



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ
ΧΗΜΕΙΑΣ

Διπλωματική Εργασία

Παρασκευή και χαρακτηρισμός νοθευμένων κβαντικών τελειών άνθρακα και ενσωμάτωση αυτών σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με χρωστική.

Ηλίας Κ. Σταματέλος

Επιβλέπων Καθηγητής

Κωνσταντίνος Β. Κορδάτος, Αν. Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 2020



Πίνακας περιεχομένων

Πρόλογος	3
Περίληψη	4
Abstract	5
Κεφάλαιο1: Εισαγωγή	6
1.1 Ο άνθρακας ως στοιχείο.....	6
1.1.2 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα	7
1.2 Εισαγωγή στα νανοϋλικά	10
Κεφάλαιο 2: Οι κβαντικές τελείες άνθρακα (CQDs)	11
2.1 Εισαγωγή στις CQDs	12
2.2 Η δομή της κβαντικής τελείας άνθρακα.....	14
2.2.1 Το περίβλημα (Η Εξωτερική επιφάνεια) της CQD	14
2.2.2 Ο πυρήνας (μήτρα) της CQD	15
2.3 Οι κυριότερες οπτικές ιδιότητες των CQDs.....	17
2.4 Οι μηχανισμοί εκπομπής (PL) των CQDs	19
2.4.1 Εκπομπές φθορισμού (PL) λόγω επιφανειακών καταστάσεων	19
2.4.2 Εκπομπές φθορισμού από επιφανειακές ατέλειες	21
2.4.3 Φαινόμενο Κβαντικού Περιορισμού (Quantum Confinement Effect)	22
2.4.4 Φθοροφόρα Μόρια.....	24
2.5 Νόθευση (doping) των CQDs.....	25
2.6 Μέθοδοι σύνθεσης των CQDs.....	26
2.6.1 Top-down μέθοδοι παραγωγής	26
2.6.2 Bottom-up μέθοδοι παραγωγής	28
Κεφάλαιο 3: Φωτοβολταϊκά Κελιά	31
3.1 Εισαγωγή στη τεχνολογία φωτοβολταϊκών	33
3.2 Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο	33
3.3 Η λειτουργία των ημιαγωγών.....	34
3.4 Τα φωτοβολταϊκά κελιά ευαισθητοποιημένα με χρωστική.....	37
3.4.1 Εισαγωγή στη τεχνολογία των DSSCs.....	37
3.4.2 Μηχανισμός και αρχή λειτουργίας των DSSCs.....	38
3.4.3 Διεργασίες αντίστροφες του μηχανισμού λειτουργίας	40
3.5 Η Αρχιτεκτονική και τα Δομικά μέρη των DSSCs	42
3.5.1 Το Διαπερατό Αγώγιμο Υπόστρωμα	42
3.5.2 Το στρώμα ημιαγωγού στο Ηλεκτρόδιο Εργασίας	43
3.5.3 Η χρωστική (ευαισθητοποιητής) των DSSCs	44
3.5.4 Το ενδιάμεσο στρώμα Ηλεκτρολύτη.....	46



3.5.5 Το Αντίθετο Ηλεκτρόδιο	47
3.6 Η σταθερότητα των DSSCs.....	48
3.7 Η λειτουργία των CQDs στα DSSCs	49
3.7.1 CQDs στο οπτικά διαπερατό CE ενός DSSC	49
3.7.2 Τροποποιημένο στρώμα TiO ₂ με CQDs στο σύνθετο WE.....	50
3.7.3 Οι CQDs ως συνευαισθητοποιητές της χρωστικής	52
3.7.4 DSSCs με εξωτερική επικάλυψη (coating) φιλμ CQDs	53
3.8 Τα φωτοβολταϊκά κελιά περοβσκίτη (PSCs).....	54
3.8.1 Η δομή του περοβσκίτη	55
3.8.2 Η δράση του περοβσκίτη στα PSCs	56
3.8.3 Η αρχιτεκτονική των PSCs	59
3.9 Η δράση των CQDs στα PSCs	59
3.9.1 CQDs εντός του στρώματος περοβσκίτη.....	59
3.9.2 CQDs εντός του ETM	60
3.9.3 CQDs εντός του στρώματος HTM.....	62
3.10 Η σταθερότητα του περοβσκίτη και των PSCs	62
Κεφάλαιο 4: Πειραματικό μέρος	66
4.1 Οι πρώτες ύλες παρασκευής των N,S-CQDs.....	66
4.2 Η σύνθεση των N,S-CQDs	67
4.3 Κατασκευή σύνθετων κελιών ευαισθητοποιημένων με χρωστική και CQDs	69
4.4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού και αξιολόγησης	70
4.4.1 Φασματομετρία Υπέρυθρου (FTIR).....	70
4.4.2 Φασματομετρία Υπεριώδους και Ορατού (UV/vis)	71
4.4.3 Φασματομετρία Μοριακής φωταύγειας (PL)	72
4.4.4 Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης (LSV)	72
Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα και Συμπεράσματα	74
5.1 Αποτελέσματα Φασματομετρίας Υπεριώδους/Ορατού (UV/vis)	75
5.2 Αποτελέσματα Φασματομετρίας Υπέρυθρου (FTIR).....	76
5.3 Αποτελέσματα Φασματομετρίας Φθορισμού (PL)	79
5.4 Αποτελέσματα Γραμμικής Βολταμετρίας Σάρωσης (LSV)	81
5.5 Συμπεράσματα	83
Κεφάλαιο 6: Βιβλιογραφία.....	85



ΠΡΟΛΟΓΟΣ:

Η παρούσα εργασία με τίτλο "Παρασκευή και χαρακτηρισμός νοθευμένων κβαντικών τελειών και ενσωμάτωση αυτών σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με χρωστική", εκπονήθηκε στις εγκαταστάσεις του εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και στο ινστιτούτο Φυσικοχημείας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών (ΕΚΕΦΕ) Δημόκριτος.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αξιότιμο, επιβλέποντα αναπλ. καθηγητή μου, Δρ. Κωνσταντίνο Κορδάτο για την πολύτιμη βοήθεια και στήριξη που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Τον ευχαριστώ που με εμπιστεύτηκε με την ανάθεση της εργασίας αυτής και μου έδωσε πρόσβαση στους πόρους του εργαστηρίου του. Ακόμα, θέλω να ευχαριστήσω όλο το έμψυχο επιστημονικό προσωπικό του εργαστηρίου αυτού, για τη βοήθεια και την υπομονή τους κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μου.

Επίσης ευχαριστώ τον Δρ. Π. Φαλάρα, που μου επέτρεψε να διεξάγω τη κατασκευή και αξιολόγηση των φωτοβολταϊκών κελιών στις εγκαταστάσεις του εργαστηρίου του στο ινστιτούτο Φυσικοχημείας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Σε αυτό το σημείο θέλω να ευχαριστήσω και τον υποψήφιο διδάκτορα Γιώργο Μπελλεσιώτη (ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος) για τη βοήθεια που μου παρείχε στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το οικογενειακό μου περιβάλλον για τη στήριξη που μου παρείχαν σε όλη τη διάρκεια της μέχρι τώρα πορείας μου στην ανώτατη εκπαίδευση. Κλείνοντας, ευχαριστώ και τον φίλο μου, υποψήφιο διδάκτορα (RUB, Fraunhofer UMSICHT), Γιώργο Κ. Πελλούμπι.



Περίληψη:

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση νοθευμένων με άζωτο και θείο, κβαντικών τελειών άνθρακα (N,S-CQDs) και η ενσωμάτωσή τους σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με χρωστική (DSSCs).

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των N,S-CQDs ήταν το κιτρικό οξύ και η θειουρία σε 4 διαφορετικές αναλογίες μάζας, ίδιες για κάθε μέθοδο σύνθεσης. Οι μέθοδοι bottom-up σύνθεσης ήταν η υδροθερμική (Αυτόκλειστο) και μέσω του Αντιδραστήρα Μικροκυμάτων. Ο οπτικός και δομικός χαρακτηρισμός των N, S-CQDs έγινε μέσω των μεθόδων φασματοσκοπίας: Απορρόφησης Υπεριώδους/Ορατού (UV/vis), Απορρόφησης Υπέρυθρου (FTIR) και Φθορισμού (PL). Οι μέθοδοι φασματοσκοπίας επιβεβαίωσαν την ύπαρξη N,S-CQDs και μέσω των φασμάτων τους δόθηκαν πληροφορίες για τις διαφορές των νανοσωματιδίων ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσης και την αρχική αναλογία αντιδρώντων.

Οι N,S-CQDs ενσωματώθηκαν σε ηλιακά κελιά DSSCs ως συνευαισθητοποιητές της χρωστικής Z907, με στόχο να ενισχύσουν την απορρόφησή της. Η επίδραση των N,S-CQDs στην απόδοση των κελιών αποτιμήθηκε μέσω της γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης (LSV). Τα περισσότερα ηλιακά κελιά που περιέχουν τις N,S-CQDs παρουσιάζουν μεγαλύτερες αποδόσεις από το κελί αναφοράς (χωρίς N,S-CQDs). Τη μεγαλύτερη απόδοση έχει η κυψελίδα με τις N,S-CQDs της σύνθεσης αυτοκλείστου με αρχική αναλογία (κιτρικού οξέος/θειουρία) = 3/3 (g/g) με τιμή 5,95%.



Abstract:

The objective of this Thesis is the successful synthesis of co-doped carbon quantum dots, with Nitrogen and Sulfur, (N, S-CQDs) and their embodiment in dye sensitized solar cells (DSSCs).

The reagents used for the synthesis of the N, S-CQDs were citric acid and thiourea in 4 different mass ratios, the same for each synthesis method. The synthesis methods were bottom-up, hydrothermal (Autoclave) and through Microwave Reactor. The evaluation of the optical properties of the N, S-CQDs and the verification of their successful synthesis was done by employing the spectroscopy methods of: UV/vis Absorbance, FTIR Absorbance and Photo-Luminescence emission (PL). The spectroscopy methods confirmed the existence of N,S-CQDs and additional information were given by their spectra, regarding the differences between the nanoparticles related to each synthesis method and reagents' mass ratios.

The N, S-CQDs were embodied in dye sensitized solar cells, as co-sensitizers along with the Z907 dye, in the purpose of enhancing the dye's absorbance. The affect of the N, S-CQDs to the solar cells' performance was assessed via the Linear Sweep Voltammetry (LSV) method. In most of the cells containing the N, S-CQDs their efficiency was measured to be higher than the one of the reference cells (without N, S-CQDs). The maximum efficiency was recorded for the cell containing the N, S-CQDs of the Autoclave synthesis with mass ratios (citric acid/thiourea) = 3/3 (g/g) and was 5.95%.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.

Η παρούσα εργασία με τίτλο "Παρασκευή και χαρακτηρισμός νοθευμένων κβαντικών τελειών και ενσωμάτωση αυτών σε φωτοβολταϊκές κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με χρωστική", εστιάζει στη διερεύνηση της επίδρασης των πρωτοπόρων αυτών υλικών με βάση τον άνθρακα στην απόδοση των ηλιακών κυψελίδων ευαισθητοποιημένων με χρωστική. Μέσω της εργασίας αυτής επιχειρείται μια συγκριτική μελέτη των διαφορετικών ιδιοτήτων που αποκτούν οι κβαντικές τελείες άνθρακα (CQDs), λόγω των διαφορετικών μεθόδων και παραμέτρων που ακολουθούνται για τη παρασκευή τους. Οι συνεχώς αυξανόμενες, ακόρεστες ανάγκες της κοινωνίας μας και η ανεπαρκής και εφήμερη κάλυψή τους από τις μη-ανανεώσιμες πηγές, επιτάσσει την εφαρμογή περισσότερο βιώσιμων λύσεων. Συγκεκριμένα, επιδιώκουμε τη βελτίωση της απόδοσης φωτοβολταϊκών ευαισθητοποιημένων με χρωστική, ενσωματώνοντας σε αυτά νοθευμένες με άζωτο και θείο κβαντικές τελείες άνθρακα (N/S-CQDs), χρησιμοποιώντας την ηλεκτρονιακή τους διαμόρφωση και τις οπτικές τους ιδιότητες.

1.1 Ο Άνθρακας ως στοιχείο.

Ο άνθρακας είναι ένα από τα άφθονα στοιχεία όχι μόνο στη Γη αλλά και σε ολόκληρο το σύμπαν. Στον περιοδικό πίνακα βρίσκεται στην δεύτερη περίοδο και στην 14^η ομάδα. Ο άνθρακας λόγω της μοναδικής του ικανότητας να σχηματίζει τεράστια ποικιλία οργανικών ενώσεων αποτελεί τη βάση κάθε γνωστής μορφής ζωής. Αποτελεί το 15^ο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της Γης και το 4^ο πιο άφθονο στοιχείο στο σύμπαν (έπειτα από το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο) ¹.

Ο άνθρακας παρά τις πρώιμες χρήσεις του (κυρίως ως καύσιμο) γρήγορα εκτιμήθηκε για τις φυσικοχημικές του ιδιότητες. Έτσι, εντύπωση δημιουργεί το πλήθος των αλλότροπων μορφών του και μεγάλη ποικιλία ενώσεων (οργανικές/ανόργανες, πολυμερείς και σύνθετες) που δημιουργεί. Βέβαια, η ιδιαιτερότητα του στοιχείου αυτού έγκειται ουσιαστικά στο πλήθος των ηλεκτρονίων του και στην ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του ατόμου του. Η ερμηνεία του φαινομένου αυτού αλλά και συνολικά ο μηχανισμός διαμόρφωσης των σ και π δεσμών του άνθρακα βασίζεται πλέον στην ενοποιημένη θεωρία VSEPR ², η οποία προτείνει τη δημιουργία νέων, ισοδύναμων, υβριδικών τροχιακών άνθρακα (sp^3 , sp^2 και sp) από τα τροχιακά των e^- σθένους, τα οποία διαφέρουν μορφολογικά, ενεργειακά και προκύπτουν από το διαφορετικό ποσοστό συμμετοχής κάθε φορά των τροχιακών s και p του ατόμου ³.

Έτσι, η δυνατότητα παραγωγής αυτών των νέων μοριακών τροχιακών με αυτό το ικανό πλήθος αδέσμευτων e^- , δίνει στον άνθρακα τη δυνατότητα να συμμετέχει στο σχηματισμό σε ενός πλήθους ενώσεων (οργανικές/ανόργανες και σύνθετες) και να πολυμερίζεται. Ακόμα, η δομή του ατόμου του άνθρακα του προσδίδει πολυμορφικότητα τόσο ως προς τη μορφολογία του αλλά και ως προς τα φυσικοχημικά



του χαρακτηριστικά, καθώς μπορεί να κρυσταλλώνεται σε παραπάνω από ένα συστήματα και να δημιουργεί πλήθος αλλοτροπικών μορφών. Οι αλλοτροπικές αυτές μορφές του άνθρακα εκτείνονται πέρα από αυτές που μας είναι γνωστές από τις συνηθισμένες τους μορφές και ιδιότητες (π.χ. διαμάντι, γραφίτης). Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον μας επικεντρώνεται στις νέες αλλοτροπικές μορφές του στοιχείου, τα νάνο-υλικά άνθρακα. Οι πολυμορφικές δομές αυτές, κεντρίζουν το ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των πρωτόγνωρων φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων, που πηγάζουν από την αρχιτεκτονική του ατόμου του C, αλλά και του μεγάλου εύρους εφαρμογών και της υψηλής βιοσυμβατότητας που επιδεικνύουν.

1.1.2 Αλλοτροπικές μορφές Άνθρακα.

