι πιο αποτελεσματική γεγονός που οδηγεί στην αναγέννηση των κβαντικών τελείων στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/φωτοηλεκτροδίου και βελτιώνει τις τιμές πυκνότητας φωτορεύματος (J_{sc}) [53]. Επιπλέον, όλα τα δείγματα παρουσιάζουν ευθείες γραμμές στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων που αντιστοιχούν στη διάχυση των αντιδρώντων ειδών. Η διάχυση αυτή επιβεβαιώνεται και από το πλατό που παρουσιάζεται στα διαγράμματα LSV.



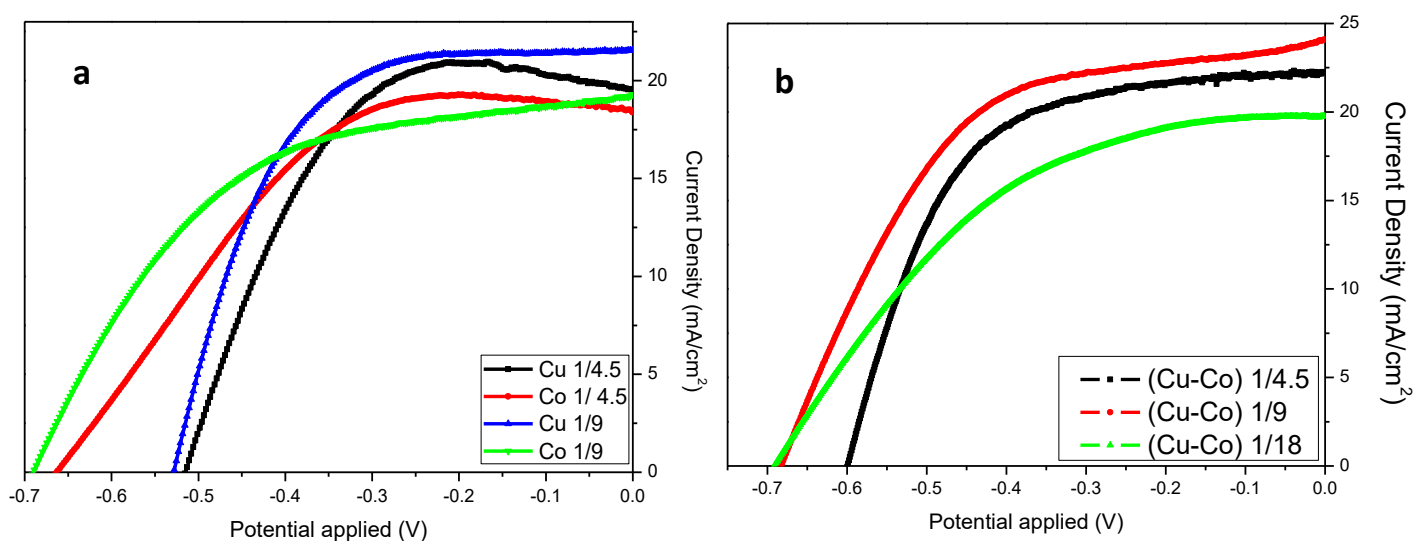
Σχήμα 69. Διαγράμματα Nyquist των κελιών με ηλεκτρόδια εργασίας GO-Co και GO-Cu (αριστερά) και GO-Cu-Co (δεξιά) σε διαφορετικές αναλογίες.

9.2.3.3 Χαρακτηρισμός ηλιακών κελιών

Τα νέα υβριδικά υλικά ενσωματώθηκαν ως αντίθετα ηλεκτρόδια σε ηλιακά κελιά κβαντικών τελείων με φωτοηλεκτρόδια ZnS/CdSe/CdS-ZnS/TiO₂. Τα αντίθετα ηλεκτρόδια που περιέχουν GO/(Cu-Co) σε τρεις διαφορετικές αναλογίες (1/4.5, 1/9 and 1/18) και αντίθετα ηλεκτρόδια που περιέχουν GO/Cu και GO/Co σε δύο διαφορετικές αναλογίες (1/4.5 και 1/9) χρησιμοποιήθηκαν για να μελετηθεί η επίδραση της ποσότητας μετάλλων στα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά. Τα QDSCs εξετάστηκαν υπό φωτισμό 1 ήλιου. Τα σχήματα 70a και b παρουσιάζουν τα χαρακτηριστικά διαγράμματα J-V όλων των κατασκευασμένων κυψελίδων, ενώ ο πίνακας 17 συνοψίζει τις εκτιμώμενες ηλεκτρικές παραμέτρους. Είναι προφανές ότι όλα τα αντίθετα ηλεκτρόδια λειτουργούν αποτελεσματικά σε όλες τις αναλογίες τόσο για το Co όσο και για το Cu και τον συνδυασμό τους.

Όσον αφορά τα ηλεκτρόδια GO-Cu και GO-Co, αυτά με το κοβάλτιο παρουσιάζουν υψηλές τιμές Voc (0.69V) και εκείνα με το χαλκό υψηλές τιμές FF (0.60). Όλα τα ηλιακά κελιά παρουσιάζουν παρόμοιες υψηλές τιμές πυκνότητας φωτορεύματος (πάνω από 19 mA/cm²), γεγονός που ήταν αναμενόμενο, αφού όλα τα δείγματα έχουν παρουσιάσει παρόμοιες τιμές J_{lim}. Το ηλιακό κελί με το ηλεκτρόδιο Cu 1/9 φτάνει το μέγιστο J_{sc} = 21.55 mA/cm² το οποίο συμφωνεί απόλυτα με την υψηλότερη οριακή πυκνότητα ρεύματος που προκύπτει από τις μετρήσεις γραμμικής βολταμετρίας. Επιπλέον, τα κελιά με αναλογία 1/9 έχουν καλύτερη απόδοση από τα κελιά με αναλογία 1/4.5. Ως εκ τούτου, συμπεραίνεται ότι με την αύξηση της ποσότητας των μετάλλων, αυξάνονται οι τιμές όλων των φωτοβολταϊκών παραμέτρων. Και τα δύο ηλιακά κελιά με αναλογία 1/9 παρουσίασαν βελτίωση και έφθασαν σε απόδοση 6.80%.

Όσον αφορά τα ηλεκτρόδια GO-Cu-Co, το δείγμα 1/18 παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές των φωτοβολταϊκών χαρακτηριστικών και παρουσιάζει απόδοση 6.31%. Με τη μείωση της ποσότητας των προδρόμων μετάλλων (αναλογία 1/4.5), παρατηρείται αύξηση στις τιμές J_{sc} , FF και απόδοσης. Το ηλιακό αυτό κελί παρουσιάζει μία απόδοση 7.87% και ξεπερνά τις κυψελίδες με τα ηλεκτρόδια GO-Cu και GO-Co. Το δείγμα με λόγο 1/9 παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή πυκνότητας φωτορεύματος (24.10 mA/cm^2), η οποία συμφωνεί με τις μετρήσεις LSV. Αυτό το ηλιακό κελί έχει εξαιρετική απόδοση της τάξης του 8.73%, που μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή πυκνότητα φωτορεύματος, αλλά και στην τιμή της V_{oc} που είναι η καλύτερη και από τις τρεις αναλογίες. Είναι αξιοσημείωτο ότι με την αύξηση του λόγου από 1/4.5 σε 1/9 όλα τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά βελτιώθηκαν, ενώ με περαιτέρω αύξηση στο 1/18 παρατηρείται μείωση των τιμών όλων των χαρακτηριστικών.



Σχήμα 70. Διαγράμματα J-V των QDSSCs με διαφορετικά αντίθετα ηλεκτρόδια. (a) Σύγκριση των κελιών με αντίθετα ηλεκτρόδια GO/Cu και GO/Co σε δύο διαφορετικές αναλογίες (1/4.5 και 1/9), (b) Σύγκριση των αντίθετων ηλεκτροδίων GO/(Cu-Co) σε τρεις διαφορετικές αναλογίες (1/4.5, 1/9 and 1/18).

Πίνακας 17. Χαρακτηριστικές ηλεκτρικές παράμετροι των QDSSC που παρασκευάζονται με τα σύνθετα ηλεκτρόδια GO/Cu, GO/Co και GO/(Cu-Co).

	J_{sc} (mAcm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	$\eta\%$
GO/(Cu-Co) 1/4.5	22.29	0.60	0.59	7.87
GO/(Cu-Co) 1/9	24.10	0.68	0.53	8.73
GO/(Cu-Co) 1/18	19.77	0.69	0.46	6.31
GO/Co 1/4.5	18.38	0.66	0.51	6.19
GO/Co 1/9	19.29	0.69	0.51	6.80
GO/Cu 1/4.5	19.54	0.51	0.60	5.97
GO/Cu 1/9	21.55	0.53	0.60	6.80

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρασκευάστηκαν με επιτυχία νανοϋβριδικά υλικά GO/Co, GO/Cu και GO/(Cu-Co) με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής αυτοσυναρμολόγησης. Το GO παρασκευάστηκε με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers, μέσω της οξείδωσης του γραφίτη και ενεργοποιήθηκε με τη χρήση των τασιενεργών ουσιών CTAB και PSS.

Η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων Cu και Co σε αμφότερες τις αναλογίες (1/4,5 και 1/9) και των νανοσωματιδίων Cu-Co σε όλες τις αναλογίες (1/4,5, 1/9 και 1/18) στα νανόφυλλα του GO επιβεβαιώθηκε από όλες τις αναλυτικές μεθόδους. Τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν ένα κυλινδρικό-ελλειψοειδές σχήμα και είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένα στα νανόφυλλα του GO.

Τα νέα υβριδικά υλικά χαρακτηρίστηκαν ηλεκτροχημικά και παρουσίασαν βέλτιστη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα με υψηλές τιμές J_{lim} και χαμηλές τιμές R_{ct} , γεγονός που δείχνει την αποτελεσματική αναγωγή του ζεύγους οξειδοαναγωγής στη διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη.

Τα υβριδικά υλικά ενσωματώθηκαν ως αντίθετα ηλεκτρόδια σε ηλιακά κελιά κβαντικών τελειών με φωτοηλεκτρόδια ZnS/CdSe/CdS-ZnS/TiO₂. Τα ηλιακά κελιά λειτουργούν αποτελεσματικά σε όλες τις αναλογίες. Με την αύξηση της συγκέντρωσης μετάλλων αυξάνονται οι τιμές όλων των φωτοβολταϊκών χαρακτηριστικών. Ως εκ τούτου, τα ηλιακά κελιά που ενσωματώνουν το GO/Cu και το GO/Co με αναλογία 1/9 έφτασαν σε απόδοση 6.80%. Όσον αφορά τα ηλεκτρόδια GO-Cu-Co, το δείγμα με αναλογία 1/4,5 παρουσιάζει ενισχυμένα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά, επιτυγχάνει απόδοση 7.87% και ξεπερνά τα κελιά με ηλεκτρόδια GO-Cu και GO-Co. Με την αύξηση της ποσότητας του προδρόμου μετάλλου (αναλογία 1/9), μπορεί να παρατηρηθεί αύξηση των τιμών J_{sc} , V_{oc} και απόδοσης. Αυτή η ηλιακή κυψελίδα παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή πυκνότητας φωτορεύματος (24.10 mA/cm²) και λειτουργεί αξιοσημείωτα ως ηλεκτρόδιο καθόδου, παρουσιάζοντας μία απόδοση 8.73%.

Βιβλιογραφία

- [1] Y.G. Tu, J.H. Wu, Z. Lan, Y.B. Lin, Q. Liu, B.C. Lin, G.Z. Liu, Bifacial illuminated PbS quantum dot-sensitized solar cells with translucent CuS counter electrodes, *J. Mater. Sci.Mater. Electron.*, 25, 3016, (2014).
- [2] Z. Yang, C.-Y. Chen, C.-W. Liu, C.-L. Li, H.-T. Chang, Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Featuring CuS/CoS Electrodes Provide 4.1% Efficiency, *Adv. Energy Mater.*, 1, 259, (2011).
- [3] M.S. Faber, K. Park, M. Caban-Acevedo, P.K. Santra, S. Jin, Bifacial illuminated PbS quantum dot-sensitized solar cells with translucent CuS counter electrodes, *J. Phys.Chem. Lett.*, 4, 1843, (2013).
- [4] Y. Shengyuan, A.S. Nair, Z. Peining, S. Ramakrishna, Electrospun TiO₂ nanostructures sensitized by CdS in conjunction with CoS counter electrodes: Quantum dot-sensitized solar cells all prepared by successive ionic layer adsorption and reaction, *Mater. Lett.*, 76, 43, (2012).
- [5] Z. Yu, J. Du, S. Guo, J. Zhang, Y. Matsumoto, CoS thin films prepared with modified chemical bath deposition, *Thin Solid Films*, 415,173, (2002).
- [6] Z. Yang, C.-Y. Chen, C.-W. Liu, H.-T. Chang, Electrocatalytic sulfur electrodes for CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, 46,5485, (2010).
- [7] G. Hodes, J. Manassen, D. Cahen, Photo-electrochemical energy conversion: electrocatalytic sulphur electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 7, 181, (1977).
- [8] K. Meng, P. K. Surolia, O. Byrne, K. R. Thampi, Efficient CdS quantum dot sensitized solar cells made using novel Cu₂S counter electrode, *J. Power Sources*, 248, 218, (2014).
- [9] Q. Shen, A. Yamada, S. Tamura, T. Toyoda, CdSe quantum dot-sensitized solar cell employing TiO₂ nanotube working-electrode and Cu₂S counter-electrode, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 123107, (2010).
- [10] Y.-Y. Yang, Q.-X. Zhang, T.-Z. Wang, L.-F. Zhu, X.-M. Huang, Y.-D. Zhang, X. Hu, D.-M. Li, Y.-H. Luo, Q.-B. Meng, Novel tandem structure employing mesh-structured Cu₂S counter electrode for enhanced performance of quantum dot-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, 88, 44-50, (2013).
- [11] S. Gimenez, I. Mora-Sero, L. Macor, N. Guijarro, T. Lana-Villarreal, R. Gomez, L. J. Diguna, Q. Shen, T. Toyoda, J. Bisquert, Improving the performance of colloidal quantum dot-sensitized solar cells, *Nanotechnology*, 20, 295204, (2009).
- [12] C.-Y. Lin, C.-Y. Teng, T.-L. Li, Y.-L. Lee, H. Teng, Photoactive p-type PbS as a counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 1, 1155, (2013).
- [13] Z. Tachan, M. Shalom, I. Hod, S. Ruehle, S. Tirosh, A. Zaban, PbS as a Highly Catalytic Counter Electrode for Polysulfide-Based Quantum Dot Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 115, 6162, (2011).

- [14] J. B. Zhang, F. Y. Zhao, G. S. Tang, Y. Lin, Influence of highly efficient PbS counter electrode on photovoltaic performance of CdSe quantum dots-sensitized solar cells, *J. Solid State Electrochem.*, 17, 2909, (2013).
- [15] X. Zeng, D. Xiong, W. Zhang, L. Ming, Z. Xu, Z. Huang, M. Wang, W. Chen, Y.-B. Cheng, Spray deposition of water-soluble multiwall carbon nanotube and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nanoparticle composites as highly efficient counter electrodes in a quantum dot-sensitized solar cell system, *Nanoscale*, 5, 6992, (2013).
- [16] X. Zeng, W. Zhang, Y. Xie, D. Xiong, W. Chen, X. Xu, M. Wang, Y.-B. Cheng, Low-cost porous $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ film remarkably superior to noble Pt as counter electrode in quantum dot-sensitized solar cell system, *J. Power Sources*, 226, 359, (2013).
- [17] Y. Zhang, C. Shi, X. Dai, F. Liu, X. Fang, J. Zhu, Pyrolysis preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film and its application to counter electrode in quantum dot-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, 118, 41, (2014).
- [18] H. Yu, H. Bao, K. Zhao, Z. Du, H. Zhang and X. Zhong, Topotactically Grown Bismuth Sulfide Network Film on Substrate as Low-Cost Counter Electrodes for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 118, 16602, (2014).
- [19] L. Li, P. Zhu, S. Peng, M. Srinivasan, Q. Yan, A. S. Nair, B. Liu, S. Samakrishna, Controlled Growth of CuS on Electrospun Carbon Nanofibers as an Efficient Counter Electrode for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 118, 16526, (2014).
- [20] Y. Zhu, H. Cui, S. Jia, J. Zheng, P. Yang, Z. Wang, Z. Zhu, 3D Graphene Frameworks with Uniformly Dispersed CuS as an Efficient Catalytic Electrode for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, *Electrochim. Acta*, 208, 288, (2016).
- [21] J.G. Radich, R. Dwyer, P.V. Kamat Cu_2S Reduced Graphene Oxide Composite for High-Efficiency Quantum Dot Solar Cells. Overcoming the Redox Limitations of $\text{S}^2/\text{Sn}^{2-}$ at the Counter Electrode, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 2453, (2011).
- [22] M. Seol, D.H. Youn, J.Y. Kim, J.-W. Jang, M. Choi, J.S. Lee, K. Yong, Mo-Compound/CNT-Graphene Composites as Efficient Catalytic Electrodes for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, 4, 4, 1300775, (2013).
- [23] P. Parand, M. Samadpour, A. Esfandiar, A.I. Zad, Graphene/PbS as a Novel Counter Electrode for Quantum Dot Sensitized Solar Cells, *ACS Photonics*, 1, 4, 323, (2014).
- [24] M. Ye, C. Chen, N. Zhang, X. Wen, W. Guo, C. Lin, Quantum-Dot Sensitized Solar Cells Employing Hierarchical Cu_2S Microspheres Wrapped by Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Effective Counter Electrodes, *Adv. Energy Mater.*, 4, 9, 1301564, (2014).
- [25] D. Ghosh, G. Halder, A. Sahasrabudhe, S. Bhattacharyya, A microwave synthesized Cu_xS and graphene oxide nanoribbon composite as a highly efficient counter electrode for quantum dot sensitized solar cells, *Nanoscale*, 8, 10632, (2016).