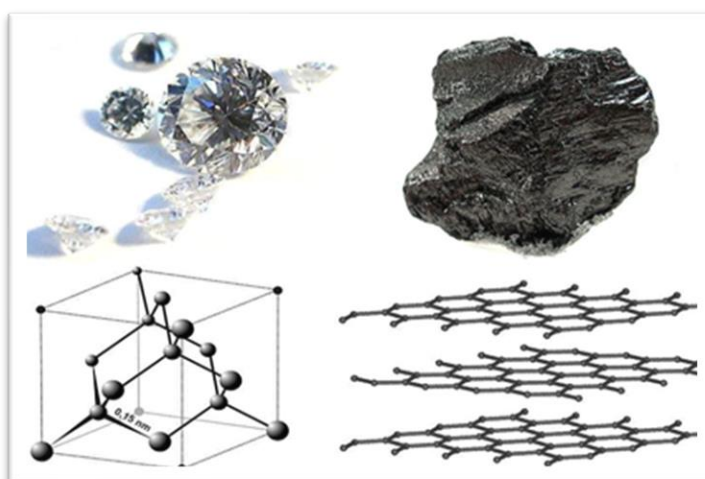
Έγινε εμφανές ότι οι διαμορφώσεις των μοριακών τροχιακών του άνθρακα του προσδίδουν την ιδιότητα να διαμορφώνει αλλότροπες ενώσεις και να κρυσταλλώνεται σε διάφορα συστήματα κρυστάλλωσης. Έτσι, το στοιχείο αυτό ανάλογα με τα παραπάνω στοιχεία που το χαρακτηρίζουν κάθε φορά αποκτά διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν την εκάστοτε αλλότροπη μορφή. Οι ενώσεις αυτές είναι γνωστές κυρίως από τις πρώιμες μορφές του (γραφίτη, διαμάντι, άμορφος άνθρακας) που χρησιμοποιούνταν ανά τους αιώνες για τις ιδιότητες τους. Παρόλα αυτά η φύση και το φάσμα εφαρμογών των αλλότροπων μορφών άνθρακα επεκτάθηκε με την εξέλιξη της νάνο-τεχνολογίας και την εξέλιξη των τεχνικών μικροσκοπίας. Δηλαδή, στην οικογένεια των αλλότροπων μορφών άνθρακα προστέθηκαν και τα νάνο-υλικά με βάση των άνθρακα (φουλερένια, νάνο-σωλήνες, γραφένιο, νάνο-τελείες,) που επιδεικνύουν μοναδικές και πρωτόγνωρες ιδιότητες. Οι αλλότροπες δομές του άνθρακα, από τις κλασσικές έως τις πλέον σύγχρονες (νάνο-δομές) αναφέρονται παρακάτω. Γίνεται λόγος για τη δομή και τις ιδιότητες κάθε δομής εκτός των CQDs, οι οποίες αναλύονται ξεχωριστά και εκτενέστερα παρακάτω.

- **Άμορφος άνθρακας:** Ο άμορφος άνθρακας ανήκει στις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα χωρίς να έχει κρυσταλλική δομή. Βρίσκεται ως μια (πιθανώς συγκολλημένη) σκόνη, και αποτελεί κύριο συστατικό ουσιών όπως το ξυλοκάρβουνο, η αιθάλη και ο ενεργός άνθρακας. Όπως δηλώνει και το όνομα της μορφής αυτής, πρόκειται για άτομα άνθρακα σε άμορφη κατάσταση (δεν υπάρχουν σε κάποιο σύστημα κρυστάλλωσης) συνδεδεμένα μεταξύ τους με π χαλαρούς δεσμούς (dangling bonds). Τα άτομα του άνθρακα σε αυτή την αλλοτροπική μορφή παρουσιάζουν υβριδισμό sp^2 και sp^3 . Η ποσοστιαία αναλογία ύπαρξης των δεσμών λόγω υβριδισμού sp^2 και sp^3 (προσδιορισμός με φασματοσκοπία RAMAN) καθορίζει και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του άμορφου άνθρακα ⁴.
- **Διαμάντι:** Το διαμάντι, σε αντίθεση με τον άμορφο άνθρακα, ανήκει στις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα που έχουν κρυσταλλική δομή. Το διαμάντι



δημιουργείται σε μεγάλα βάθη μέσα στη γη και κάτω από συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων, και εμφανίζει μια αξιοσημείωτη θερμική αγωγιμότητα. Πέρα από τη λάμψη του ένα αρκετά ενδιαφέρον στοιχείο που παρουσιάζει είναι ότι έχει την ίδια κυβική κρυσταλλική δομή που έχει το πυρίτιο και το γερμάνιο, αλλά επειδή η ισχύς των δεσμών C-C είναι πολύ ισχυρότερη, το διαμάντι καθίσταται το σκληρότερο γνωστό υλικό (10 στη κλίμακα Mohs). Το διαμάντι αποτελεί το πιο σκληρό ορυκτό που βρίσκεται στη φύση (γι' αυτό το λόγο κιάλας χρησιμοποιείται και σε βιομηχανικές εφαρμογές). Η σκληρότητα όμως του διαμαντιού διαφέρει και σε αυτό παίζουν ρόλο τόσο οι προσμίξεις όσο και η διάταξη των κρυστάλλων του. Πρόκειται για ένα υλικό πυκνότητας $3,5-3,53 \text{ g/cm}^3$, πλήρως κρυσταλλικό το οποίο κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Δομικά αποτελείται από άτομα άνθρακα τα οποία παρουσιάζουν sp^3 υβριδισμό, κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται με 4 γειτονικά, σχηματίζοντας τετράεδρα και διαμορφώνοντας την μοναδιαία κυψελίδα του κυβικού συστήματος ⁵.

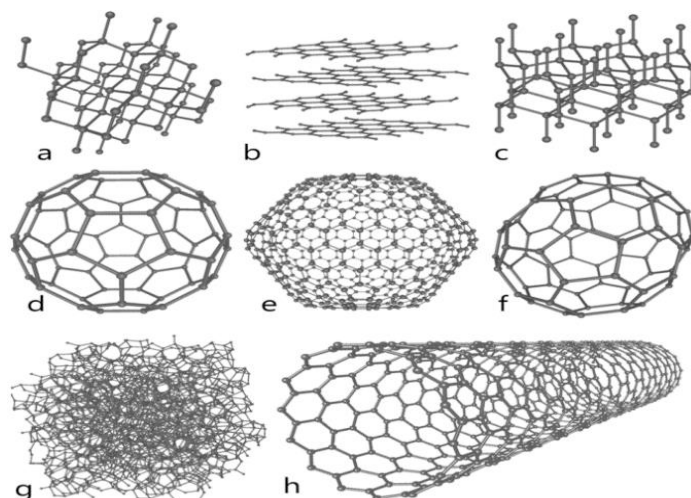
- **Γραφίτης:** Ο γραφίτης είναι μια ορυκτή πολυμορφική μορφή άνθρακα. Τα άτομα άνθρακα σχηματίζουν επίπεδα φύλλα, με δεσμούς πολύ ισχυρούς μεταξύ των ατόμων του ίδιου φύλλου, όμως οι δεσμοί μεταξύ των φύλλων είναι σχετικά ασθενείς. Έτσι ο γραφίτης είναι μαλακός και μετατρέπεται πολύ εύκολα σε νιφάδες και υπό υψηλή πίεση μετατρέπεται σε διαμάντι. Ο γραφίτης είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και αδιαφανής. Είναι εύκαμπτο αλλά μη ελαστικό υλικό, έχει υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, και είναι ιδιαίτερα πυρίμαχο και χημικά αδρανές. Κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα (hexagonal close packed, HCP) και τα άτομα άνθρακα παρουσιάζουν sp^2 υβριδισμό, με το κάθε ένα να συνδέεται με 3 γειτονικά. Έτσι, σχηματίζονται τα φύλλα/επίπεδα γραφίτη στη κύρια μάζα του υλικού ⁶.



Εικόνα 1: Το διαμάντι (αριστερά) και ο γραφίτης (δεξιά). Στο κάτω μέρος της εικόνας βρίσκονται οι αντίστοιχες κρυσταλλικές δομές. ⁷



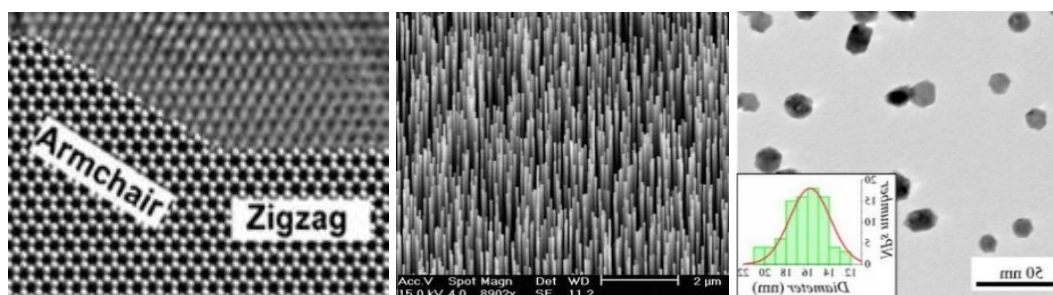
- **Γραφένιο:** Γραφένιο αποκαλούμε την αλλοτροπική μορφή άνθρακα που αποτελείται από ένα και μόνο φύλλο γραφίτη. Ανήκει στην κατηγορία 2D νάνο-υλικών, γιατί θεωρητικά έχει μηδενικό πάχος (όσο το μέγεθος ενός ατόμου άνθρακα) και πλάτος που περιορίζεται μόνο από τις τεχνολογίες παρασκευής του υλικού. Το υλικό αυτό επιδεικνύει εξαιρετικές ηλεκτρικές, θερμικές και φυσικές ιδιότητες. Η μορφή του είναι ένα επίπεδο από άτομα άνθρακα με υβριδισμό sp^2 , με πυκνή χωροθέτηση ώστε να δημιουργούν ένα εξαγωνικό πλέγμα. Ο δεσμός άνθρακα-άνθρακα στο γραφένιο έχει μήκος $\sim 0.142\text{nm}$. Το γραφένιο είναι ένα ημι-μέταλλο ή ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος, επιτρέποντάς του να παρουσιάζει υψηλή ηλεκτρονιακή κινητικότητα σε θερμοκρασία δωματίου ⁸.
- **Νάνοσωλήνες άνθρακα (CNTs):** Οι νάνο-σωλήνες άνθρακα είναι κυλινδρικές δομές άνθρακα στις οποίες εμφανίζονται εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες και είναι πολύ καλοί αγωγοί της θερμότητας. Η διάμετρος ενός νάνο-σωλήνα άνθρακα ανέρχεται σε μερικά nm, ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει τα μερικά cm. Τα άκρα του νάνο-σωλήνα μπορεί να είναι και τα δύο ανοιχτά, η το ένα ανοιχτό και το άλλο κλειστό, ή και τα δύο κλειστά. Εκτός από τους οργανικούς νάνο-σωλήνες άνθρακα, έχουν συντεθεί και ανόργανοι νάνο-σωλήνες. Οι νάνο-σωλήνες κατατάσσονται σε δύο κύριες κατηγορίες: Σε αυτούς μονού τοιχώματος (Single Wall Nanotubes - SWNT) και στους νάνο-σωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (Multi Wall Nanotubes - MWNT) ⁹.
- **Φουλερένια (Fullerenes):** Τα φουλερένια είναι ανθρακικές δομές οι οποίες έχουν σφαιρικό σχήμα. Ανακαλύφθηκαν το 1985 από τον Χάρολντ Κρότο και τους συνεργάτες του, ανακάλυψη που τους έδωσε το Νόμπελ Χημείας το 1996. Είναι αρκετά σταθερά μόρια και η επιφάνειά τους αποτελείται από πενταμελείς, εξαμελείς ή και από επταμελείς δακτυλίους. Το πιο γνωστό φουλερένιο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα και είναι γνωστό ως «μπακμινστερ φουλερένιο», όνομα που πήραν από τον Ρίτσαρντ Μπακμινστερ Φούλερ, ο οποίος κοινοποίησε τις γεωδαισιακές δομές που θυμίζουν τις δομές των φουλερενίων ¹⁰. Πρόκειται για ακόμη ένα αλλότροπο του άνθρακα που αποτελείται από άτομα άνθρακα σε σφαιρική διεύθυνση ενωμένα με απλούς και διπλούς δεσμούς.



Εικόνα 2: Συγκεντρωτικά οι αλλότροπες μορφές άνθρακα a) Διαμάντι, b) γραφίτης, c) Lonsdaleite, d,e,f) δομές φουλερενίων, g) άμορφος άνθρακας, h) νάνο-σωλήνες άνθρακα ⁷.

1.2 Εισαγωγή στα νανοϋλικά.

Νανοϋλικά χαρακτηρίζονται τα υλικά των οποίων τουλάχιστον μία διάστασή τους κυμαίνεται από 1 μέχρι 100nm (ISO/TS 8004) ¹¹. Από αυτά προκύπτουν οι τρεις γενικές κατηγορίες νανοϋλικών: νάνο-καλώδια (1D), νάνοϋμένια (2D) και νάνο-σωματίδια (0D), στις κατηγορίες αυτές εντάσσονται όλες οι παραγόμενες νάνο-δομές απλές ή σύνθετες, όπως και αυτές του άνθρακα.



Εικόνα 3.: Από αριστερά προς δεξιά: 2D (γραφένιο)¹², 1D (ZnO nano wire)¹³, 0D (Hf nano particles)

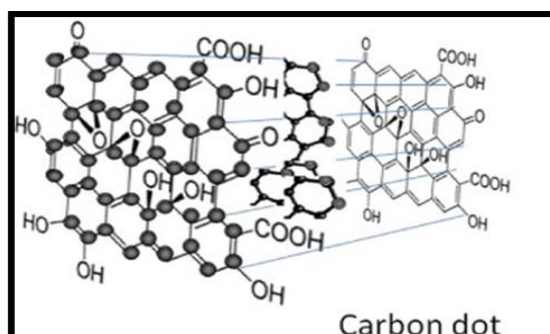
¹⁴

- **Νάνο-καλώδιο (Quantum wire):** Πρόκειται για ένα είδος χωρικής διαμόρφωσης νανοϋλικών, κατά την οποία οι οπές (h) και τα ηλεκτρόνια (e) είναι περιορισμένα σε 2 διαστάσεις, έχοντας ελευθερία κίνησης μόνο σε 1 διάσταση. Έτσι, αυτή η κατηγορία υλικών αποκαλείται 1D.



- **Νανοϋμένια (Quantum well):** Σε αυτή τη περίπτωση, οι φορείς h και e , είναι περιορισμένα μόνο σε 1 διάσταση και έτσι είναι ελεύθερα να κινούνται σε 2. Σε αυτά τα υλικά αναφερόμαστε ως 2D.
- **Νανο-τελείες (Quantum dot):** Οι κβαντικές τελείες είναι δομές στις οποίες οι φορείς του φορτίου (h και e), είναι περιορισμένοι και κατά τις 3 διαστάσεις, μην έχοντας καμία ελεύθερη για να κινηθούν. Έτσι, η δομή αυτή αποκαλείται 0D και η διάμετρος της κυμαίνεται μεταξύ 1 και 100nm.