- [26] J. Liu, G.-H. Kim, Y. Xue, J. Y. Kim, J. -B. Baek, M. Durstock, L. Dai, Graphene Oxide Nanoribbon as Hole Extraction Layer to Enhance Efficiency and Stability of Polymer Solar Cells, *Adv. Mater.*, 26, 786, (2014).
- [27] A.Z. Yazdi, K. Chizari, A. S. Jalilov, J. Tour, U. Sundararaj, Helical and Dendritic Unzipping of Carbon Nanotubes: A Route to Nitrogen-Doped Graphene Nanoribbons, *ACS Nano*, 9, 5833, (2015).
- [28] C. Liu, F. Su, J. Liang, Producing cobalt-graphene composite coating by pulse electrodeposition with excellent wear and corrosion resistance, *Applied Surface Science*, 351, 889, (2015).
- [29] X. Xu, J. Shen, N. Li, M. Ye, Microwave-assisted in situ synthesis of cobalt nanoparticles decorated on reduced graphene oxide as promising electrodes for supercapacitors, *international journal of hydrogen energy*, 40, 13003, (2015).
- [30] A. Rittermeier, S. Miao, M.K. Schroter, X. Zhang, M.W.E. van den Berg, S. Kundu, Y. Wang, S. Schimpf, E. Loffler, R.A. Fischer, M. Muhler, The formation of colloidal copper nanoparticles stabilized by zinc stearate: one-pot single-step synthesis and characterization of the core-shell particles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 8358, (2009).
- [31] F. Li, L. Zhang, J. Li, X. Lin, X. Li, Y. Fang, J. Huang, W. Li, M. Tian, J. Jin, R. Li, Synthesis of $\text{CuMoS}_2/\text{rGO}$ hybrid as non-noble metal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *Journal of Power Sources*, 292, 15, (2015).
- [32] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide *Carbon*, 45, 1558, (2007).
- [33] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *J.Chem.Phys.*, 53, 1126, (1970).
- [34] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B.*, 61, 14095, (2000).
- [35] A. Jorio, Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology, *ISRN Nanotechnology*, 2012, 234216, (2012).
- [36] H.S. Wahab, S.H. Ali, A.M.A. Hussein, Synthesis and characterization of graphene by Raman Spectroscopy, *Journal of Material Sciences and Applications*, 1, 3, 130, (2015).
- [37] H. Kim, D.-H. Seo, S.-W. Kim, J. Kim, K. Kang, Highly reversible $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ hybrid anode for lithium rechargeable batteries, *Carbon*, 49, 326, (2011).
- [38] E. Aslan, I.H. Patir, M. Ersoz, Cu Nanoparticles Electrodeposited at Liquid-Liquid Interfaces: A Highly Efficient Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction, *Chemistry - A European Journal*, 21, 12, 4585, (2015).

- [39] X. Xie, W. Shen, Morphology control of cobalt oxide nanocrystals for promoting their catalytic performance, *Nanoscale*, 1, 50, (2009).
- [40] G.X. Wang, X.P. Shen, J. Yao, D. Wexler, J.H. Ahn, Hydrothermal synthesis of carbon nanotube/cobalt oxide core-shell one-dimensional nanocomposite and application as anode material for lithium-ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 11, 546, (2009).
- [41] L. Fu, Z. Liu, Y. Liu, B. Han, P. Hu, L. Cao, D. Zhu, Beaded cobalt oxide nanoparticles along carbon nanotubes: towards more highly integrated electronic devices, *Advanced Materials*, 17, 217, (2005).
- [42] Y. Shan, L. Gao, Formation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/Co₃O₄ nanocomposites for supercapacitors, *Materials Chemistry and Physics*, 103, 206, (2007).
- [43] A. Pramanik, S. Maiti, S. Mahanty, Reduced graphene oxide anchored Cu(OH)₂ as a high performance electrochemical supercapacitor, *Dalton Trans.*, 44,14604, (2015).
- [44] P. Singh, P. Nath, R.K. Arun, S. Mandal, N. Chanda, Novel synthesis of mixed Cu/CuO-reduced graphene oxide nanocomposite with enhanced peroxidase-like catalytic activity for easy detection of glutathione in solution and using paper strip, *RSC Adv.*, 6, 92729, (2016)
- [45] B. Zeng, X. Chen, X. Ning, C. Chen, A. Hu, W. Deng, CNTs/rGO Spheres Decorated with Cu_xO (x=1 or 2) Nanoparticles and Its Photocatalytic Performance, *Catalysis Communications*, 43, 5, 235, (2014).
- [46] Y. Zhao, X. Song, Q. Song, Z. Yin, A facile route to the synthesis copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposites and electrochemical detection of catechol organic pollutant, *CrystEngComm*, 14, 6710, (2012).
- [47] M. Liberatore, A. Petrocco, F. Caprioli, C. La Mesa, F. Decker, C.A. Bignozzi, Mass transport and charge transfer rates for Co(III)/Co(II) redox couple in a thin layer cell, *Electrochim. Acta*, 55, 4025, (2010).
- [48] Z. Li, W. Li, H. Xue, W. Kang, X. Yang, M. Sun, Y. Tang, C.-S. Lee, Facile fabrication and electrochemical properties of high-quality reduced graphene oxide/cobalt sulfide composite as anode material for lithium-ion batteries, *RSC Adv.*, 4, 37180, (2014).
- [49] D. Yuan, G. Huang, F. Zhang, D. Yin, L. Wang, Facile Synthesis of CuS/rGO Composite with enhanced electrochemical lithium-storage properties through microwave-assisted hydrothermal method, *Electrochimica Acta*, 203, 238, (2016).
- [50] Y. Jiang, X. Zhang, Q.-Q. Ge, B.-B. Yu, Y.-G. Zou, W.-J. Jiang, W.-G. Song, L.-J. Wan, J.-S. Hu, ITO@Cu₂S Tunnel Junction Nanowire Arrays as Efficient Counter Electrode for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells, *Nano Lett.*, 14, 365, (2014).

[51] M.D. Ye, C. Chen, N. Zhang, X. R. Wen, W. X. Guo, C. J. Lin, Quantum-Dot Sensitized Solar Cells Employing Hierarchical Cu₂S Microspheres Wrapped by Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Effective Counter Electrodes, *Adv. Energy Mater.*, 4,9, 1301564, (2014).

[52] H. Hu, J. Ding, J. Qian, Y. Li, L. Bai, N. Yuan, Layered CoS/graphene nanocomposite as high catalytic counter electrodes for quantum dot-sensitized solar cells, *Mater. Lett.*, 114, 7, (2014).

[53] S. Das, P. Sudhagar, V. Verma, D. Song, E. Ito, S.Y. Lee, Y.S. Kang, W. Choi, Amplifying Charge-Transfer Characteristics of Graphene for Triiodide Reduction in Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 21, 3729, (2011).

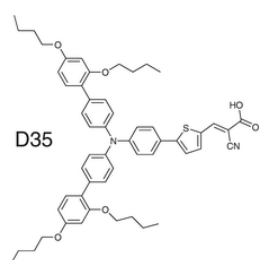
Κεφάλαιο 10: Συνευαισθητοποίηση κβαντικών τελειών με οργανικές χρωστικές και περοβσκίτες αλογόνων

10.1 Συνευαισθητοποίηση κβαντικών τελειών με οργανικές χρωστικές

Η συνευαισθητοποίηση των κβαντικών τελειών με χρωστικές έχει ως στόχο τη μεγιστοποίηση της απορρόφησης των προσπιπτόντων φωτονίων στα QDSC. Αυτό επιτυγχάνεται με τη σύζευξη διαφορετικών συστατικών που απορροφούν το φως και πιο συγκεκριμένα την ορατή και μέρος της IR περιοχής της ηλιακής ακτινοβολίας. Η συνευαισθητοποίηση των QDs (π.χ. CdS) με μια οργανική χρωστική που απορροφά στην υπέρυθη περιοχή αποτελεί έναν καλό συνδυασμό για να ερευνηθεί η μεγιστοποίηση της απορρόφησης. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί αρκετές προσπάθειες συνευαισθητοποίησης με τη χρήση του ζεύγους I/I³ αλλά και ορισμένες με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος πολυσουλφιδίων. Αναφέρουν σημαντική επικάλυψη μεταξύ της απορρόφησης της χρωστικής και των κβαντικών τελειών με χαμηλές τιμές απόδοσης [1-10].