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας των νανοϋλικών επήλθε μετά την εδραίωση της ανεπτυγμένης τεχνικής μικροσκοπίας TEM (1931)¹⁵, μιας και είναι η μοναδική με διακριτική ικανότητα που περιλαμβάνει τις διαστάσεις των υλικών αυτών. Με τη βοήθεια παρατήρησης της τεχνικής TEM, κατέστη δυνατή η μελέτη και η παραγωγή νανοϋλικών με τις επιθυμητές ιδιότητες και μορφή, μέσω επιλεγμένων φυσικοχημικών αντιδράσεων. Παρά την διαδεδομένη χρήση και εφαρμογή τους σήμερα, τα νανοϋλικά (και κυρίως τα νανοσωματίδια) υπήρχαν πολύ πριν παρατηρηθούν από τον άνθρωπο, καθώς αποτελούσαν προϊόντα ή/και παραπροϊόντα συνηθισμένων φυσικοχημικών δράσεων¹⁶.



Εικόνα 4: Η τυπική διαμόρφωση μιας CQDs με κρυσταλλική μήτρα, σε μοριακό επίπεδο¹⁷.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΟΙ ΚΒΑΝΤΙΚΕΣ ΤΕΛΕΙΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (CQDs).

Από το σύνολο των νανοϋλικών ξεχωρίζουν αυτά με βάση τον άνθρακα, λόγω της πολυμορφικότητας, των ιδιοτήτων και της βιοσυμβατότητας που παρουσιάζουν οι δομές αυτές. Το στοιχείο του άνθρακα λόγω της ατομικής του δομής διαμορφώνει τα μοναδικά υβριδικά τροχιακά του (sp , sp^2 , sp^3) που του επιτρέπουν να συμμετέχει σε πλήθος χημικών ενώσεων και να διαθέτει μοναδική πολυμορφικότητα και πλήθος αλλότροπων μορφών¹⁸. Οι μορφές αυτές εκτείνονται από τις περισσότερο γνωστές (π.χ. διαμάντι, γραφίτης), έως τις πλέον σύγχρονες, τα νανοϋλικά άνθρακα (CQDs, CNTs, GO). Χωρίς να παραβλέπουμε το σύνολο ιδιοτήτων που παρουσιάζουν ανεξαιρέτως όλα τα νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα, αξίζει να τονίσουμε τις πολύ ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες των CQDs, τις οποίες ιδιότητες αξιοποιούμε άλλωστε και σε αυτή την εργασία. Σχηματικά, οι CQDs παρουσιάζουν οπτικές ιδιότητες που διαφοροποιούνται ανάλογα με τη σύσταση αλλά και το μέγεθός τους, ιδιότητα μοναδική στα νανοϋλικά και γνωστή ως Quantum Confinement Effect. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα αρκετών νανοϋλικών, και σύμφωνα με τους Zhu et.al¹⁹, Liu et.al²⁰ αλλά και Bhattacharya et.al²¹ πιθανόν να διατρέχει και τις CQDs. Η συμπεριφορά των CQDs και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες, παρά το ότι διαφοροποιούνται αναλογικά ως προς τους ρυθμιστικούς παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω, πηγάζουν ουσιαστικά από την νέα διαμόρφωση των ηλεκτρονιακών τροχιακών και τη δημιουργία τελικά των επιφανειακών καταστάσεων (surface states)²² των CQDs. Τις ιδιότητες αυτές οφείλουμε να μελετήσουμε ώστε να κατανοήσουμε τη φύση και το μηχανισμό τους, ώστε να γίνει εφικτός ο έλεγχος και η αξιοποίησή τους. Ωστόσο, ακόμα και από μια περισσότερο τεχνική προσέγγιση, χωρίς να είναι απολύτως γνωστή η ηλεκτρονική διαμόρφωση και αλληλεπίδραση, οι CQDs χρησιμοποιούνται ευρέως και ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια τείνουν να ενταχθούν όλο και περισσότερο στην τεχνολογία των φωτοβολταϊκών κελιών, με στόχο την ενίσχυση της απόδοσής τους. Ακόμα, εκτός από το μέγεθος και τη σύσταση των CQDs, σημαντική παράμετρο αποτελεί και η ποσότητά τους εντός του κελιού, στην τελική διαμόρφωση της απόδοσης και της σταθερότητάς του. Δηλαδή, η ηλεκτρονική διαμόρφωση τους που διευκολύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων και η οπτική τους συμπεριφορά (φθορισμός από UV σε ορατό) συνεισφέρει στη βελτίωση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών. Γενικά η χρήση νέων φωτοβολταϊκών συστημάτων λόγω της ενισχυτικής δράσης των CQDs παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα: ευνοϊκός λόγος απόδοσης ισχύος προς βάρος συστήματος, υψηλή απόδοση, οικονομία μάζας και επιφάνειας, δυνατότητα χρήσης μικρότερων δομών, πολυλειτουργικότητα, υψηλή ηλεκτρική απόδοση για χαμηλό κόστος παραγωγής, μπορούν να χρησιμοποιηθούν πλήρως σε ένα κτήριο (πχ. παράθυρα) και όχι μόνο στην οροφή του.



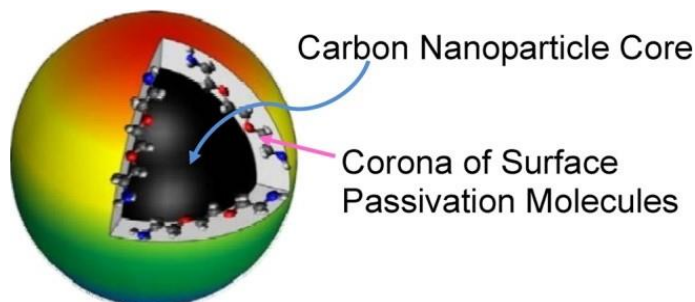
2.1 Εισαγωγή στις CQDs.

Ένας από τους τομείς που έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον των σύγχρονων ερευνητών είναι αυτός των νανοδομών και των νανοϋλικών. Οι δομές οι οποίες έχουν μία ή περισσότερες χωρικές διαστάσεις τους στην κλίμακα των νάνο-μέτρων μπορούν να οριστούν ως νανοδομές (από 1 έως 100nm). Ορισμένα παραδείγματα νανοδομών σε ημιαγωγία υλικά είναι οι κβαντικές τελείες (quantum dots), τα κβαντικά νήματα (quantum wires) και τα κβαντικά πηγάδια (quantum wells, 2D nano materials).

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα (CQDs), βρίσκονται σε κolloειδή διασπορά εντός του μέσου διασποράς που έχουμε επιλέξει, προκυμμένον να μη διασκορπίζονται, να είναι πιο εύχρηστες καθώς επίσης και λόγω της υψηλής χημικής τους σταθερότητας σε αυτή τη μορφή. Ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής τους, αποκτούν διαφορετικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά. Λόγω του μικρού μεγέθους τους οι κβαντικές τελείες παρουσιάζουν μοναδικές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες διαφέρουν με αυτές του αντίστοιχου υλικού στην μακροκατάσταση^{23, 24}.

Το μέγεθος των CQDs (τάξης νάνο-μέτρων) αλλά και η διττή φύση του ηλεκτρονίου ωθούν τις CQDs στη διαμόρφωση αρκετά διακριτών μοριακών τροχιακών και τελικά την ανάπτυξη των ξεχωριστών οπτικών τους ιδιοτήτων. Από τις ιδιότητες αυτές ξεχωρίζει ο φθορισμός, τον οποίο και αξιοποιούμε στα φωτοβολταϊκά, σε διάφορα μήκη κύματος του ορατού, σε συνάρτηση πάντα με το μέγεθος και τη σύστασή τους²⁵. Οι κβαντικές τελείες περιορίζουν τα ηλεκτρόνια, τις οπές ή τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών (εξιτόνια) σε διαστάσεις μηδενικές, σε μια περιοχή εξαρτώμενη από το μήκος κύματος de Broglie των ηλεκτρονίων. Ο εντοπισμός των φορέων και των διεγερμένων καταστάσεων, περιορίζει τις αλληλεπιδράσεις τους με το περιβάλλον υλικό και επιτρέπει τον έλεγχο τους με τεχνικές διαμόρφωσης της δομής²⁶.

Έτσι, η διακριτή φύση φορέων και διεγερμένων καταστάσεων στις κβαντικές τελείες, κάνει δυνατή την ενσωμάτωσή τους σε εξαιρετικά μικρές διατάξεις καθώς το φαινόμενο της επιφανειακής επανασύνδεσης μειώνεται σημαντικά. Άρα, συνοψίζοντας τα γενικά, αξίζει να επαναλάβουμε ότι οι κβαντικές τελείες φαίνονται να είναι πολλά υποσχόμενα νανοϋλικά για διάφορες εφαρμογές²⁷.



Εικόνα 5: Η δομή μιας τυπικής CQD. Στην επιφάνειά της μπορούν να βρίσκονται ενεργές ομάδες ή αντίστοιχα παθητικοποιημένα μόρια.²⁸

2.2 Η δομή της κβαντικής τελείας άνθρακα (CQD).

Η δομή της CQD περιλαμβάνει μία μήτρα (πυρήνα) που παρουσιάζει sp^3 υβριδισμό με επιφανειακές δραστικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, άνθρακα, άζωτο και θείο και έναν ανθρακικό κυρίως πυρήνα με τις αντίστοιχες εσωτερικές καταστάσεις. Στην Εικόνα 5 μπορούμε να δούμε μια χαρακτηριστική αναπαράσταση μιας τυπικής CQD, όπου στην επιφάνεια βρίσκονται συνδεδεμένες κυρίως οπτικά ενεργές ομάδες. Ο σχηματισμός της δομής αυτής είναι μια διαδικασία πυρηνοποίησης των αντιδρώντων μορίων προς το σχηματισμό και την συνεχή ανάπτυξη του πυρήνα και τον σχηματισμό περιβλήματος (μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος) από ενεργές ομάδες. Κατά κύριο λόγο οι οπτικές ιδιότητες (απορρόφηση και εκπομπή) των CQDs διαμορφώνουν το μηχανισμό τους και εκδηλώνονται λόγω των επιφανειακών ηλεκτρονιακών καταστάσεων (surface states) που δημιουργούνται εξωτερικά της CQDs, λόγω των επιφανειακών, οπτικά δραστικών ομάδων (αμινο-, θειούχες, καρβόξυλ-ομάδες και ακόρεστοι δεσμοί άνθρακα), οι οποίες συμβάλλουν και στη διαμόρφωση της τάσης σχηματισμού δεσμών υδρογόνου από τη δομή. Παρόλα αυτά, στην διαμόρφωση της τελικής οπτικής συμπεριφοράς της δομής, συνεισφέρουν και οι αντίστοιχες επιφανειακές καταστάσεις (surface electronic states) που διαμορφώνονται λόγω της ύπαρξης και σύστασης του πυρήνα. Οι καταστάσεις αυτές, προερχόμενες από την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση που προάγει ο πυρήνας, επιδρούν τόσο στη διαμόρφωση των οπτικών ιδιοτήτων όσο και στη διαμόρφωση της νέας ενεργειακής κατάστασης των επιπέδων αποδοχής ηλεκτρονίων²⁹.

2.2.1 Το περίβλημα (Η Εξωτερική επιφάνεια) της CQD.

Η χημεία της επιφανείας της CQD εξαντλείται στη χημική δομή του περιβλήματος που δημιουργείται. Όσο αναφορά τη χημική δομή του περιβλήματος (επιφάνειας, shell), υπάρχουν αρκετές συνδεδεμένες ή τροποποιημένες ενεργές οπτικά ομάδες, όπως οξυγονούχες ομάδες ή αμινομάδες, ή και πολυμερικές αλυσίδες προερχόμενες από τα αντιδρώντα μόρια και από παράλληλες αντιδράσεις δημιουργίας της CQD. Η τελική χημική σύσταση βέβαια εξαρτάται από τα πρόδρομα υλικά και αντιδρώντα αλλά στη πλειοψηφία των περιπτώσεων των οπτικά ενεργών και νοθευμένων CQDs έχουμε



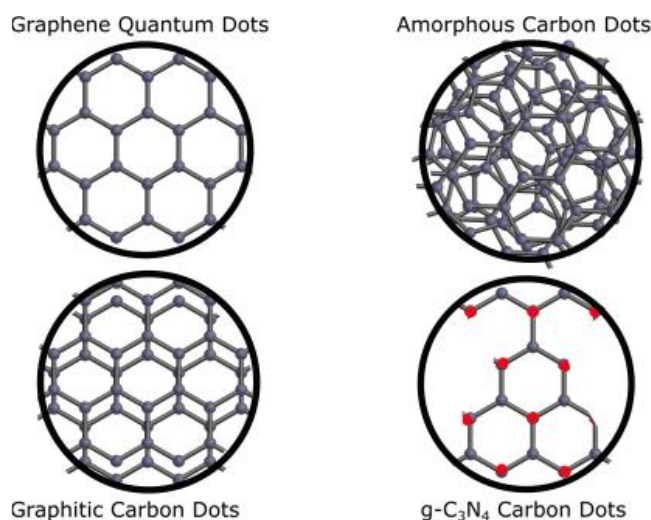
συνήθως άτομα άνθρακα δεσμευμένα με τα χαρακτηριστικά στοιχεία νόθευσης (π.χ. N και S) και αφθονία ύπαρξης των οπτικά ενεργών δεσμών C=C και C=O ³⁰. Αναφορικά με τη λειτουργικότητα που προσδίδει η σύσταση της επιφάνειας, η χημική της σύσταση ελέγχει τη σταθερότητα της CQD στα υδατικά διαλύματα. Το επιφανειακό δυναμικό ζ, μπορεί να αποδώσει την ένταση της ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των CQDs. Ειδικότερα, η ηλεκτροστατική άπωση μειώνεται όταν η τιμή του δυναμικού ζ μικραίνει, γεγονός που υποδεικνύει λιγότερη ευστάθεια των υδατικών διαλυμάτων CQDs και τάση προς καθίζηση. Επιπρόσθετα, η σύσταση (των δραστικών ομάδων) του περιβλήματος είναι καθοριστικής σημασίας για την αξιοποίηση ή και την τροποποίηση των ιδιοτήτων του νανοϋλικού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ποιοτική και ποσοτική εξάρτηση του φθορισμού που επιδεικνύουν οι QDs από το pH του διαλύματος που βρίσκονται σε διασπορά, αλλά και η μεταβολή που μπορεί να υποστούν τα επιφανειακά τροχιακά ³¹. Η δομή της επιφάνειας εξαρτάται κυρίως από τη σύσταση του αντιδρώντος διαλύματος και τελικά την ανάπτυξη των δραστικών ομάδων και των επιφανειακών τροχιακών (surface states). Ο μηχανισμός εκπομπής εξαρτάται κατά κύριο λόγο και ερμηνεύεται με βάση τις ηλεκτρονιακές μεταβάσεις κυρίως στις επιφανειακές καταστάσεις (λόγω της κανονικής αλλά και της ατελούς δομής τους), σε συνέργεια με άλλα κβαντικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στη περιοχή του σωματιδίου αλλά και αυτές που δημιουργεί ο πυρήνας. Έτσι, και οι 2 ‘πλευρές’ της CQD είναι κρίσιμες για τον έλεγχο της εκπομπής, ιδιαίτερα αφού το ενεργειακό χάσμα (band gap, E_g) των επιφανειακών καταστάσεων υπολογίζεται στα 4,5eV και είναι μικρότερο από αυτό του πυρήνα στα 5eV ³². Η συνέργεια των 2 αυτών περιοχών/φάσεων στην τελική διαμόρφωση των τροχιακών και της αλληλεπίδρασής τους με την ακτινοβολία, συνοψίζεται στην Εικόνα 7, όπου μπορούμε να διακρίνουμε τη διαμόρφωση και την αλληλεπίδραση των επιμέρους τροχιακών ²⁴.

2.2.2 Ο πυρήνας (μήτρα) της CQD.