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε συνευαισθητοποίηση των υμενίων τιτανίας με κβαντικές τελείες και οργανικές χρωστικές, όπως και το αντίστροφο, χρησιμοποιώντας κάθε φορά την κατάλληλη πάστα τιτανίας.

Στο πρώτο μέρος της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε ευαισθητοποίηση των υμενίων με κβαντικές τελείες και στη συνέχεια τα ήδη ευαισθητοποιημένα υμένια εμβαπτίζονται σε διάλυμα χρωστικής. Τα υμένια τιτανίας αποτελούνται από δύο βασικές στοιβάδες, μια συμπαγή η οποία παρασκευάζεται με τη μέθοδο sol-gel και μια στοιβάδα η οποία αποτελείται από δύο διαφορετικές μεσοπορώδεις πάστες TiO₂. Με τις τεχνικές SILAR (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction) και CBD (Chemical Bath Deposition) γίνεται η εναπόθεση των κβαντικών τελειών CdS, CdSe και ZnS. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν 10 κύκλοι SILAR για το σχηματισμό και την εναπόθεση των κβαντικών τελειών 75%CdS- 25%ZnS και η τεχνική της εναπόθεσης με χημικό λουτρό (CBD) για τις κβαντικές τελείες CdSe. Στη CBD το χημικό λουτρό παρέμεινε στους 5°C για 20 ώρες, έτσι ώστε να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες της αντίδρασης. Χρησιμοποιήθηκε, τέλος, ZnS στην επιφάνεια του φωτοηλεκτροδίου τόσο για την προστασία όσο και για τη σταθεροποίηση των κβαντικών τελειών. Στη συνέχεια, τα υμένια εμβαπτίστηκαν για 12 ώρες σε διαλύματα των εμπορικά διαθέσιμων χρωστικών D35 (0.2mM σε αιθανόλη) και MK-2 (0.3mM σε διάλυμα ακετονιτριλίου/τολουολίου/τεταρτοταγής βουτανόλης σε αναλογία 1:1:1).



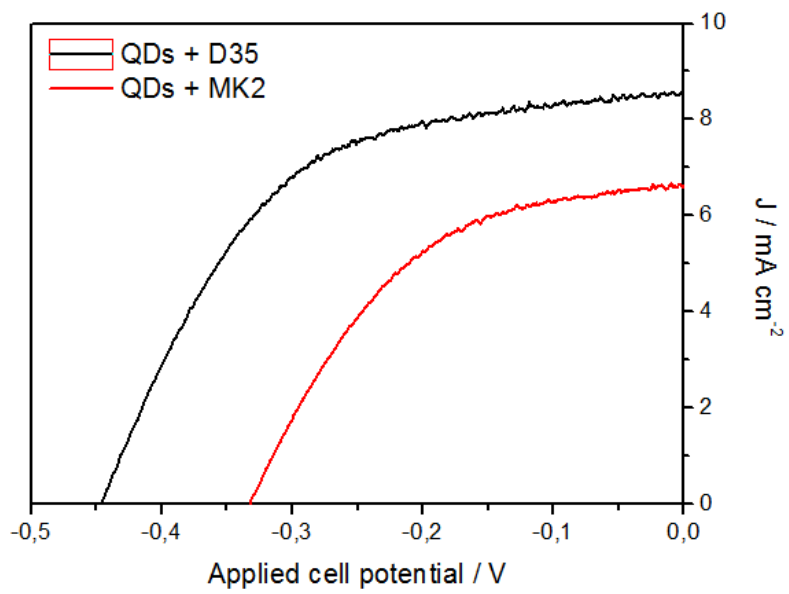
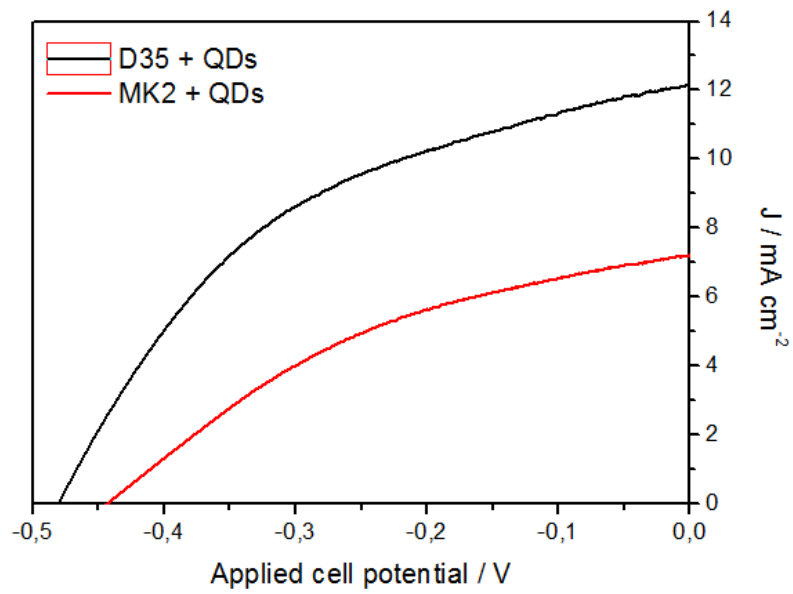
Εικόνα 25. Δομή της χρωστικής D35.

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν: 0.2M $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$, 0.05M $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$, 0.2M TBP και 0.1M LiClO_4 σε ακετονιτρίλιο.

Στο δεύτερο μέρος της πειραματικής διαδικασίας, το υμένιο αποτελείται από τη εμπορικά διαθέσιμη, διάφανη πάστα τιτανίας (NRT, Dyesol- μέγεθος σωματιδίων ~20nm) και την WER4 πάστα (Dyesol, για σκέδαση της ακτινοβολίας). Τα υμένια θερμάνθηκαν στους 125°C (5 λεπτά), και πυροσυσσωματώθηκαν στους 325°C (15 λεπτά) και στους 525°C για 30 λεπτά (ρυθμός θέρμανσης: 5°C/λεπτό). Κατόπιν, τα υμένια κατεργάστηκαν με υδατικό διάλυμα 40 mM TiCl_4 για 30 λεπτά στους 70°C και βυθίστηκαν στα παρακάτω διαλύματα χρωστικών: D35 (0.2mM σε αιθανόλη) και MK-2 {0.3mM σε διάλυμα ακετονιτρίλιου/τολουολίου/τεταρτοταγής βουτανόλης σε αναλογία 1:1:1}. Εν συνεχεία, έγινε εναπόθεση των κβαντικών τελειών με τη διαδικασία που περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν υδατικό διάλυμα 2.0M $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 2.0M S και 0.2M KCl. Και στις 2 περιπτώσεις, τα αντίθετα ηλεκτρόδια CuS-CoS παρασκευάστηκαν πάνω σε αγώγιμο γυαλί FTO με χρήση ηλεκτροχημικής εναπόθεσης ενός σταδίου, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.9.1. Το διάλυμα ήταν υδατικό με 5 mM CuS, 50 mM CoS και 25 mM TU. Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή τάσης -0.80 V για 1800 sec. Οι μετρήσεις πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) πραγματοποιήθηκαν μέσω βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης, με την χρήση του ποτενσιοστάτη Autolab PGSTAT-30 (Ecochemie), με την μέθοδο 2 ηλεκτροδίων και ρυθμό σάρωσης 10 mV s⁻¹. Οι ηλιακές κυψελίδες φωτίζονται με προσομοιωμένο ηλιακό φως (1 sun, 1000 Wm⁻²) προερχόμενο από πηγή 300W-Xe (Oriel) σε συνδυασμό με οπτικό φίλτρο AM 1.5G. Η ενεργός περιοχή των ηλιακών κυψελίδων καθορίστηκε τελικά στα 0.152 cm² μέσω μιας κατάλληλης μαύρης μάσκας η οποία τοποθετήθηκε μπροστά από την ηλιακή κυψελίδα για την αποφυγή δημιουργίας «αγωγών» φωτός μέσα στην κυψελίδα. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η συννευαισθητοποίηση είναι επιτυχής ανεξαρτήτως της διαδοχής των διεργασιών. Και στις δύο περιπτώσεις, παρατηρείται πως υπολείπονται σε απόδοση τα κελιά τα οποία έχουν συννευαισθητοποιηθεί με τη χρωστική MK2, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα με τη D35. Τα κελιά που εμβαιπίστηκαν αρχικά στα διαλύματα των οργανικών χρωστικών, με την εναπόθεση των κβαντικών τελειών να έπεται, παρουσίασαν ενισχυμένες τιμές πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης, ίσες με 12.18 mA cm⁻² (D35) και απόδοση 2.61%.