Έως τώρα επικρατούν 2 θεωρίες αναφορικά με τη σύσταση και τη μορφή του πυρήνα των CQDs. Έτσι, ο πυρήνας, σύμφωνα με τις προσεγγίσεις αυτές, εμφανίζεται είτε με γραφική κρυσταλλική δομή ή εντελώς άμορφος. Η διαφοροποίηση των καταστάσεων αυτών βασίζεται στο διαφορετικό βαθμό παρουσίας ατόμων άνθρακα στον πυρήνα. Μεταξύ των καταστάσεων αυτών, η περίπτωση της γραφικής κρυσταλλικής δομής εμφανίζεται περισσότερο ³³ με πυρήνες διαμέτρου 2-3nm. Ακόμη, ο πυρήνας μπορεί να έχει και διττή μορφή με άτομα άνθρακα να κρυσταλλώνονται με υβριδισμό sp^2 και άτομα άνθρακα με υβριδισμό sp^3 και σε μεγαλύτερη ποσότητα να προάγουν την άμορφη κατάσταση. Γενικότερα, έχει καταγραφεί πως κατά την bottom-up σύνθεση CQDs, η θέρμανση από 300°C και πάνω οδηγεί στη δημιουργία του κρυσταλλικού πυρήνα ³⁴, ενώ χαμηλότερες θερμοκρασίες επιδρούν ενισχυτικά στη δημιουργία της άμορφης φάσης. Τέλος, τα αντιδρώντα είναι δυνατόν να επηρεάσουν την τελική κατάσταση του πυρήνα, αν περιέχουν στο μόριό τους άτομα άνθρακα με υβριδισμό sp^2 ή/και sp . Η κρυσταλλική ή η άμορφη δομή του

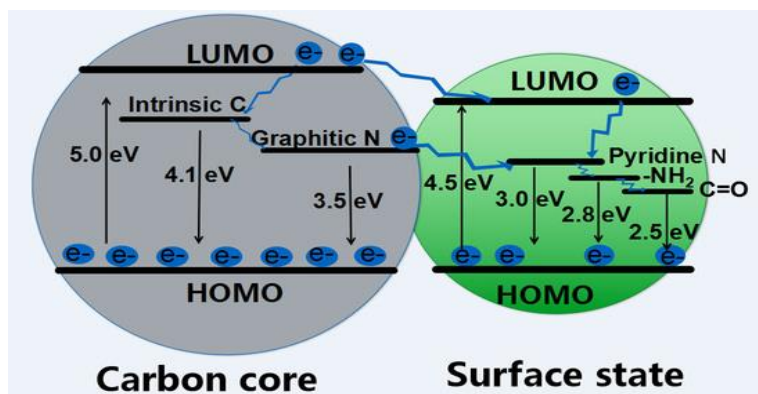


πυρήνα είναι δυνατό να προσδιορισθεί και να παρατηρηθεί κυρίως μέσω της τεχνικής XRD, για να προσδιοριστεί άμεσα η κρυσταλλική του κατάσταση, αλλά και μέσω της φασματοσκοπίας σκέδασης RAMAN ώστε να γίνει ποσοτικός προσδιορισμός της αναλογίας δεσμών sp^2/sp^3 και να γίνει εμμέσως αντιληπτή η δομή του πυρήνα.



Εικόνα 6: Συγκεντρωτικά οι επικρατέστερες θεωρήσεις κρυσταλλικής και άμορφης δομής του πυρήνα των CQDs.³⁵

Πλέον έχει παρατηρηθεί πως κατά την παραγωγή CQDs νοθευμένων με N (N-CQDs) ο πυρήνας δεν παρουσιάζει εξ ολοκλήρου ανθρακική και γραφιτική σύσταση²⁰. Αντίθετα, ο πυρήνας περιέχει άζωτο (N) ενταγμένο στο ανθρακικό πλέγμα. Το αποτέλεσμα είναι ο πυρήνας να διαφέρει τόσο ως προς τη σύστασή του αλλά και ως προς την ηλεκτρονιακή συμπεριφορά του, αφού η νέα του δομή συνηγορεί στην εντονότερη έλξη των ηλεκτρονίων προς αυτόν, αλλάζοντας τη διαμόρφωση των τροχιακών και διαφοροποιώντας τις ιδιότητες του σωματιδίου. Αν και είναι εμφανές πως καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη και διαμόρφωση των οπτικών ιδιοτήτων του σωματιδίου διαδραματίζουν οι επιφανειακές δραστικές ομάδες, ο πυρήνας είναι στενά συνδεδεμένος με την ανάπτυξη και τη φύση των ιδιοτήτων αυτών. Συγκεκριμένα, σε ένα τυπικό φάσμα απορρόφησης UV/Vis νοθευμένων N-CQDs, οι 2 χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης είναι αυτές στα περίπου 250nm και 350nm, οι οποίες αποδίδονται στις ηλεκτρονιακές μεταβάσεις μεταξύ των τροχιακών $\pi-\pi^*$ και των μη-δεσμικών ηλεκτρονίων στα επίπεδα $n-\pi^*$, μεταβάσεις που αντιστοιχούν στις διαμορφώσεις τροχιακών λόγω των δεσμών C=C και C=O που υπάρχουν και στον πυρήνα του σωματιδίου^{30, 36}. Έτσι, παρά το ότι οι επικρατέστερες προσεγγίσεις του μηχανισμού φθορισμού εμπλέκουν την θεωρία των επιφανειακών καταστάσεων (surface states) και τη διαμόρφωση του περιβλήματος επιφανειακών δραστικών ομάδων, δεν μπορούμε να αγνοήσουμε τη συμβολή του πυρήνα στη διαμόρφωση της ιδιότητας αυτής και ειδικότερα στη περιοχή μικρών μηκών κύματος ακτινοβολίας³².



Εικόνα 7: Η ενεργειακή διαμόρφωση και αλληλεπίδραση των επιμέρους τροχιακών μιας CQD, όπως προκύπτει από τη σύσταση του πυρήνα και του περιβλήματος.³⁰

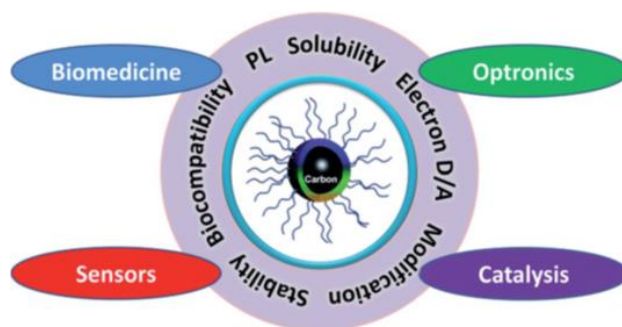
2.3 Οι κυριότερες οπτικές ιδιότητες των CQDs.

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα αποτελούν μία καινούργια κατηγορία νανοϋλικών και έχουν προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία. Μία από τις πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες που παρουσιάζουν οι κβαντικές τελείες είναι η εκπομπή φθορισμού. Παρόλο που ο μηχανισμός στον οποίο οφείλεται η εκπομπή αυτή δεν είναι ξεκάθαρος και απαιτείται περαιτέρω έρευνα, οι επιστήμονες έχουν καταλήξει σε 2 επικρατέστερους μηχανισμούς. Ο πρώτος ισχυρισμός είναι ότι η εκπομπή φθορισμού οφείλεται στις μεταβάσεις του ενεργειακού χάσματος που προκαλείται από τα συζευγμένα p-τροχιακά και ο δεύτερος ισχυρισμός ότι οφείλεται σε επιφανειακές ατέλειες των κβαντικών τελειών άνθρακα. Οι οπτικές ιδιότητες των CQDs και κυρίως των νοθευμένων CQDs, αποτελούν, μία από τις σημαντικότερες και περισσότερες ελκυστικές ιδιότητες των δομών αυτών. Τα σωματίδια αυτά παρουσιάζουν απορρόφηση στο φάσμα του υπεριώδους και ορατού, αλλά εκπέμπουν σε σημαντικό βαθμό ακτινοβολία όταν διεγερθούν κατάλληλα. Ανάλογα με το είδος της πηγής διέγερσης και τα χαρακτηριστικά της ακτινοβολίας που εκπέμπουν, μπορούμε να συνοψίσουμε τις κυριότερες περιπτώσεις εκπομπής ακτινοβολίας (φωταύγειας) στα παρακάτω³⁷:

- **Φθορισμός:** Όταν το σωματίδιο βάλλεται από ακτινοβολία με μήκη κύματος εντός υπεριώδους και ορατού, παρουσιάζει εκπομπή ορατής ακτινοβολίας λόγω της διέγερσης σε μοριακά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας και της ακτινοβόλου αποδιέγερσης των ηλεκτρονίων του. Το σωματίδιο εκπέμπει στο μέγιστο βαθμό όταν διεγερθεί σε συγκεκριμένο μήκος κύματος λ_{ex} . Την ιδιότητα του φθορισμού, μπορούμε να την αξιοποιήσουμε στην ανάπτυξη και βελτίωση της τεχνολογίας φωτοβολταϊκών. Έτσι, όπως και στην παρούσα εργασία, εκμεταλλευόμαστε την μετατροπή, σε ένα βαθμό, της μη αξιοποιήσιμης αρχικά από το φωτοβολταϊκό κελί, προσπίπτουσας UV ακτινοβολίας με τη μετατροπή της από τις CQDs σε ορατή.



- **Φωσφορισμός:** Τα σωματίδια αυτά έχει παρατηρηθεί ότι παρουσιάζουν και αυτήν την ιδιότητα. Ο μηχανισμός του φωσφορισμού ομοιάζει με αυτόν του φθορισμού. Η διαφορά έγκειται στο ότι κατά τον φωσφορισμό τα ηλεκτρόνια διεγείρονται προς υψηλότερης ενέργειας μοριακά τροχιακά από την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, αλλά η ακτινοβόλος αποδιέγερσή τους έχει αρκετά μεγάλο χρόνο ζωής (≥ 10 seconds). Η μεγαλύτερη διάρκεια του φαινομένου οφείλεται στη σταδιακή αποδιέγερση των e , διερχόμενα από ενδιάμεσα ενεργειακά επίπεδα, γιατί μεταπίπτουν στην τριπλή κατάσταση μέσω διασυστηματικής διασταύρωσης πριν καταλήξουν στην θεμελιώδη κατάσταση.
- **Χημοφωταύγεια:** Το φαινόμενο της χημοφωταύγειας παρατηρείται όταν τα προϊόντα μιας αντίδρασης σχηματίζονται αρχικά σε μια ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση. Η επαναφορά των e των μοριακών τροχιακών των προϊόντων στη θεμελιώδη τους κατάσταση συντελείται με την παράλληλη εκπομπή ακτινοβολίας, στο φάσμα του ορατού, προς απόρριψη της περίσσειας ενέργειας της διεγερμένης κατάστασης. Οι CQDs έχουν παρατηρηθεί να εμφανίζουν έντονα το φαινόμενο αυτό ³⁸ ιδιαίτερα όταν συναντούν ιδιαίτερα ισχυρό αναγωγικό περιβάλλον. Με κατάλληλη χημική διαμόρφωση του περιβλήματος των CQDs, η ιδιότητα αυτή μπορεί να ελεγχθεί και να εκδηλωθεί ανάλογα με τη παρουσία στοχευμένων και συγκεκριμένων μορίων. Η ιδιότητα τους αυτή καθιστά τις CQD κατάλληλες για εύκολη ανίχνευση ουσιών (sensing), οι οποίες αλληλοεπιδρούν με αυτό το χημικό φαινόμενο με τις CQDs.
- **Ηλεκτροφωταύγεια:** Το φαινόμενο αυτό εκδηλώνεται κατά την επανασύνδεση h και e σε ένα υλικό, συνήθως ημιαγωγίμο (CQDs). Ο διαχωρισμός των φορέων h και e προηγείται του φαινομένου. Γίνεται είτε με τη δημιουργία των ημιαγωγών p και n και την αντίστοιχη p - n επιφάνεια επαφής. Η εφαρμογή εξωτερικής τάσης επάγει την σύνδεση των φορέων h και e και την εκπομπή ακτινοβολίας (LED). Οι CQDs λόγω της ιδιαίτερης διαμόρφωσής τους μπορούν να πραγματοποιήσουν την επανασύνδεση των φορέων, υπό την επιβολή εξωτερικής τάσης, εντός της μάζας τους. Η ικανότητά τους αυτή ανοίγει και το πεδίο εφαρμογής των CQDs στη τεχνολογία LED.



Εικόνα 8: Οι σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες των CQDs και τα πεδία εφαρμογών τους. ³⁸



2.4 Οι μηχανισμοί εκπομπής (PL) των CQDs.

Είδαμε πως δεν είναι ξεκάθαρη η λειτουργία και ο μηχανισμός φωταύγειας των CQDs. Ακόμα, στην ενότητα που παρατέθηκε η δομή των σωματιδίων αυτών, έγινε αντιληπτό πως τόσο η μήτρα όσο και η επιφανειακή διαμόρφωση της CQD, με τις επιθυμητές ενεργές ομάδες, συν-διαμορφώνουν την τελική συμπεριφορά φωταύγειας του σωματιδίου. Σχηματικά, η εκπομπή προέρχεται από την ακτινοβόλο επανένωση κάθε διεγερμένου e ευρισκόμενου στη ζώνη αγωγιμότητας των επιφανειακών καταστάσεων και των h που βρίσκονται στη ζώνη σθένους της μήτρας³². Βέβαια, για να μπορέσουμε να εξηγήσουμε, να ελέγξουμε και να προσεγγίσουμε το φαινόμενο αυτό ανατρέχουμε στους επιμέρους μηχανισμούς και αιτίες εκπομπής που σίγουρα λαμβάνουν μέρος και επηρεάζουν το φαινόμενο αυτό. Οι μηχανισμοί εκπομπής, εποπτικά, σχετίζονται με τη σύσταση, την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και την επίπτωση του μεγέθους των CQDs.

Έχουν προταθεί τα πλέον αναγνωρισμένα είδη μηχανισμών εκπομπής φθορισμού για τις CQDs, παρά το ότι τα ακριβή αίτια που προκαλούν το φαινόμενο παραμένουν άγνωστα. Εποπτικά, μπορούμε να πούμε πως οι μηχανισμοί φθορισμού των CQDs βασίζονται στη τελική διαμόρφωση των επιφανειακών μοριακών τροχιακών, στην επίδραση του μεγέθους (τάξης νανομέτρων) των CQDs και παράπλευρη παραγωγή φθοροφόρων μορίων κατά τις αντιδράσεις σύνθεσης των CQDs.

2.4.1 Εκπομπές φθορισμού (PL) λόγω επιφανειακών καταστάσεων (surface states).

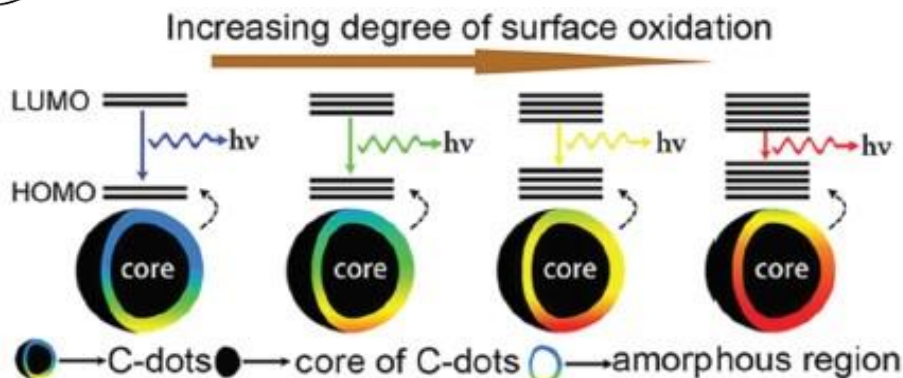
Για το πρώτο είδος μηχανισμού του φθορισμού, οι μεταβάσεις ενεργειακού χάσματος (E_g) προκύπτουν από τα συζευγμένα π-τροχιακά. Αυτά τα π-μοριακά τροχιακά είναι απομονωμένα δημιουργώντας sp^2 υβριδισμένα τροχιακά, πλούσια σε π ηλεκτρόνια, με κατανομή νησίδων στο σωματίδιο. Ο τρόπος με τον οποίο δημιουργούνται και κατανέμονται είναι τέτοιος ώστε να μην υπάρχουν συνδεδεμένα ή επικαλυπτόμενα π-τροχιακά μεταξύ των νησίδων sp^2 , διότι αν συνέβαινε το αντίθετο θα οδηγούμασταν σε εξάλειψη (μεταξύ των νησίδων) των επιθυμητών εκπομπών φθορισμού^{39, 40}. Η διαμόρφωση των επιφανειακών καταστάσεων μπορεί εν γένει να αποδοθεί στις ειδικές μοριακές διαμορφώσεις αποτελούμενες από δραστικές ομάδες με άτομα O και άτομα C προερχόμενα από εξωτερικές περιοχές της ανθρακικής δομής της μήτρας. Εξαιτίας της ποικιλομορφίας που έχουν οι επιφανειακές καταστάσεις κατά τη διαμόρφωσή τους, ορισμένες από αυτές μπορεί να επάγουν μη ακτινοβόλους επανασυνδυασμούς φορέων και να λειτουργούν δηλαδή ως «παγίδες» εξιτονίων. Παρά το ότι ο ακριβής μηχανισμός εκπομπής δεν είναι πλήρως γνωστός, μπορούμε να πούμε με μεγάλη βεβαιότητα πως η εκπομπή προέρχεται τόσο από ένα εσωτερικό ενεργειακό χάσμα, λόγω των περιορισμένων sp^2 συζευγμένων τροχιακών στον πυρήνα της CQD, και των επιφανειακών καταστάσεων¹⁹. Έτσι ο φθορισμός μπορεί να προέλθει μόνο



κατά την αποδιέγερση e στις επιφανειακές καταστάσεις ή από διέγερση e λόγω μεταφοράς ενέργειας από μια εσωτερική κατάσταση. Όμως, η τελική μορφή των μοριακών τροχιακών των επιφανειακών καταστάσεων εξαρτάται από 2 κύριους παράγοντες: τον βαθμό επιφανειακής οξείδωσης και τις επιφανειακές δραστικές ομάδες.

Βαθμός επιφανειακής οξείδωσης: Ο διαφορετικός βαθμός επιφανειακής οξείδωσης σημαίνει πρακτικά διαφορετικό ποσοστό ατόμων O, τα οποία με τους δεσμούς που δημιουργούν διαμορφώνουν διαφορετικά τα επιφανειακά μοριακά τροχιακά. Γενικότερα, η μετατόπιση του μήκους κύματος εκπομπής προς το ερυθρό σημαίνει, για CQDs σταθερού μεγέθους, μεγαλύτερη περιεκτικότητα οξυγόνου στην επιφάνειά τους. Όσο υψηλότερος είναι ο βαθμός επιφανειακής οξείδωσης, τόσο περισσότερες επιφανειακές ατέλειες έχουμε, οι οποίες μπορούν να παγιδεύσουν τα παραγόμενα εξιτόνια. Η επιφανειακή οξείδωση δηλαδή, επάγει τον σχηματισμό ατελειών που δρουν ως παγίδες εξιτονίων, προκαλώντας έτσι την εξάρτιση του φθορισμού από τη διαμόρφωση των επιφανειακών καταστάσεων. Το ενεργειακό χάσμα (E_g) μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας ατόμων O στην επιφάνεια της CQD, μειώνοντας την ενέργεια του παραγόμενου φωτονίου. Η παραγόμενη ακτινοβολία από την επανασύνδεση των παγιδευμένων αυτών εξιτονίων προκαλεί τη μετατόπιση της παραγόμενης ακτινοβολίας προς το ερυθρό^{19,41,42}.

- 1) **Επιφανειακές δραστικές ομάδες:** Οι επιφανειακές δραστικές ομάδες (molecular states) συνδέονται στενά με τον φθορισμό των CQDs, καθώς η διαφοροποίησή σημαίνει διαφορετικά επίπεδα ενέργειας στην CQD. Συνήθως ως τέτοιες, λειτουργούν χημικές ομάδες με τους χαρακτηριστικούς δεσμούς: C=O, C=C, C=N, C=S. Οι ομάδες αυτές ανήκουν στο εξωτερικό περίβλημα της CQD και ενώνονται με τον ανθρακικό πυρήνα, αλληλοεπιδρώντας με τα τροχιακά του (Εικόνα 7). Έτσι, οι ομάδες αυτές συμβάλλουν στην ανάπτυξη του φθορισμού καθορίζοντας πλέον τη σύνθετη πορεία αποδιέγερσης του e . Με αυτό το τρόπο μπορεί ακόμα και να καθοριστεί και το μήκος κύματος από το είδος των ομάδων αυτών⁴³. Συγκεκριμένα έχει δειχθεί ότι οι ομάδες με αμιδικούς δεσμούς και αυτές με άτομα O συμβάλλουν στις επιφανειακές καταστάσεις, εισάγοντας νέα επίπεδα ενέργειας (HOMO-1 και HOMO) και παράγοντας νέες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις από το HOMO-1 και HOMO στο LUMO (π^*)^{41,44}. Οι δραστικές ομάδες, κυρίως εξαιτίας της κατά κύριο λόγο μεγάλης τους περιεκτικότητας σε άτομα O, είναι από τις πιο αναγνωρισμένες επιφανειακές «παγίδες» εξιτονίων⁴⁵. Αυτός ο υπό-μηχανισμός εκπομπής μοιάζει ως προς το αποτέλεσμα και εν μέρη ως προς τη λειτουργία με αυτόν της εκπομπής λόγω ατελειών, που αναλύεται παρακάτω. Οι δραστικές ομάδες ξεχωριστά διότι μπορούν να προσδιορισθούν, να τροποποιηθούν και να κατασκευαστούν από εμάς ανάλογα με τη συνθετική πορεία που ακολουθούμε.



Εικόνα 9: Η μεταβολή του βαθμού επιφανειακής οξείδωσης και η επίπτωση στη διαμόρφωση των επιφανειακών τροχιακών.⁴¹

2.4.2 Εκπομπές φθορισμού από επιφανειακές ατέλειες.

Ο μηχανισμός αυτός προκύπτει από οποιαδήποτε επιφανειακή ατέλεια, η οποία μπορεί να έχει παραχθεί από τον υψηλό βαθμό οξείδωσης ή λόγω δημιουργίας ατελών μοριακών τροχιακών κατά τις αντιδράσεις σύνθεσης των CQDs. Γενικά οποιαδήποτε περιοχή έχει μη τέλεια sp^2 τροχιακά προκαλεί τη δημιουργία επιφανειακών παγίδων ενέργειας (εξαιτίας ακαθαρσιών, επιφανειακών ατελειών, ροφημένων μορίων). Σε αυτές τις περιπτώσεις ο φώτο-διεγερμένος φορέας (e/h) μπορεί να παγιδευτεί και η ακολουθούμενη επανασύνδεση του, οδηγεί σε ακτινοβόλο εκπομπή χαμηλότερης ενέργειας (μεγαλύτερου μήκους κύματος). Έτσι, η παρατηρούμενη φωταύγεια είναι το αποτέλεσμα συμβολής 2 πηγών: (1) της μήτρας, με τις εσωτερικές καταστάσεις και (2) της επιφάνειας του σωματιδίου, οι ιδιότητες της οποίας καθορίζονται από τις επιφανειακές δραστικές ομάδες και επιφανειακές ατέλειες. Οι περισσότερες CQDs αλλά και GQDs παρουσιάζουν αυτού του είδους τη συμπεριφορά φωταύγειας³⁴. Άτομα άνθρακα με sp^2 αλλά και sp^3 υβριδισμό καθώς και άλλες λειτουργικές επιφανειακές ατέλειες που υπάρχουν στις κβαντικές τελείες άνθρακα, συνεισφέρουν στις πολύχρωμες εκπομπές οι οποίες βρίσκονται κυρίως στην περιοχή του κυανού αλλά και του πράσινου ορατού φάσματος. Αυτές οι επιφανειακές ατέλειες συμπεριφέρονται σαν αρωματικά μόρια τα οποία ενσωματώνονται ξεχωριστά σε στερεούς ξενιστές, παρουσιάζοντας πολύχρωμες εκπομπές εξαιτίας της ύπαρξης πολλαπλών επιφανειακών ατελειών με διαφορετικές ιδιότητες διέγερσης και εκπομπής⁴⁶.

Οι Robertson και O' Reilly πρότειναν ότι οι οπτικές ιδιότητες των νανοϋλικών άνθρακα που περιέχουν τόσο τους δεσμούς sp^2 όσο και τους sp^3 , καθορίζονται από τις καταστάσεις π των sp^2 περιοχών. Έτσι, ο φθορισμός των κβαντικών τελειών οφείλεται στην επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών στα έντονα εντοπισμένα π και π^* ηλεκτρονιακά επίπεδα των sp^2 περιοχών. Αυτές οι θέσεις βρίσκονται μεταξύ του ενεργειακού χάσματος των καταστάσεων σ και σ^* της μήτρας που παρουσιάζει υβριδισμό sp^3 , που οδηγούν σε ισχυρές εκπομπές στο ορατό φάσμα. Τέτοιες

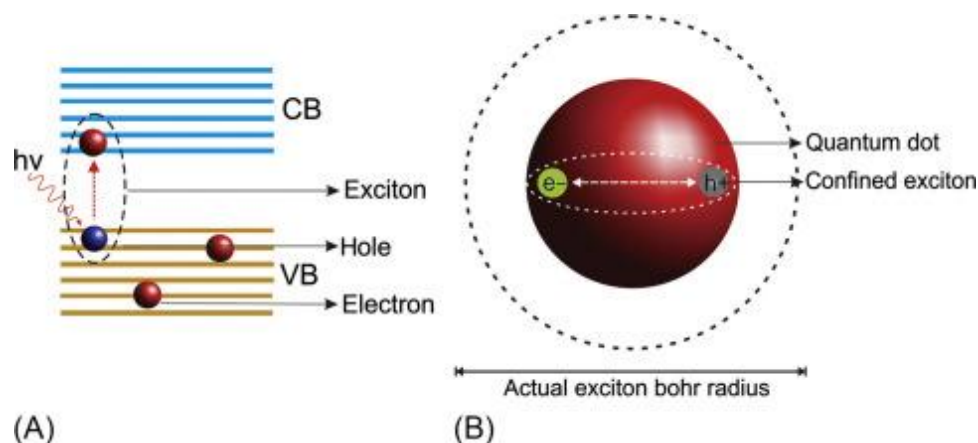


ηλεκτρονιακές μεταβάσεις επιδεικνύουν ασθενή απορρόφηση στην περιοχή κοντά σε υπεριώδες (UV-Vis), αλλά ισχυρές εκπομπές στην ορατή περιοχή^{39, 4}.

2.4.3 Φαινόμενο Κβαντικού Περιορισμού (Quantum Confinement Effect).

Το φαινόμενο αυτό αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα αρκετών νανοϋλικών, και σύμφωνα με τους Zhu et.al¹⁹, Liu et.al²⁰ αλλά και Bhattacharya et.al²¹ διατρέχει και τις CQDs. Όπως έχει είδη ειπωθεί, η φώτο-διέγερση των CQDs παράγει τουλάχιστον 1 ζεύγος h-e. Για να λάβει χώρα το φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού σε ένα υλικό, πρέπει να είναι περιορισμένο σε διαστάσεις μικρότερες από το διπλάσιο της ακτίνας Bohr του εξιτονίου⁴⁷. Η ακτίνα αυτή είναι σταθερή και χαρακτηριστική για κάθε υλικό. Η ακτίνα Bohr ορίζεται ως η μέση απόσταση μεταξύ h και e, ακτίνα εξιτονίου όταν αυτό παράγεται, εντός του κρυσταλλικού πλέγματος ή της κύριας μάζας ενός υλικού.

Η περιγραφή των κβαντισμένων καταστάσεων που υφίσταται το οποιοδήποτε σωματίδιο, λόγω της κυματικής του φύσης, εντός συγκεκριμένων ενεργειακών φραγμών περιγράφεται από το μοντέλο ενός σωματιδίου σε ένα κουτί (Particle in a Box)⁴⁸. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό η κυματική φύση του σωματιδίου το οδηγεί στη δημιουργία διακριτών καταστάσεων, στις οποίες εμφανίζει τη μέγιστη πιθανότητα να εντοπιστεί. Η επίλυση του μοντέλου με περισσότερους περιορισμούς, για ανώτερες διαστάσεις, μας περιγράφει όσο το δυνατόν καλύτερα τέτοιες συμπεριφορές.



Εικόνα 10: (A) Ο σχηματισμός εξιτονίου κατά την φώτο-διέγερση, (B) Η ακτίνα Bohr/ακτίνα εξιτονίου σε πραγματική αναλογία με την ακτίνα μιας CQD.⁴⁹

Έτσι και στη CQD, το εξιτόνιο, όντας περιορισμένο σε έναν τόσο μικρό χώρο, επιδεικνύει διακριτές τιμές στην ενέργειά του, οι οποίες εξαρτώνται από τη μάζα και τις διαστάσεις της περιοχής στην οποία είναι περιορισμένο. Οι τιμές που λαμβάνει η ενέργεια των ηλεκτρονίων (E_n) περιγράφεται από την εξίσωση (1.1), η οποία προκύπτει



από την εφαρμογή του μοντέλου Particle in a box, με παραμέτρους επίλυσης 1 διάστασης.

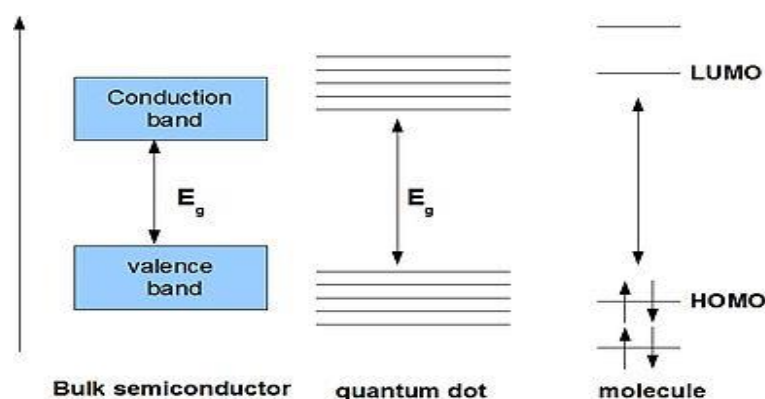
$$E_n = (n^2 h^2) / (8m_e L^2) \quad (1.1)$$

n = ο κβαντικός κυματαριθμός του σωματιδίου του μοντέλου.

L = το μήκος του χώρου περιορισμού (box) και m = μάζα e .

Τόσο το n όσο και το L , ανταποκρίνονται στη μάζα και τη διάμετρο αντίστοιχα της CQD σε αυτή την περίπτωση.

Παράλληλα, το ενεργειακό χάσμα (E_g), που είναι η ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια για τη διέγερση και μεταφορά e από τη ζώνη σθένους (VB) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB), αυξάνεται όσο το μέγεθος της CQD μειώνεται, όπως μπορούμε να δούμε και στην Εικόνα 11.