Πίνακας 18. Ηλεκτρικές παράμετροι των ηλιακών κελιών που έχουν ευαισθητοποιηθεί με QDs και οργανική χρωστική.

Χρωστική	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η %
QDs+D35	8.64	0.45	0.53	2.05
QDs+MK2	6.61	0.33	0.49	1.06
D35+QDs	12.18	0.48	0.45	2.61
MK2+QDs	7.22	0.44	0.39	1.25



Σχήμα 71. Χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος - τάσης για κυψελίδες με συνευαισθητοποίηση της τιτανίας.

10.2 Συνευαισθητοποίηση κβαντικών τελειών με περοβοκίτες αλογόνων

Τα τελευταία 8 χρόνια, οι ευαισθητοποιητές περοβοκίτων αλογόνων (halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ή I}$) έχουν κεντρίσει την προσοχή των ερευνητών λόγω των εξαιρετικών χαρακτηριστικών συλλογής φωτός που έχουν ($E_g = \sim 1.5 \text{ eV}$, $\text{ΟΑΕ} = \sim 820 \text{ nm}$, $\epsilon = \sim 150.000 \text{ m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [11-13]. Το 2009 παρουσιάστηκε η πρώτη ηλιακή κυψελίδα, ευαισθητοποιημένη με τον περοβοκίτη $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, η οποία είχε απόδοση της τάξης του 3.81% [14], που βελτιώθηκε μέχρι το 6.5% το 2011 [15]. Το 2012, τεράστια πρόοδος σημειώθηκε σε κυψελίδες με βάση το $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, με απόδοση 9.7% [16] που γρήγορα αυξήθηκε στο 10.9% [17]. Το 2013, αναφέρθηκε η ιδιαίτερος αυξημένη απόδοση του 12.3% [18], που την ίδια χρονιά εκτινάχθηκε στο $\sim 15\%$ [19-22]. Στις αρχές του 2014, η απόδοση των ηλιακών κυψελίδων με βάση τον περοβοκίτη $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ αυξήθηκε επιπλέον, φτάνοντας το 16.7% [23]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα ερευνών που αναφέρουν ότι, ακόμα και απουσία μεταφορέα οπών, ή υμενίων TiO_2 , οι ηλιακές κυψελίδες περοβοκίτων καταφέρνουν αποδόσεις της τάξης του 7-8% [24,25], ενώ οι εύκαμπτες ηλιακές κυψελίδες περοβοκίτων έχουν απόδοση μεγαλύτερη του 10% [19]. Θεωρούνται ένας νέος τύπος φωτοβολταϊκής διάταξης 3^{ης} γενιάς, με τα πλεονεκτήματα της υψηλής απόδοσης, του χαμηλού κόστους και της ευκολίας κατασκευής, οι ηλιακές κυψελίδες περοβοκίτων βρίσκονται πλέον στο επίκεντρο της επισταμένης έρευνας, με αποδόσεις που φτάνουν το 20% και αναμένεται να το υπερβούν [26]. Ωστόσο, το ενεργειακό χάσμα του περοβοκίτη $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ περιορίζεται στα 1.57 eV. Συνεπώς, μια αποτελεσματική προσέγγιση για την περαιτέρω αύξηση της απορρόφησης αυτών των υλικών είναι η συνευαισθητοποίησή τους με νανοσωματίδια που απορροφούν στην υπεριώδη ακτινοβολία. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί κάποιες παρόμοιες προσπάθειες με διάφορους περοβοκίτες και κβαντικές τελείες [27-30].

Στην παρούσα εργασία έγινε συνευαισθητοποίηση που πραγματοποιήθηκε με συνδυασμό του περοβοκίτη $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ με κβαντικές τελείες CdS-ZnS . Ηλιακά κελιά στερεάς κατάστασης κατασκευάστηκαν, χρησιμοποιώντας δύο ευαισθητοποιητές. Το πρώτο στρώμα ήταν οι κβαντικές τελείες CdS-ZnS και το δεύτερο ο περοβοκίτης $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Για την κατασκευή των κελιών, τα γυαλιά FTO (Pilkington, TEC-8, $8\Omega/\text{sq}$) καθαρίστηκαν με (2% Hellmanex σε νερό), απιονισμένο νερό και ακετόνη και ακολούθως καθαρίστηκαν με υπερήχους με αιθανόλη σε λουτρό υπερήχων για 20 λεπτά.

10.2.1 Συμπαγής και μεσοπορώδης στοιβάδα TiO_2

Για την παρασκευή της συμπαγούς στοιβάδας TiO_2 , το γυάλινο υπόστρωμα καλύφθηκε με 0.15M δι-ακετυλακετονικού διυσοπροποξειδίου του τιτανίου (Sigma-Aldrich, 75% κατά βάρος σε ισοπροπανόλη) σε 1-βουτανόλη (Sigma-Aldrich, 99,8%). Η επικάλυψη έγινε με περιδίνηση στις 700 rpm για 8 δευτερόλεπτα, στις 1000 rpm για 10 δευτερόλεπτα και στις 2000 rpm για 40 δευτερόλεπτα. Ακολούθησε ξήρανση στους 125°C για 5 λεπτά. Η μεσοπορώδης στοιβάδα TiO_2 εναποτέθηκε στη συμπαγή

στοιβάδα με επικάλυψη με περιδίνηση του διαλύματος TiO_2 που περιέχει πάστα 18NRT (Dyesol) σε αραιώση 1:4 σε αιθανόλη στις 2000 rpm για 20 δευτερόλεπτα. Ακολούθησε ψήσιμο στους 550°C για 1 ώρα. Το υπόστρωμα κατεργάστηκε περαιτέρω με υδατικό διάλυμα TiCl_4 20 mM (Sigma-Aldrich, > 98%) στους 90°C για 10 λεπτά, καθαρίστηκε με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια ανοιπήθηκε στους 500°C για 30 λεπτά.

10.2.2 Εναπόθεση περοβοκίτη και κβαντικών τελειών

Οι κβαντικές τελείες CdS-ZnS αποτέθηκαν στα υμένα TiO_2 με τη μέθοδο SILAR [31].

Για την εναπόθεση του περοβοκίτη $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, αναμείχθηκαν 461 mg PbI_2 , 159 mg $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ και 78 mg DMSO (μοριακή αναλογία 1: 1: 1) σε 600 mg διαλύματος DMF σε θερμοκρασία δωματίου με ανάδευση επί 1 ώρα. Το διάλυμα αυτό αποτέθηκε πάνω στη στοιβάδα των κβαντικών τελειών με περιδίνηση στις 4000 rpm για 25 δευτερόλεπτα και 0.5 ml διαιθυλαίθρα προστέθηκαν στο περιστρεφόμενο υπόστρωμα 10 δευτερόλεπτα μετά την έναρξη της περιστροφής. Η διαφανής μεμβράνη θερμάνθηκε στους 65°C για 1 λεπτό και στους 100°C για 2 λεπτά προκειμένου να ληφθεί μια μεμβράνη $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [32].

10.2.3 Spiro-MeOTAD ως HTM

Το HTM, που αποτελούνταν από 72.3 mg spiro-MeOTAD, 28.8 ml 4-τριτ-βουτυλοπυριδίνης και 17.5 ml διαλύματος λιθίου δις (τριφθορομεθανοσουλφονυλ) ιμιδίου (Li-TFSI) (Το Li-TFSI διαλυμένο σε 1ml ακετονιτριλίου), σε 1ml χλωροβενζολίου αποτέθηκαν στη στοιβάδα του περοβοκίτη με περιδίνηση στις 3000 rpm για 30 δευτερόλεπτα [19,33].