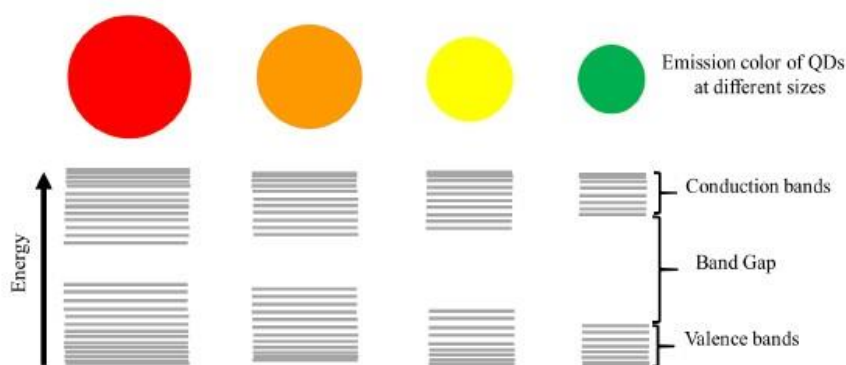
Εικόνα 11: Η διαμόρφωση των χώρων CB και VB με τη μείωση του μεγέθους της COD.⁵⁰

Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως: «Φαινόμενο Κβαντικού Περιορισμού» και αποτελεί ένα από τα πλέον χαρακτηριστικά και σημαντικά φαινόμενα που διέπουν τη συμπεριφορά των νανοοϋλικών και είναι η αιτία των διαφορετικών οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων που επιδεικνύουν καθώς μεταβάλλουμε το μέγεθός τους. Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία υπάρχουν σημαντικές ενδείξεις, αν και δεν έχει αποδειχθεί πλήρως, πως οι CQD επιδεικνύουν συμπεριφορά που διέπεται από το Φαινόμενο Κβαντικού Περιορισμού. Η άμεση συνέπεια όλων αυτών είναι η δημιουργία διακριτών ενεργειακών επιπέδων στη VB και στη CB που θυμίζουν τα διακριτά τροχιακά ενός ατόμου ή μορίου, όπως φαίνεται επίσης και από την Εικόνα 11. Λόγω αυτού του χαρακτηριστικού, αποδίδεται στις CQDs και γενικότερα σε όλες τις QDs το προσωνύμιο «τεχνητά άτομα/μόρια», μιας και η ελεγχόμενη διαμόρφωσή τους οδηγεί στη διαμόρφωση μιας τέτοιας εικόνας τροχιακών. Προφανώς, όσο το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται τόσο περισσότερο επιδεικνύουν χαρακτηριστικά κλασσικού υλικού (3D), διότι κινούμαστε εκτός εύρους ισχύος της αναγκαίας αναλογίας μεταξύ μεγέθους υλικού και ακτίνας Bohr.

Άμεσο αποτέλεσμα η εξάρτηση του φάσματος απορρόφησης και εκπομπής (οπτικές ιδιότητες) από το μέγεθος των CQDs. Κατά κανόνα, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία, έπειτα από διέγερση, μετατοπίζεται όλο και περισσότερο προς το κυανό



(μπλε) καθώς το μέγεθος των CQDs μειώνεται. Αυτό συμβαίνει διότι με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων έχουμε αύξηση της ενέργειας χάσματος E_g μεταξύ CV και BV. Έτσι, η επανένωση των φορέων e και h οδηγεί στην εκπομπή φωτονίων μεγαλύτερης ενέργειας, δηλαδή μικρότερου μήκους κύματος που σημαίνει μετατόπιση προς το κυανό⁴⁷.



Εικόνα 12: Η εξάρτηση του μήκους κύματος εκπομπής και του μεγέθους του σωματιδίου.⁴⁷

2.4.4 Φθοροφόρα μόρια.

Κατά τις αντιδράσεις σχηματισμού CQDs, σε bottom-up διεργασίες, έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός φθοροφόρων μορίων, ως παραπροϊόντα της κύριας αντίδρασης σχηματισμού. Ιδιαίτερα, κατά τις υδροθερμικές bottom-up συνθέσεις CQDs, η χρήση κιτρικού οξέος (CA) ως ένα από τα αρχικά αντιδρώντα, συμβάλει στο σχηματισμό τέτοιων μορίων που συμβάλλουν αρκετά στο τελικό αποτέλεσμα φθορισμού του μίγματος. Τα μόρια αυτά μπορούν να απομονωθούν από το σύστημα και να προσδιοριστεί η δομή τους με τις τεχνικές HPLC και NMR, αντίστοιχα. Από τα φάσματα IR προκύπτει ότι τέτοια μόρια έχουν κατά κύριο λόγο δραστικές ομάδες: -OH, -C=O, -C-N (C=N), -NH, -CH. Οι ποσότητα και η σύσταση τέτοιων μορίων εξαρτάται από το είδος των αντιδρώντων, διότι το CA κυρίως αντιδρά τόσο με άλλα μόρια CA αλλά και με μόρια των υπολοίπων αντιδρώντων. Ακόμα, ο σχηματισμός των ενώσεων αυτών εξαρτάται και τις συνθήκες της αντίδρασης, θερμοκρασία και είδος (solvothermal, microwave assisted)^{41, 44, 51, 52}. Έτσι, η εξακρίβωση και ταυτοποίηση των φθοροφόρων παραπροϊόντων γίνεται κατά περίπτωση λόγω του εύρους συνθηκών και της εκάστοτε διαφοροποίησής τους.



2.5 Νόθευση (doping) των CQDs.

Το doping χρησιμοποιείται κυρίως για να ρυθμιστεί η φωταύγεια διαφόρων υλικών. Πολλές μέθοδοι doping καθιστούν δυνατή τη βελτίωση των ιδιοτήτων των κβαντικών τελειών άνθρακα, αλλά κυρίως αυτές που χρησιμοποιούν χημικά στοιχεία όπως ο φωσφόρος (P), το θείο (S) και το άζωτο (N) λόγω των πολύ καλών οπτικών ιδιοτήτων που προσδίδουν. Η τεχνική αυτή προϋποθέτει την χρήση πρόδρομων οργανικών ή/και ανόργανων μορίων που περιέχουν τα επιθυμητά στοιχεία και την κατάλληλη χημική συμπεριφορά ώστε να δημιουργήσουμε μέσω των αντιδράσεων σύνθεσης τις νοθευμένες CQD με τα στοιχεία που επιλέξαμε. Οι κλασικές ανόθευτες CQDs αποτελούνται, όπως είδαμε, από άτομα C με υβριδισμούς sp^2 και sp^3 σε διαφορετικές αναλογίες καθώς και άτομα H, O. Η κατάσταση αυτή των CQDs δεν ευνοεί την εκδήλωση οπτικών κυρίως ιδιοτήτων λόγω της έλλειψης διαμορφωμένων από ενεργές ομάδες surface states. Έτσι είναι απαραίτητη η επεξεργασία της επιφάνειάς τους, και ο περισσότερο επιτυχής τρόπος είναι η νόθευση (doping)⁵³.

Το N-doping αποτελεί τον πιο μελετημένο τρόπο με τον οποίο μπορεί να βελτιωθεί η εκπομπή των κβαντικών τελειών άνθρακα. Έχει αποδειχτεί ότι μόνο η σύνδεση του αζώτου με τον άνθρακα μπορεί ενισχύσει σημαντικά την εκπομπή PL των κβαντικών τελειών. Οι N-CQDs παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο μικροκυμάτων από πρώτες ύλες ακετυλακετόνη και αμμωνία, με κοινό διαλύτη το νερό. Διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνοι παραμονής ήταν το μεταβλητό στοιχείο της μελέτης, με σκοπό να ερευνηθεί ο τρόπος ανάπτυξης αλλά και οι ιδιότητες που αποκτούν οι N-CQDs ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης⁵⁴. Παρ όλα αυτά είναι δυνατός και ο συνδυασμός 2 στοιχείων για το ντοπάρισμα των κβαντικών τελειών.

Οι P,N-CQDs, με ταυτόχρονη νόθευση φωσφόρου (P) και αζώτου (N), συντέθηκαν υπό ακτινοβολία μικροκυμάτων παρουσία DMF και φωσφορικού οξέος. Παρουσίασαν εξαιρετικά χαρακτηριστικά φωταύγεια αλλά και υψηλή ηλεκτροχημική δραστηριότητα με πολύ καλά αποτελέσματα στην αντίδραση αναγωγής οξυγόνου (ORR) αλλά και στην εξίσου σημαντική ηλεκτροχημική αντίδραση παραγωγής υδρογόνου (HER)^{39, 37}. Ακόμα, οι S,N-CQDs βρέθηκε πως επίσης παρουσιάζουν μια πληθώρα θετικών και βελτιωμένων χαρακτηριστικών όπως υψηλού βαθμού και σταθερή στο χρόνο φωταύγεια, υψηλή διαλυτότητα και πολύ χαμηλή τοξικότητα⁵⁵. Τέλος, για τις δομές αυτές παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης μειώνεται το μέγεθός τους και η περιεκτικότητά τους σε S,N τα οποία μπορούν να σχηματίσουν διαφορετικές διατάξεις ανάλογα με την αρχιτεκτονική και το πλήθος των ομοιοπολικών δεσμών που αναπτύσσονται⁴¹. Βλέπουμε λοιπόν πως η νόθευση των CQDs, ως τεχνική, βελτιώνει δραματικά τις επιθυμητές τους ιδιότητες αλλάζοντας μόνο τη σύσταση (είδος και ποσότητα) των αντιδρώντων. Μέσω της τεχνικής αυτής, η τελική δομή των CQDs διαφέρει τόσο ως προς τη σύσταση του πυρήνα, ο οποίος εκτός από την ανθρακική του δομή μπορεί να εμπεριέχει και σχετικές με τα στοιχεία νόθευσης ενεργές ομάδες. Κυρίως όμως η διαφοροποίηση των CQDs, που διαμορφώνει τις τελικές ιδιότητες, είναι ως προς την επιφάνειά τους, η οποία εμπεριέχει τις ενεργές ομάδες που διαμορφώνουν καθοριστικά τις επιφανειακές καταστάσεις των



CQDs⁵⁶. Φαίνεται πως στην περίπτωση των N,S-CQDs οι μετρούμενες κβαντικές αποδόσεις (Quantum Yield, QY) ήταν πολύ μεγαλύτερες συγκριτικά με την απλή νόθευση με N, με τους δεσμούς C=O στην επιφάνεια της CQD να είναι τα κύρια κέντρα εκπομπής, οι δεσμοί C=N και C-N με πολυαρωματική δομή βοηθούν σημαντικά τον φθορισμό και η συνδυασμένη νόθευση με S φαίνεται να υποβοηθά τις ιδιότητες των N-CQDs⁵⁷. Συγκεκριμένα, μη τη μέθοδο της συνόθευσης και της bottom-up σύνθεσης, από διαφορετικά πρόδρομα μόρια, N,S-CQDs με υδροθερμική ή μέθοδο μικροκυμάτων έχουν καταγραφεί αρκετά υψηλότερες κβαντικές αποδόσεις QY. Έτσι, οι περισσότερο αντιπροσωπευτικές συνθέσεις που υποδεικνύουν τη σημασία της νόθευσης για την ανάπτυξη των ιδιοτήτων των CQDs είναι οι Anjana et al., που έκαναν επιτυχή σύνθεση N,S-CQDs με τη μέθοδο μικροκυμάτων με πρόδρομα μόρια κιτρικό οξύ και Ι-κυστεΐνη, με QY=78±10%⁵⁸ και ακόμα οι Das et al., που με υδροθερμική μέθοδο χρησιμοποιώντας ουρία και Kappa Carrageenan κατέληξαν στη σύνθεση N,S-CQDs με QY=69.27%⁵⁹. Φαίνεται λοιπόν η απλή νόθευση των CQDs, αλλά ακόμα περισσότερο η συνδυασμένη νόθευση με τουλάχιστον 2 συμβατά ετεροάτομα, αυξάνει κατακόρυφα τις οπτικές ιδιότητες των CQDs και το εύρος του πεδίου εφαρμογών τους⁶⁰.

2.6 Μέθοδοι σύνθεσης CQDs.

Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι σύνθεσης των CQDs, φυσικές και χημικές, οι οποίες όμως μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο ομάδες: τις top-down και τις bottom-up. Γενικότερα, η διαφορά των 2 μεθόδων έγκειται κυρίως στην επιλογή των πρώτων υλών αλλά και τη συνθετική διαδικασία που θα ακολουθήσουμε, μιας και οι top-down προσεγγίσεις ξεκινούν από κλασσικά υλικά άνθρακα ή νανοϋλικά περισσότερων διαστάσεων (1D ή 2D) ενώ οι bottom-up από απλά μόρια. Οι διαφορές αυτές έχουν άμεσο οικονομικό αντίκτυπο τόσο στο ίδιο το κόστος της μεθόδου αλλά και στην ποιότητα των τελικών προϊόντων των αντιδράσεων (CQDs). Έτσι ανάλογα με τις απαιτήσεις που έχουμε από τα νανοϋλικά μας, μπορούμε να επιλέξουμε τη μέθοδο που εξυπηρετεί καλύτερα το σκοπό μας.

2.6.1 Top-down μέθοδοι παραγωγής.

Οι μέθοδοι top-down εμπεριέχουν ως πρόδρομα υλικά κλασσικά υλικά άνθρακα (π.χ. γραφίτη 3D) ή νανοϋλικά με μεγαλύτερες ή περισσότερες διαστάσεις από τις CQDs (0D) (π.χ. νάνο-σωλήνες άνθρακα 1D). Εντός της κατηγορίας top-down περιλαμβάνονται αρκετές μέθοδοι ώστε να μετατρέψουμε τα πρόδρομα υλικά σε CQDs, με τις κυριότερες μεθόδους να είναι: laser ablation, ηλεκτροχημική σύνθεση, arc discharge, χημική οξείδωση. Όμως, τα προϊόντα από αυτού του τύπου συνθέσεων δεν παρουσιάζουν κατευθείαν φθορισμό διότι έχουν τέλεια δομή άνθρακα sp^2 και



ανεπαρκές E_g για να παρουσιάσουν αυτή την ιδιότητα. Βέβαια, μπορούν να μετατραπούν σε δομές που παρουσιάζουν αρκετά υψηλής ποιότητας φθορισμό, παθητικοποιώντας τις επιφάνειές τους με πολικές ομάδες έπειτα της αρχικής σύνθεσης. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των μεθόδων top-down, είναι το ότι αποκτούμε CQDs, σχεδόν χωρίς παραπροϊόντα αντίδρασης, που κατά κανόνα έχουν καλά οργανωμένη δομή και δεν παρουσιάζουν περιθώρια για την ανάπτυξη δομικών ατελειών σε θερμοκρασία δωματίου^{35, 61}.

- **Laser Ablation:** Η μέθοδος εξάχνωσης με λέιζερ, αποτελεί την πρώτη που χρησιμοποιήθηκε για την ελεγχόμενη παραγωγή CQDs. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή πολλών ειδών νάνο-σωματιδίων, μέσω της αλληλεπίδρασης του παλμού της ακτίνας laser και της επιφάνειας του στόχου (στερεό πρόδρομο υλικό) προς την παραγωγή/εκτόξευση υλικού (θερμική διέγερση) με τη μορφή νάνο-σωματιδίων. Με τη διαφοροποίηση των παραμέτρων της τεχνικής αυτής (συνθήκες ακτίνας laser, χρόνος ακτινοβολήσης και σύσταση πρόδρομου υλικού) μπορούμε να ελέγξουμε το μέγεθος και τη σύσταση των παραγόμενων CQDs. Συγκεκριμένα, αλλάζοντας το χρόνο ακτινοβολήσης φαίνεται να αλλάζουν οι συνθήκες δημιουργίας ανθρακικών πυρήνων και ανάπτυξης των CQDs αλλάζοντας έτσι το μέγεθος και τη κατανομή των σωματιδίων. Η διαδικασία παθητικοποίησης της επιφάνειας των CQDs δεν είναι απαραίτητη στη μέθοδο αυτή, γεγονός που υποδεικνύει ότι η διαδικασία αυτή συμβαίνει παράλληλα με το σχηματισμό των σωματιδίων^{35, 62}.
- **Ηλεκτροχημική σύνθεση:** Τα ηλεκτρόδια αποτελούνται από πρόδρομα γραφιτικά υλικά (π.χ. MWCNTs) τα οποία οδηγούν στη διαμόρφωση σταθερών δομών CQDs. Σε αυτή τη μέθοδο καθοριστικό ρόλο διαδραματίζουν η σύσταση του ηλεκτρολύτη όπως επίσης ο χρόνος επιβολής και η τιμή της επιβαλλόμενης διαφοράς δυναμικού του ηλεκτροχημικού κελιού, στις τελικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά των CQDs. Φαίνεται πως όσο υψηλότερη είναι η τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού, τόσο μικρότερο είναι το μέγεθος των παραγόμενων CQDs^{63, 64, 42}.
- **Χημική οξείδωση:** Κατά την εφαρμογή της μεθόδου αυτής επιλέγονται ως πρόδρομα υλικά τόσο κλασσικά 3D υλικά άνθρακα, αλλά κυρίως περισσότερων διαστάσεων νανοδομές άνθρακα (π.χ. νάνο-σωλήνες άνθρακα, γραφένιο). Η χρήση ισχυρών αντιδραστηρίων με οξειδωτική είτε αναγωγική δράση, έχει σαν αποτέλεσμα την αποδόμηση των μεγαλύτερων αυτών δομών προς αυτές 0D, τις CQDs. Η σχάση των δεσμών άνθρακα οποιασδήποτε τάξης του αρχικού υλικού και η αναδιάταξη τους για τον σχηματισμό των CQDs εξαρτάται από το περιβάλλον της αντίδρασης (οξειδωτικό/αναγωγικό) το οποίο διαμορφώνεται από την επιλογή αντιδραστηρίων την θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης⁶⁵.



2.6.2 Bottom-up μέθοδοι παραγωγής.

Οι συνθετικές προσεγγίσεις bottom-up, συνήθως εκμεταλλεύονται τους μηχανισμούς αποικοδόμησης και επανασύστασης διαφορετικών πρόδρομων μορίων (όπως το κιτρικό οξύ και η θειουρία) σε CQDs. Η ανθρακοποίηση αυτών των μορίων μπορεί να λάβει χώρα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, για να παράγουμε CQDs των οποίων οι ιδιότητες συνδέονται στενά με τις συνθήκες των αντιδράσεων αυτών. Ακόμα, η χρήση αντιδραστηρίων όπως το κιτρικό οξύ ή/και η θειουρία αποτελεί και ένα τρόπο απευθείας παραγωγής δραστικών και νοθευμένων CQDs με N ή/και S ή ακόμα άλλων ετεροατόμων, η παρουσία των οποίων εξαρτάται από τα αρχικά μας αντιδραστήρια. Με αυτές τις τεχνικές τόσο η σύνθεση όσο και η νόθευση (πλέον απαραίτητη για την ανάπτυξη οπτικά ενεργών CQDs) των CQDs γίνεται με εύκολο και οικονομικό τρόπο (one-pot). Σε αντίθεση με τη κατηγορία των top-down μεθόδων, οι bottom-up είναι πιο δύσκολο να ελεγχθούν, λόγω των ποικίλων παράπλευρων της κύριας σύνθεσης αντιδράσεων που συμβαίνουν. Έτσι, οι μέθοδοι αυτοί απαιτούν προσεκτικό διαχωρισμό των προϊόντων για να απομονωθούν οι CQDs⁶⁶. Όμως, αυτές οι τεχνικές είναι πολύ απλές στην εφαρμογή και το μεγάλο τους πλεονέκτημα είναι το ότι η επιφανειακή παθητικοποίηση των CQDs με δραστικές ομάδες συμβαίνει σε επόμενο στάδιο της ίδιας αντίδρασης σύνθεσής τους, έτσι δεν απαιτείται η μεταγενέστερη χημική τους τροποποίηση για να αποκτήσουν τις ιδιότητές τους και ιδιαίτερα τον ισχυρό φθορισμό. Ακόμα, η δομή των CQDs (γραφιτική) με τις τεχνικές top-down ομοιάζει με τη δομή των πρόδρομων υλικών, οι bottom-up προσεγγίσεις είναι πολύπλευρες και οδηγούμαστε σε μια ποικιλία δομών (μήτρας) CQDs, ιδιαίτερα όταν οι τεχνικές αυτές παράλληλα επιτελούν και νόθευση της CQD. Οι προσεγγίσεις αυτές αποτελούν αποδοτικούς τρόπους παραγωγής φθοριζόντων CQDs σε μεγαλύτερη κλίμακα και χρησιμοποιούνται ευρέως για την έρευνα και την εφαρμογή της «πράσινης» σύνθεσης νανοϋλικών, καθώς οι αρχικές πηγές C και N, S ή άλλων ετεροατόμων μπορούν να αντληθούν από φυσικές οργανικές πηγές (βιομάζα, οργανικά απόβλητα). Γενικά, τα πρόδρομα μόρια, τα οποία περιέχουν σίγουρα ομάδες: -COOH -C=O -NH₂ οι οποίες υφίστανται αρχικά αφυδάτωση σε θερμοκρασίες (>180°C), και έπειτα ενώνονται ομοιοπολικά για τη δημιουργία των CQDs⁶⁷. Υπάρχουν αρκετές τεχνικές για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων της αφυδάτωσης και της ανθρακοποίησης, με κυριότερες την υδροθερμική κατεργασία και την υποβοηθούμενη από ακτινοβολία μικροκυμάτων. Λόγω της ευκολίας χρήσης τους (εξοπλισμός), του μεγάλου εύρους εφαρμογής τους (ερευνητικά και σε μεγάλη κλίμακα) αλλά και της ευκολίας που προσφέρουν για τη μελέτη των μηχανισμών και της κινητικής ακόμα των αντιδράσεων ανάπτυξης και δημιουργίας CQDs, οι τεχνικές αυτές έχουν προσελκύσει δικαίως μεγάλο ενδιαφέρον καθώς εφαρμόζονται και μελετώνται κατά κόρον ως bottom-up προσεγγίσεις^{68, 69, 70, 71}.



Εικόνα 13: Συγκεντρωτικά οι δύο κυριότερες οικογένειες τρόπων σύνθεσης νανοϋλικών³⁵.

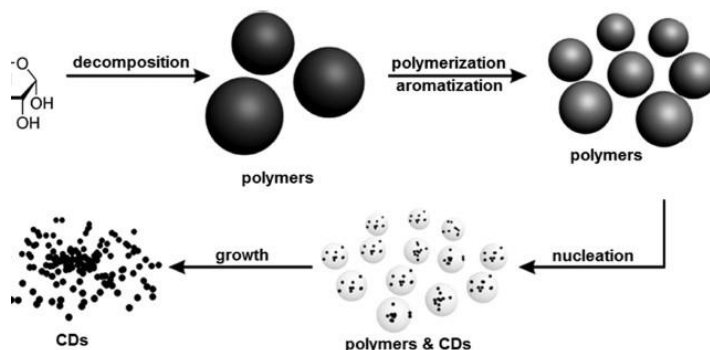
Οι δύο αυτές bottom-up προσεγγίσεις (υδροθερμική κατεργασία και υποβοηθούμενη από μικροκύματα) τις οποίες θα χειριστούμε σε αυτή την εργασία, μοιάζουν ως προς τις αρχές τους, επιβολή υψηλών θερμοκρασιών (200°C) και αυτογενούς πίεσης για ορισμένο χρόνο αντίδρασης, αλλά διαφέρουν ως προς το τρόπο θέρμανσης³⁵. Έτσι, η διαφοροποίηση μεταξύ της απλής θέρμανσης και της θέρμανσης λόγω ακτινοβολίας μικροκυμάτων επιφέρει αλλαγές στη σύσταση και τη δομή των CQDs λόγω της διαφορετικής κινητικότητας (ταλαντώσεων, περιστροφής) των θερμαινόμενων από την ακτινοβολία μικροκυμάτων ατόμων. Η πορεία σύνθεσης μικροκυμάτων μπορεί να διεξαχθεί σε απλό οικιακό φούρνο μικροκυμάτων, με απλή ακτινοβολία, ή σε αντιδραστήρα μικροκυμάτων με αυτόκλειστο όπου εκτός της ακτινοβολίας το μίγμα υφίσταστε για ορισμένο χρόνο και την αυτογενή πίεση που αναπτύσσει λόγω θέρμανσης. Η απλή υδροθερμική μέθοδος (HTC)³⁶ επιβάλλει τη θέρμανση του πρόδρομου διαλύματος σε αυτόκλειστο (Autoclave), επίσης υπό την αυτογενή του πίεση. Παρά το ότι η μέθοδος αυτή είναι πιο εύκολο να εφαρμοστεί σε μεγαλύτερη κλίμακα, η επιτυχής σύνθεση απαιτεί μεγάλους χρόνους παραμονής στις απαιτούμενες συνθήκες (~12h, 200°C), ενώ η σύνθεση υπό ακτινοβολία μικροκυμάτων μας επιτρέπει να έχουμε CQDs σε μερικά λεπτά λόγω της αυξημένης κινητικότητας και δραστηριότητας των μορίων που δέχονται την ενέργεια της ακτινοβολίας μικροκυμάτων. Ακόμα, ο σχηματισμός των πυρήνων CQDs και η ανάπτυξή τους περιγράφεται από το ίδιο μοντέλο που φαίνεται να ισχύει και στις δύο περιπτώσεις και φαίνεται στην Εικόνα 16.

Τα πρόδρομα οργανικά μόρια που χρησιμοποιούμε υφίστανται 4 στάδια αντίδρασης κατά τον σχηματισμό των CQDs: συμπύκνωση, πολυμερισμό, ανθρακοποίηση και παθητικοποίηση⁴¹. Αρχικά, τα μικρά οργανικά μόρια σχηματίζουν αλυσίδες από ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης, λόγω μιας αντίδρασης συμπύκνωσης (π.χ. αλδολική συμπύκνωση ή αμίδωση). Έπειτα, τα ενδιάμεσα προϊόντα πολυμερίζονται περεταίρω ή συσσωματώνονται σε πολυμερικής μορφής CDs (carbon clusters) μέσω ομοιοπολικών ή και άλλων μορφών αλληλεπιδράσεων. Τρίτον, τα πολυμερή αυτά μετά ανθρακοποιούνται, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 180°C,



σχηματίζοντας έτσι τον ανθρακικό πυρήνα των CQDs ⁷². Τέλος, οι ενεργές λειτουργικές ομάδες, που προέρχονται και διαμορφώνονται από τα αντιδρώντα μόρια και τα εναπομείναντα αντιδρώντα παθητικοποιούνται, δηλαδή συνδέονται χημικά με δεσμούς Van der Waals αντίστοιχα, στην επιφάνεια της CQD. Το τελικό αυτό στάδιο συμβάλει στην καθοριστική διαμόρφωση της επιφάνειας της CQD και των ιδιοτήτων της. Ακόμα, φαίνεται πως όσο αυξάνεται η θερμοκρασία (~200°C) και ο χρόνος παραμονής στις επιθυμητές συνθήκες, μειώνεται η συγκέντρωση των φοροφόρων μορίων και οδηγούμαστε σε πιο κρυσταλλικές μορφές της ανθρακικής μήτρας των CQDs και προς το σχηματισμό περισσότερων και μικρότερου μεγέθους (έως 10nm) CQDs ⁶⁷. Ιδιαίτερα κατά τον σχηματισμό N,S-CQDs έχειδειχθεί ότι η παραγωγή τους αποτελείται από 4 στάδια αντίδρασης, όμοια με τα προηγούμενα, απλώς στην περίπτωση αυτή προηγείται αυτό της αποδόμησης των αντιδρώντων μορίων ⁷³. Γίνεται εμφανές ότι παρά το ότι εξετάζουμε τις συνθήκες παραγωγής των CQDs σε αυτές τις bottom-up προσεγγίσεις από μια πιο τεχνική πλευρά (χειρισμός θερμοκρασίας και αναλογίας αντιδρώντων), οι μηχανισμοί που διαμορφώνουν τη διαδικασία αυτή είναι αρκετά πολύπλοκοι και σε μεγάλο βαθμό ανεξερεύνητοι ⁶³.

Ακόμα, από τα προηγούμενα, γίνεται αντιληπτό πως το μειονέκτημα αυτών των προσεγγίσεων σύνθεσης, δηλαδή οι παράπλευρες αντιδράσεις με τα παραπροϊόντα, είναι αρκετά δύσκολο να περιοριστούν και να ελεγχθούν λόγω της έκτασης των αντιδράσεων σύνθεσης.



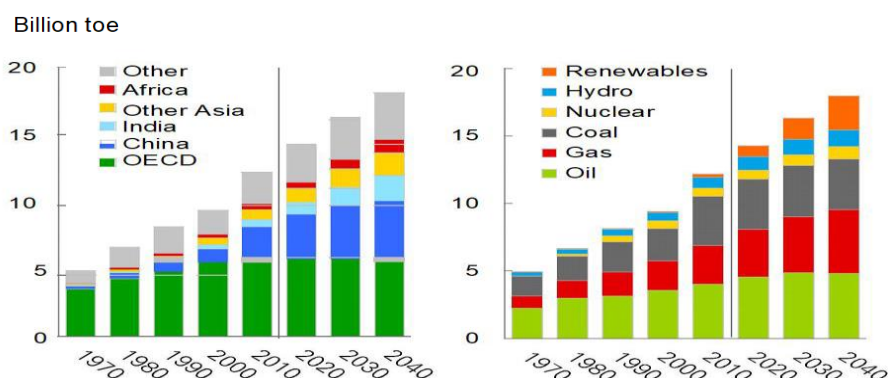
Εικόνα 14: Η γενική δράση των μηχανισμών σχηματισμού και ανάπτυξης των CQDs με αφετηρία οργανικά πρόδρομα μόρια. ⁶⁷



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΕΛΙΑ (PVs).