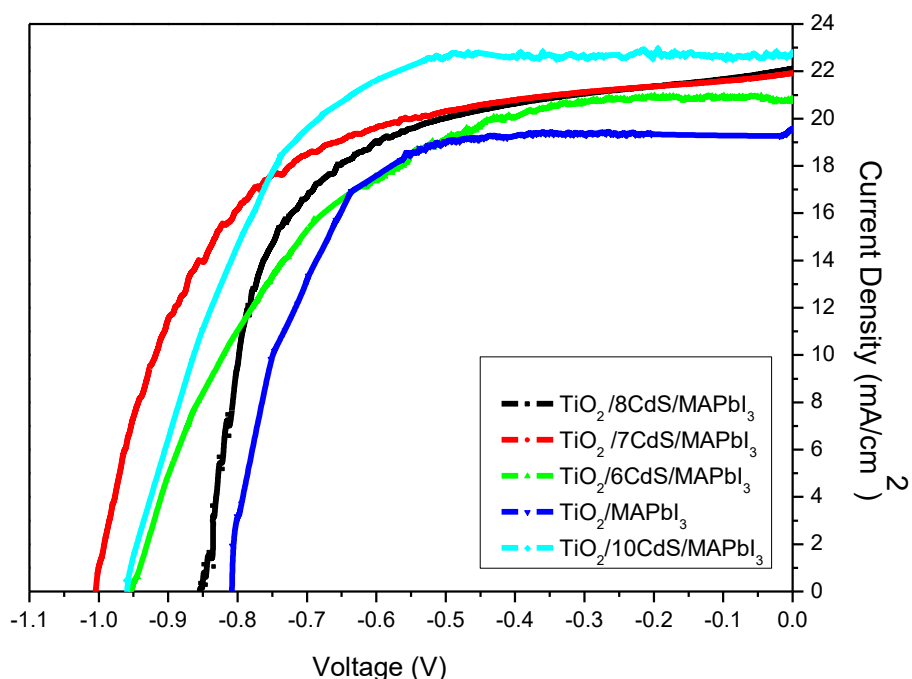
10.2.4 Αντίθετο ηλεκτρόδιο

Ως ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο Ag που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της θερμικής εξάτμισης.

10.2.5 Χαρακτηρισμός ηλιακών κελιών

Οι μετρήσεις πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) πραγματοποιήθηκαν μέσω βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης, με την χρήση του ποτενοιστάτη Autolab PGSTAT-30 (Ecochemie), με την μέθοδο 2 ηλεκτροδίων και ρυθμό σάρωσης 10 mV s^{-1} . Οι ηλιακές κυψελίδες φωτίζονται με προσομοιωμένο ηλιακό φως (1 sun, 1000 Wm^{-2}) προερχόμενο από πηγή 300W-Xe (Oriel) σε συνδυασμό με οπτικό φίλτρο AM 1.5G. Η ενεργός περιοχή των ηλιακών κυψελίδων καθορίστηκε τελικά στα 0.152 cm^2 , μέσω

μιας κατάλληλης μαύρης μάσκας, η οποία τοποθετήθηκε μπροστά από την ηλιακή κυψελίδα για την αποφυγή δημιουργίας «αγωγών» φωτός μέσα στην κυψελίδα.



Σχήμα 72. Χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος – τάσης για κυψελίδες που έχουν ευαισθητοποιηθεί με κβαντικές τελείες και περοβοκίτες.

Πίνακας 19. Ηλεκτρικές παράμετροι των ηλιακών κελιών που έχουν ευαισθητοποιηθεί με QDs και περοβοκίτη.

	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η %
TiO ₂ /MAPbI ₃	19.58	0.81	0.68	10.78
TiO ₂ /6CdS/MAPbI ₃	20.75	0.93	0.56	10.87
TiO ₂ /7CdS/MAPbI ₃	22.13	0.85	0.61	11.55
TiO ₂ /8CdS/MAPbI ₃	21.93	1.00	0.60	13.06
TiO ₂ /10CdS/MAPbI ₃	22.83	0.97	0.62	13.71

Από τα παραπάνω διαγράμματα και τον πίνακα είναι φανερό ότι η συνευαισθητοποίηση του περοβοκίτη με κβαντικές τελείες είναι επιτυχής και οδηγεί στην αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, στις περισσότερες περιπτώσεις στην αύξηση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος και σε όλες τις περιπτώσεις στην αύξηση της απόδοσης.

Βιβλιογραφία

- [1] J. Li, L. Zhao, S. Wang, J. Huc, B. Dong, H. Lu, L. Wana, P. Wang, Great improvement of photoelectric property from co-sensitization of TiO₂ electrodes with CdS quantum dots and dye N719 in dye-sensitized solar cells, *Materials Research Bulletin*, 48, 2566, (2013).
- [2] G. Ji, Z. Liu, D. Guan, Y. Yang, Ag₂S quantum dots and N3 dye co-sensitized TiO₂ nanotube arrays for a solar cell, *Applied Surface Science*, 282, 695, (2013).
- [3] Y.-C. Shen, H. Deng, J. Fang, Z. Lu, Co-sensitization of microporous TiO₂ electrodes with dye molecules and quantum-sized semiconductor particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 175, 135, (2000).
- [4] X. Song, X.-L. Yu, Y. Xie, J. Sun, T. Ling, X.-W. Du, Improving charge separation of solar cells by the co-sensitization of CdS quantum dots and dye, *Semicond. Sci. Technol.*, 25, 095014 (2010).
- [5] Y. Liu, J. Wang, Co-sensitization of TiO₂ by PbS quantum dots and dye N719 in dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films*, 518, 54, (2010).
- [6] L. Etgar, J. Park, C. Barolo, V. Lesnyak, S.K. Panda, P. Quagliotto, S.G. Hickey, Md.K. Nazeeruddin, A. Eychmuller, G. Viscardi, M. Gratzel, Enhancing the efficiency of a dye sensitized solar cell due to the energy transfer between CdSe quantum dots and a designed squaraine dye, *RSC Adv.*, 2, 2748, (2012).
- [7] I. Mora-Sero, V. Likodimos, S. Gimenez, E. Martinez-Ferrero, J. Albero, E. Palomares, A.G. Kontos, P. Falaras, J. Bisquert, Fast Regeneration of CdSe Quantum Dots by Ru Dye in Sensitized TiO₂ Electrodes, *J. Phys. Chem. C*, 114, 6755, (2010).
- [8] H. Choi, R. Nicolaescu, S. Paek, J. Ko, P.V. Kamat, Supersensitization of CdS Quantum Dots with a Near-Infrared Organic Dye: Toward the Design of Panchromatic Hybrid-Sensitized Solar Cells, *acs nano*, 5, 11, 9238, (2011).
- [9] B. Wang, H. Ding, Y. Hu, H. Zhou, S. Wang, T. Wang, R. Liu, J. Zhang, X. Wang, H. Wang, Power conversion efficiency enhancement of various size CdS quantum dots and dye co-sensitized solar cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 36, 16733, (2013).
- [10] M. Shalom, J. Albero, Z. Tachan, E. Martínez-Ferrero, A. Zaban, E. Palomares, Quantum Dot-Dye Bilayer-Sensitized Solar Cells: Breaking the Limits Imposed by the Low Absorbance of Dye Monolayers, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 1134, (2010).
- [11] N.-G.J. Park, Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell, *Phys. Chem. Lett.*, 4, 2423, (2013).
- [12] G. Hodes, Applied physics. Perovskite-based solar cells, *Science*, 342, 317, (2013).
- [13] J. Bisquert, The Swift Surge of Perovskite Photovoltaics, *Phys. Chem. Lett.*, 4, 2597, (2013).

- [14] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6050, (2009).
- [15] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, N.-G. Park, 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell, *Nanoscale*, 3, 4088, (2011).
- [16] 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, N.-G. Park, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Sci. Rep.*, 2, 591, (2012).
- [17] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith, Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science*, 338, 6107, 643, (2012).
- [18] J.M. Ball, M.M. Lee, A. Hey, H. Snaith, Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells, *J. Energy Environ. Sci.*, 6, 1739, (2013).
- [19] J. Burschka, N. Pellet, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, 499, 316, (2013).
- [20] D. Liu, T.L. Kelly, Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques, *Nature Photon.*, 8, 133, (2013).
- [21] M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature*, 501, 395, (2013).
- [22] J.T.-W. Wang, J.M. Ball, E.M. Barea, A. Abate, J.A. Alexander-Webber, J. Huang, M. Saliba, I. Mora-Sero, J. Bisquert, H.J. Snaith, R.J. Nicholas, Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells, *Nano Letters*, 14, 2, 724, (2014).
- [23] N.J. Jeon, N.J. Jeon, H.G. Lee, Y.C. Kim, J. Seo, J. H. Noh, J. Lee, S. Seok, O-Methoxy Substituents in Spiro-OMeTAD for Efficient Inorganic–Organic Hybrid Perovskite Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 7837, (2014).
- [24] W. A. Laban, L. Etgar, Depleted hole conductor-free lead halide iodide heterojunction solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 6, 3249, (2013).
- [25] M.J. Carnie, C. Charbonneau, M.L. Davies, J. Troughton, T.M. Watson, K. Wojciechowski, A one-step low temperature processing route for organolead halide perovskite solar cells, *Chem. Commun. (Camb)*, 49, 7893, (2013).
- [26] N.-G.J. Park, Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell, *Phys.Chem. Lett.*, 4, 2423, (2013).

- [27] Z. Zhang, Z. Chen, L. Yuan, W. Chen, J. Yang, B. Wang, X. Wen, J. Zhang, L. Hu, J.A. Stride, G.J. Conibeer, R.J. Patterson, S. Huang, A New Passivation Route Leading to Over 8% Efficient PbSe Quantum-Dot Solar Cells via Direct Ion Exchange with Perovskite Nanocrystals, *Adv. Mater.*, 1703214, (2017).
- [28] T.T. Ngo, I. Suarez, R.S. Sanchez, J.P. Martinez-Pastor, I. Mora Sero, Single Step Deposition of an Interacting Layer of Perovskite Matrix with Embedded Quantum Dots, *Nanoscale*, 8, 14379, (2016).
- [29] L. Etgar, P. Gao, P. Qin, M. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, Hybrid Lead iodide perovskite and Lead sulfide QDs heterojunction solar cell to Obtain Panchromatic Response, *J. Mater. Chem. A*, 2, 11586, (2014).
- [30] Y. Li, J. Zhu, Y. Huang, J. Wei, F. Liu, Z. Shao, L. Hu, S. Chen, S. Yang, J. Tang, J. Yao, S. Dai, Efficient inorganic solid solar cell composed of perovskite and PbS quantum dots, *Nanoscale*, 7, 21, 9902, (2015).
- [31] S. Sfaelou, A.G. Kontos, L. Givalou, P. Falaras, P. Lianos, Study of the stability of quantum dot sensitized solar cells, *Catalysis Today*, 230, 221, (2014).
- [32] N. Ahn, D.Y. Son, I.H. Jang, S.M. Kang, M. Choi, N.G. Park, Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide, *Journal of the American Chemical Society*, 137, (2015).
- [33] J.-H. Im, I.-H. Jang, N. Pellet, M. Gratzel, N.-G. Park, Growth of CH₃NH₃PbI₃ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells, *Nature Nanotechnol.*, 9, 927, (2014).

Κεφάλαιο 11: Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

11.1 Γενικά συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή αρχικά κατασκευάστηκαν με επιτυχία φωτοευαισθητοποιμένα ηλεκτρόδια τιτανίας με κβαντικές τελείες θειούχου καδμίου και σεληνιούχου καδμίου με την τεχνική της διαδοχικής προσρόφησης και αντίδρασης ιοντικών στρωμάτων (SILAR). Εκτός από τα υμένα στα οποία χρησιμοποιήθηκε το ένα είδος κβαντικών τελειών κατασκευάστηκαν και υμένα με συνδυασμό (CdS)CdSe σε δομές τύπου (πυρήνα)φλοιού. Από τις αναλύσεις που έγιναν προκύπτει ότι για τα υμένα που ευαισθητοποιήθηκαν αποκλειστικά με CdS, από τον πρώτο κύκλο SILAR παρατηρείται απορρόφηση στο ορατό φάσμα, γεγονός που υποδεικνύει το σχηματισμό νανοκρυστάλλων CdS. Με την αύξηση του αριθμού των κύκλων, αυξάνεται το εύρος απορρόφησης και συνεπώς το μέγεθος των σωματιδίων. Τα υμένα που ευαισθητοποιούνται αποκλειστικά με CdSe δείχνουν να επιτρέπουν ικανοποιητική απορρόφηση ακτινοβολίας μόνο όταν οι κύκλοι SILAR υπερβαίνουν σημαντικά τους έξι. Αντίθετα στη περίπτωση συνευαισθητοποίησης CdS-CdSe, σχηματίζονται κβαντικές τελείες CdSe ήδη μετά από έξι σχετικούς κύκλους SILAR, ενώ παράλληλα τα υμένα διατηρούν τα φαινόμενα κβαντικού μεγέθους. Η μέγιστη διάμετρος των μεικτών κβαντικών τελειών υπολογίζεται στα 9-10 nm ενώ η μέση διάμετρος προσδιορίζεται στα 4 nm. Ένας συνδυασμός από 4 κύκλους εναπόθεσης CdS και 7 κύκλους εναπόθεσης CdSe φαίνεται να είναι μια καλή επιλογή για αποδοτικά φωτοηλεκτρόδια σε αντίστοιχες φωτοευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες.

Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν φωτοευαισθητοποιημένα ηλεκτρόδια τιτανίας με κβαντικές τελείες θειούχου καδμίου και σεληνιούχου καδμίου σε δομές τύπου (πυρήνα)φλοιού με δύο μεθόδους: τη μέθοδο SILAR και τη μέθοδο απόθεσης σε χημικό λουτρό (CBD). Τα ηλεκτρόδια χωρίστηκαν σε τρεις κατηγορίες: σε αυτά που αφέθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία, σε αυτά που ανοιπήθηκαν και σε αυτά που προστατεύτηκαν με ZnS με σκοπό τη μελέτη της σταθερότητάς τους σε συνθήκες γήρανσης. Από τις φασματοσκοπικές αναλύσεις συμπεραίνεται η επιτυχής εναπόθεσή των κβαντικών τελειών CdS και CdSe σε όλα τα φιλμ, γεγονός που φαίνεται από την παρουσία των χαρακτηριστικών κορυφών τους. Η μέγιστη απορρόφηση για τις κβαντικές τελείες CdS βρίσκεται περίπου στα 530 nm, ενώ για τις CdSe περίπου στα 715 nm. Τα υμένα CdS-TiO₂ που δεν έχουν υποστεί ανοίπηση παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα στα 510 nm, γεγονός που είναι ενδεικτικό του μικρότερου μεγέθους κβαντικών τελειών CdS. Στη φασματοσκοπία Raman δύο κορυφές παρατηρήθηκαν στους 280 (κορυφή CdS_xSe_{1-x}) και στους 292 cm⁻¹ (κορυφή LO CdS) που αποδόθηκαν στο μεικτό στρώμα CdS_xSe_{1-x} που σχηματίστηκε μεταξύ των κβαντικών τελειών CdSe και CdS. Οι κορυφές αυτές παρουσιάζονται ανεξάρτητα από τον τρόπο εναπόθεσης των κβαντικών τελειών. Το γεγονός αυτό

δείχνει ότι και οι δύο αυτές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιτυχή παρασκευή κβαντικών τελειών. Ακόμη, είναι ενδιαφέρον ότι με την προσθήκη του CdSe, δεν παρατηρούνται καθαρές κορυφές Raman που σχετίζονται αποκλειστικά με το CdS.

Όσον αφορά τη γήρανση των δειγμάτων, τα υμένα CdS/TiO₂ τα οποία δεν έχουν υποστεί καμία περαιτέρω επεξεργασία, παρουσιάζουν εμφανείς οπτικές αλλαγές και σημαντική υποβάθμιση, η οποία αρχίζει αμέσως μετά από μια σύντομη ακτινοβολία 15 λεπτών. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μείωση της ποσότητας του θειούχου καδμίου στην επιφάνεια, καθώς και εμφάνιση της στοιβάδας TiO₂. Κατά τη διάρκεια της περιόδου πλήρους γήρανσης (24 ώρες), η ένταση των κορυφών ανακλαστικότητας και διαπερατότητας των CdS QDs μειώνεται και αυξάνεται η ένταση της κορυφής του υποστρώματος TiO₂ στα 380 nm. Τα ίδια αποτελέσματα προκύπτουν και από τη φασματοσκοπία Raman, όπου τα υμένα CdS/TiO₂ παρουσιάζουν σημαντική αποικοδόμηση, όπως φαίνεται από την αύξηση της έντασης των κορυφών του TiO₂ σε σχέση με αυτό του CdS. Τα φιλμ CdS που έχουν υποστεί ανόπτηση, είτε στον αέρα είτε σε ατμόσφαιρα αζώτου, παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα μετά από έκθεση σε φως μέχρι και 24 ώρες. Στα ηλεκτρόδια CdSe/CdS/TiO₂, παρατηρείται μικρή μετατόπιση του μήκους κύματος απορρόφησης προς το ερυθρό, μετά τη γήρανση. Τα άλλα δύο φωτοηλεκτρόδια CdSe/CdS/TiO₂ με προστασία ZnS ή ανόπτηση σε περιβάλλον N₂ δεν παρουσιάζουν αποικοδόμηση, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για χρήση σε ηλιακά κελιά. Όσον αφορά τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά Raman, τα υμένα που ανοιπήθηκαν στον αέρα στους 400°C παρουσιάζουν ήπια μείωση της κορυφής CdS, ενώ εκείνα που ανοιπήθηκαν σε ατμόσφαιρα N₂ παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα. Τα υπόλοιπα υμένα δείχνουν υψηλή σταθερότητα, παρουσιάζοντας ωστόσο μεταβολές στις εντάσεις των κορυφών. Από τα παραπάνω μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι η προστασία με ZnS ή ανόπτηση σε περιβάλλον N₂ αποτελούν ασφαλείς μεθόδους για την προστασία των κβαντικών τελειών CdS/CdSe.

Έπειτα, για την ολοκλήρωση της μελέτης της φωτοανόδου, εξετάστηκε η επίδραση του είδους της συμπαγούς στοιβάδας TiO₂, του πάχους της μεσοπορώδους στοιβάδας TiO₂ και της παρουσίας της στοιβάδας σκέδασης TiO₂ στην απόδοση των ηλιακών κελιών. Μελετήθηκε ακόμη, η αντίδραση σχηματισμού των κβαντικών τελειών CdSe, η οποία και βελτιστοποιήθηκε. Μεταξύ των 2 συμπαγών στοιβάδων (CL) που μελετήθηκαν (sol-gel TiO₂ και TiCl₄), αυτή του sol-gel TiO₂ υπερέρχει του TiCl₄, παρουσιάζοντας βελτιωμένα όλα τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά. Η χρήση του TiCl₄ πάνω από τη μεσοπορώδη στοιβάδα τιτανίας δε βελτιώνει ιδιαίτερα τη λειτουργία των ηλιακών κελιών, οπότε η χρήση της δε θεωρείται απαραίτητη. Αυξάνοντας τον αριθμό των στρώσεων της μεσοπορώδους στοιβάδας, βελτιώνονται τα χαρακτηριστικά των ηλιακών κελιών. Η βελτίωση αυτή οφείλεται κυρίως στην αύξηση της ποσότητας των κβαντικών τελειών που αποτίθενται στη μεσοπορώδη στοιβάδα. Ένας βέλτιστος αριθμός στρώσεων μπορεί να θεωρηθεί 3 με 4 στρώσεις. Με την προσθήκη της στοιβάδας σκέδασης, τα ηλιακά κελιά βελτιώνονται ακόμα περισσότερο, παρουσιάζοντας αυξημένες τιμές J_{sc}, FF και απόδοσης. Μετά τη

βελτιστοποίηση της αντίδρασης σχηματισμού κβαντικών τελειών CdSe, οι ηλιακές κυψελίδες παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένα όλα τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά, παρουσιάζοντας υψηλές τιμές Voc και FF. Η αύξηση αυτή πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η αντίδραση γίνεται με πιο αργό ρυθμό και σχηματίζονται μικρότερου μεγέθους κβαντικές τελείες CdSe, οι οποίες καλύπτουν όλο το πάχος του TiO₂. Τα ηλιακά κελιά βασισμένα στη βελτιστοποιημένη φωτοάνοδο TiO₂/CdS-ZnS/CdSe/ZnS με ολικό πάχος 31.7 μm παρουσίασαν απόδοση μετατροπής (η) 7.49% υπό το φως 1 ήλιου (AM 1.5G, 100 mW cm⁻²) που αποτελεί μια από τις υψηλότερες τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Όσον αφορά τη μελέτη των ηλεκτροδίων καθόδου, ηλεκτρόδια CoS, CuS και μεικτά CoS-CuS κατασκευάστηκαν με ηλεκτροχημική απόθεση ενός σταδίου σε αγωγίμο γυαλί FTO και χρησιμοποιήθηκαν ως αντίθετα ηλεκτρόδια για την κατασκευή ηλιακών κελιών ευαισθητοποιημένων με TiO₂/CdS-ZnS/CdSe/ZnS κβαντικές τελείες πυρήνα/κελύφους. Τα σύνθετα ηλεκτρόδια CoS-CuS παρουσιάζουν βέλτιστη ηλεκτροκαταλυτική δράση, όπως φαίνεται από την ηλεκτροχημική ανάλυση και την εκτεταμένη και τραχεία νανοπορώδη δομή, η οποία οφείλεται στη δημιουργία ενός σύνθετου δικτύου από συσσωματώματα CuS που υποστηρίζουν ένα πλέγμα από νανοσύρματα CoS. Οι ηλιακές κυψελίδες που βασίζονται σε σύνθετα ηλεκτρόδια καθόδου παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές φωτορεύματος και παράγοντα πλήρωσης, καθώς και τις χαμηλότερες αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη από τις κυψελίδες με τα σκέτα σουλφίδια. Οι μεγαλύτερες αποδόσεις που επιτυγχάνονται είναι πάνω από 5% και συγκαταλέγονται στις υψηλότερες τιμές που έχουν αναφερθεί για QDSSCs αυτού του τύπου υπερβαίνοντας κατά 25% τις τιμές για τα κελιά που βασίζονται στο Cu₂S.

Τέλος, παρασκευάστηκαν με επιτυχία νανοϋβριδικά υλικά GO/Co, GO/Cu και GO/(Cu-Co) με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής αυτοσυναρμολόγησης. Το GO παρασκευάστηκε με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers, μέσω της οξειδωσης του γραφίτη και ενεργοποιήθηκε με τη χρήση των τασιενεργών ουσιών CTAB και PSS. Η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων Cu και Co σε δύο αναλογίες (1/4.5 και 1/9) και των νανοσωματιδίων Cu-Co σε όλες τις αναλογίες (1/4.5, 1/9 και 1/18) στα νανόφυλλα του GO επιβεβαιώθηκε από όλες τις ενόργανες μεθόδους ανάλυσης. Τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν ένα κυλινδρικό-ελλειψοειδές σχήμα και είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένα στα νανόφυλλα του GO.

Τα νέα υβριδικά υλικά χαρακτηρίστηκαν ηλεκτροχημικά και παρουσίασαν βέλτιστη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα με υψηλές τιμές J_{lim} και χαμηλές τιμές Rct, γεγονός που δείχνει την αποτελεσματική αναγωγή του ζεύγους οξειδοαναγωγής στη διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Έτσι, τα υλικά αυτά ενσωματώθηκαν ως αντίθετα ηλεκτρόδια σε ηλιακά κελιά κβαντικών τελειών με φωτοηλεκτρόδια ZnS/CdSe/CdS-ZnS/TiO₂. Τα ηλιακά κελιά λειτουργούν αποτελεσματικά σε όλες τις αναλογίες. Με αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων αυξάνονται οι τιμές όλων των φωτοβολταϊκών χαρακτηριστικών. Ως εκ τούτου, τα ηλιακά κελιά που ενσωματώνουν το GO/Cu και το GO/Co με αναλογία 1/9

έφτασαν σε απόδοση 6.80%. Όσον αφορά τα ηλεκτρόδια GO-Cu-Co, το δείγμα με αναλογία 1/4.5 παρουσιάζει ενισχυμένα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά, επιτυγχάνει απόδοση 7.87% και ξεπερνά τα κελιά με ηλεκτρόδια GO-Cu και GO-Co. Με την αύξηση της ποσότητας του προδρόμου μετάλλου (αναλογία 1/9), μπορεί να παρατηρηθεί αύξηση των τιμών J_{sc} , V_{oc} και απόδοσης. Αυτή η ηλιακή κυψελίδα παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή πυκνότητας φωτορεύματος (24.10 mA/cm^2) και λειτουργεί αξιοσημείωτα ως ηλεκτρόδιο καθόδου, παρουσιάζοντας μία απόδοση 8.73%.

11.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Ως συνέχεια της παρούσας εργασίας ενδιαφέρον θα είχε να ερευνηθούν τα ακόλουθα:

1. Συνευαισθητοποίηση κβαντικών τελειών με περοβοκίτες αλογόνων ως μεταφορείς οπών σε κυψελίδες QDSSC. Συνέχεια της διερεύνησης που αναφέρεται στο κεφάλαιο 10.2.
2. Μελέτη ηλιακών κυψελίδων QDSSC με αντίθετο ηλεκτρόδιο παρασκευασμένο με Co, Cu, στοιχειακό S ή θειούχες ενώσεις και GO.
3. Στερεοποίηση του υδατικού ηλεκτρολύτη, για ηλιακές κυψελίδες κβαντικών τελειών με πλήθος βιοπολυμερών.