Από την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης (19^{ος} αιώνας), η κύρια πηγή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ήταν η χρήση ορυκτών καυσίμων όπως κάρβουνο, αργό πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Ακόμη και σήμερα, τα ορυκτά καύσιμα συνεχίζουν να αποτελούν παγκοσμίως την κυρίαρχη πηγή ενέργειας. Ο λόγος είναι η εξαιρετική τους οικονομική απόδοση, η οποία ανάγεται στην σχετικά υψηλή ενεργειακή τους απόδοση αλλά και στη χημική τους σταθερότητα, επιτρέποντας την ευρεία και εύκολη διακίνηση και χρήση τους. Υπολογίζεται, πως σήμερα περίπου το 80% ⁷⁴ των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών καλύπτεται κυρίως από τη χρήση ορυκτών καυσίμων, διαδραματίζοντας έτσι σημαντικό ρόλο στους τομείς του ηλεκτρισμού, των μεταφορών και της βιομηχανίας. Όμως η φυσικοχημική τους σταθερότητα αλλά και η ενεργειακή τους απόδοση δεν αντισταθμίζουν τα σημαντικά μειονεκτήματα της χρήση των κλασσικών καυσίμων. Η αξιοποίηση των ορυκτών καυσίμων οδηγεί στην εκπομπή CO₂, του οποία η παγκόσμια παραγωγή άγγιξε τους 35Gt year ⁷⁵ σύμφωνα με τα τελευταία στοιχεία του 2017, συμβάλλοντας έτσι στην εντατικοποίηση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Έτσι, ο βραχυπρόθεσμος και μη ανανεώσιμος χαρακτήρας τους αλλά και οι υψηλές εκπομπές CO₂ που προκύπτουν από την καύση τους, μας ωθούν στη χρήση ανανεώσιμων μορφών ενέργειας που αντισταθμίζουν τις αρνητικές επιπτώσεις των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

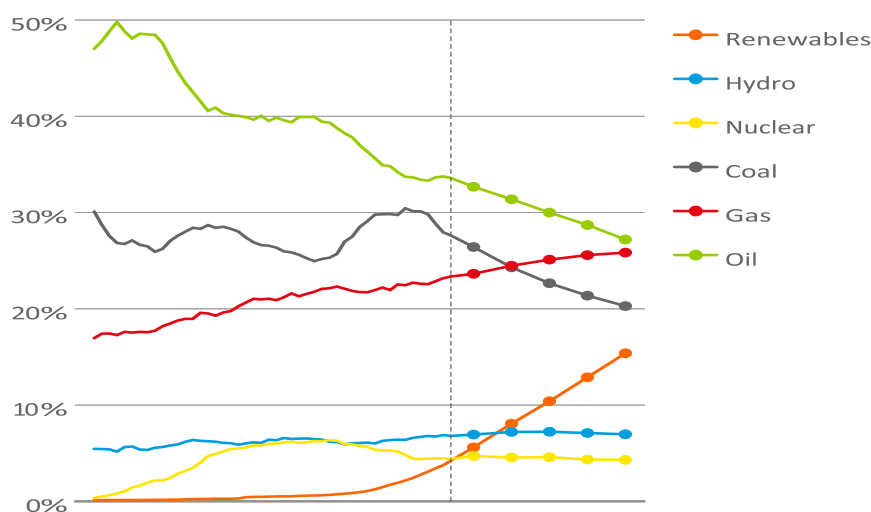
Λόγω αυτών των συνθηκών, ολοένα και περισσότερες χώρες στρέφονται προς την ανάπτυξη και εφαρμογή νέων τεχνολογιών παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές (Εικόνα 15). Τα διαγράμματα στην Εικόνα 15 προβλέπουν πως παρά το ότι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας τείνουν να γίνουν περισσότερο προσιτές παγκοσμίως στο μέλλον, τα ορυκτά καύσιμα θα συνεχίσουν να αποτελούν περίπου τα 3/4 του παγκόσμιου ενεργειακού καταναλωτικού δυναμικού.



Εικόνα15.: Συγκεντρωτικά ιστορικά διαγράμματα απαίτησης ενέργειας ανά περιοχή (αριστερά) και βάση καυσίμου (δεξιά). Οι ανανεώσιμες περιλαμβάνουν: αιολική, ηλιακή, βιομάζα και βιοκαύσιμο ⁷⁶



Στον αντίποδα της συνεχόμενης αυτής αύξησης των ενεργειακών μας αναγκών, βρίσκονται οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, με πρωτοστατούσα αυτών τα φωτοβολταϊκά συστήματα. Πρόκειται λοιπόν για μια αναδυόμενη μορφή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία αξιοποιεί στο μέγιστο βαθμό ένα από τα πιο άφθονα αγαθά, τον ήλιο. Χαρακτηριστικό αποτελεί το γεγονός ότι όλη η ενέργεια που είναι αποθηκευμένη με τη μορφή χημικών δεσμών στα κοιτάσματα αργού πετρελαίου και φυσικού αερίου της Γης, ισοδυναμούν με την ενέργεια που καταλήγει από τον Ήλιο στην επιφάνεια του πλανήτη μας σε μόλις 20 ημέρες ηλιοφάνειας. Συγκεκριμένα, υπολογίζεται ότι δεχόμαστε $1\text{kw}/\text{m}^2$ Γης, δηλαδή, σε όρους ρυθμού εκπομπής, κάθε m^2 δέχεται από τον ήλιο $4,2\text{kwh}$. Τα ποσοστά ενέργειας είναι υψηλότερα σε επιφάνειες όπως έρημοι όπου μπορούν να ξεπεράσουν τις $6\text{kWh}/\text{τ.μ.}$ την ημέρα. Έτσι, η ηλιακή ενέργεια μπορεί να αποτελέσει μία εν-δυνάμει σημαντική ενέργεια προς εκμετάλλευση. Είναι μια πολύ αποδοτική εναλλακτική πηγή ενέργειας, που κερδίζει έδαφος ακόμα και μεταξύ των υπολοίπων ανανεώσιμων μορφών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Καλύπτοντας μόλις το 0,1% της επιφάνειας της γης με φωτοβολταϊκά απόδοσης 10%, μπορούμε να καλύψουμε τις παγκόσμιες ανάγκες σε ηλεκτρική ενέργεια ⁷⁷.



Εικόνα 16: Τα μερίδια μορφών ενέργειας στη διεθνή αγορά από το 1970 με πρόβλεψη έως το 2040. ⁷⁶



3.1 Εισαγωγή στη τεχνολογία φωτοβολταϊκών.

Η σύγχρονη επιστήμη και τεχνολογία φωτοβολταϊκών (PVs) γεννήθηκε το 1954 όταν οι: D. Chapin, C. Fuller και G. Pearson στα εργαστήρια Bell Labs παρουσίασαν PVs βασισμένα στα χαρακτηριστικά της διεπιφάνειας ημιαγωγών p-n (p-n junction) μονοκρυσταλλικού Si, με απόδοση 5-6%. Αυτό το ίδιο πρωτότυπο φωτοβολταϊκό κελί λειτουργεί έως σήμερα και οι φωτοβολταϊκές διατάξεις Si κυριαρχούν στην αγορά των φωτοβολταϊκών⁷⁸.

Τα φωτοβολταϊκά παρουσιάζουν ορισμένα αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα, τα οποία τα καθιστούν αιχμή του ερευνητικού και οικονομικού ενδιαφέροντος γύρω από την επιστήμη και την τεχνολογία των ανανεώσιμων και βιώσιμων μορφών ενέργειας. Συγκεκριμένα, τα PVs είναι αρθρωτές κατασκευές, οι οποίες δεν έχουν κινητά μέρη, είναι φιλικά προς το περιβάλλον και απαιτούν ελάχιστη συντήρηση. Τα χαρακτηριστικά αυτά τα καθιστούν αρκετά ελκυστικά από τεχνικής άποψης, καθώς απαιτούν μόνο την αρχική τοποθέτηση και ουσιαστικά ενέχουν μόνο το αρχικό κόστος παραγωγής. Ακόμα, μπορούν να τοποθετηθούν και να χρησιμοποιηθούν οπουδήποτε, κάνοντάς τα ιδανικά για την αξιοποίηση δυσπρόσιτων και μη εκμεταλλεύσιμων περιοχών⁷⁹. Επίσης, ο μεγάλος χρόνος ζωής τους, η ανθεκτικότητά τους και το χαμηλό κόστος χειρισμού τους τα έχουν αναδείξει σαν επιλογή αξιοποίησης ενέργειας σε αναπτυσσόμενες χώρες και χώρες με αρκετή ηλιοφάνεια^{79,78}. Όλα αυτά συνηγορούν στην επένδυση οικονομικού και επιστημονικού κεφαλαίου στη τεχνολογία φωτοβολταϊκών, τα οποία πλέον βασίζονται σε νέα υλικά και δομές που αυξάνουν την απόδοση και τις βελτιώνουν τις ιδιότητές τους

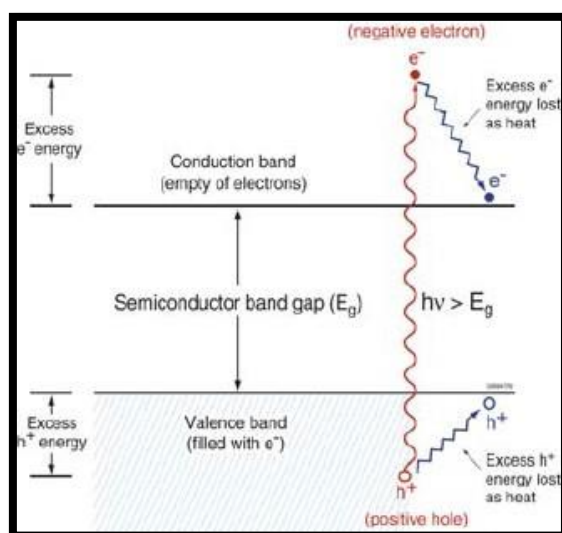
3.2 Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.

Το φαινόμενο αυτό αποτελεί τη βάση λειτουργίας των φωτοβολταϊκών συστημάτων. Το 1905 περιεγράφηκε με μαθηματικό μοντέλο καθοριστικά από τον Albert Einstein, με την εισαγωγή της έννοιας ασυνεχούς εκπομπής ακτινοβολίας και των κβάντων φωτός (φωτόνια). Το φαινόμενο περιγράφει την παραγωγή εξιτονίου (διαχωρισμός e και h) κατά την απορρόφηση φωτονίου με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το φράγμα δυναμικού E_g του υλικού⁸⁰.

Η ηλιακή ακτινοβολία περιλαμβάνει φωτόνια με ενέργειες που κυμαίνονται από 3,5 eV (υπεριώδες) έως 0,5 eV (υπέρυθρο), τα φωτόνια του φάσματος του ορατού καταλαμβάνουν τις ενδιάμεσες περιοχές ενέργειας που συνολικά είναι αξιοποιήσιμες από την υπάρχουσα τεχνολογία φωτοβολταϊκών. Τα φωτοβολταϊκά κελιά αποτελούνται από υλικά που απορροφούν αποτελεσματικά την ηλιακή ακτινοβολία, όταν τα φωτόνια της έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από το κατώφλι ενέργειας του υλικού. Αυτό το ελάχιστο όριο ενέργειας λέγεται ενεργειακό χάσμα υλικού (E_g) και απορρίπτει τα φωτόνια με μικρότερη ενέργεια. Η εκπομπή e από τη ζώνη σθένους του ατόμου,



συχνά απαιτεί λίγα eV, που αντιστοιχούν σε ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος (ορατό, υπεριώδες). Όταν ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας συναντά το υλικό τότε έχουμε την εκπομπή ηλεκτρονίων (e) και τη δημιουργία οπών (h) λόγω της απομάκρυνσης των ηλεκτρονίων στα επιφανειακά άτομα του πλέγματος του υλικού. Το ζεύγος e - h είναι ελεύθερο να κινηθεί εντός του κρυσταλλικού πλέγματος του υλικού, κινούμενο κατά Brown (Brownian motion) και τηρώντας τους νόμους της θερμοδυναμικής ισορροπίας του συστήματος, παρόλα αυτά κατά μέσο όρο ποτέ δεν θα απομακρυνθούν πολύ μεταξύ τους οι φορείς αυτοί. Όταν το ηλεκτρόνιο πλησιάζει αρκετά την οπή, κατά την κίνηση Brown, οι φορείς επανασυνδέονται⁸¹. Βέβαια, όταν υφίστανται ηλεκτρικό πεδίο, οι φορείς τείνουν να διαχωριστούν, με τα e να κινούνται προς τον θετικό πόλο του πεδίου (άνοδο) και αντίστοιχα οι h προς τον αρνητικό (κάθοδο). Η λειτουργία των φωτοβολταϊκών βασίζεται στις ιδιότητες των ημιαγωγών, οι οποίοι διεγερμένοι από την ηλιακή ακτινοβολία συσσωρεύουν σε διαφορετικές περιοχές θετικά και αρνητικά φορτία, δημιουργώντας διαφορά δυναμικού ανάλογα με τους φορείς που απελευθερώνουν. Η επανασύνδεση των φορέων μπορεί να γίνει σε ένα εξωτερικό κύκλωμα, ώστε να έχουμε τη ροή ηλεκτρικού ρεύματος⁸².



Εικόνα 18: Το ολοκληρωμένο κύκλωμα παραγωγής και εκμετάλλευσης ηλεκτρικής ενέργειας από ένα PV κελί⁸².

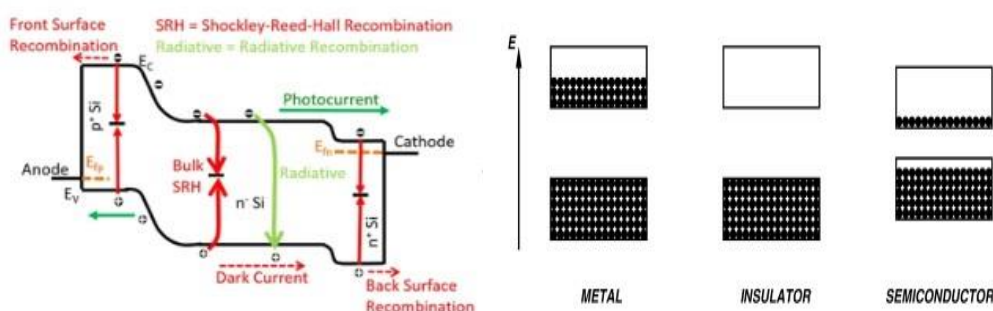
3.3 Η λειτουργία των ημιαγωγών.

Η αρχή λειτουργίας των φωτοβολταϊκών, είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Η διαχείριση, ο έλεγχος και η εξέλιξη του φαινομένου αυτού αποτελεί τη βάση λειτουργίας των διατάξεων αυτών. Τα τελευταία, επιτελούνται με την επιλογή των κατάλληλων υλικών, φυσικών ή/και τεχνητών, που εκδηλώνουν το φαινόμενο διαχωρισμού φορέων όταν διεγείρονται από την ηλιακή ακτινοβολία. Τέτοια υλικά είναι οι ημιαγωγοί τύπου p και n , όταν αυτοί έρχονται σε επαφή και δημιουργούν την



δραστική διεπιφάνεια p-n (p-n heterojunction). Η ιδιαίτερη φύση των υλικών αυτών έγκειται στην ιδιαίτερη ηλεκτρονική τους διαμόρφωση, που τα καθιστά κατάλληλα για να λάβει χώρα σε αυτά το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και ο διαχωρισμός φορέων που περιεγράφηκε. Τα κλασσικά φωτοβολταϊκά συστήματα βασίζονται στην απλή χρήση των υλικών αυτών και τις ιδιότητες των επιμέρους υλικών που απαρτίζουν την περιοχή p-n ⁸³.

Η p-n περιοχή μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητή εφαρμόζοντας το μοντέλο ενεργειακών ζωνών που διαμορφώνονται από τα άτομα που απαρτίζουν το υλικό. Η ζώνη αγωγιμότητας (CB) είναι κατειλημμένη από ελεύθερα e και η ζώνη σθένους (VB) από ελεύθερες h⁺. Χωρίς την επίδραση της ακτινοβολίας αυτοί οι φορείς υπάρχουν σε θερμοδυναμική ισορροπία από δέκτες και δότες ηλεκτρονίων. Το καθοριστικό επίπεδο Fermi (E_F), στους ημιαγωγούς να βρίσκεται ενδιάμεσα της CB και της VB. Στη θερμοδυναμική ισορροπία το επίπεδο Fermi είναι οριζόντια (σταθερή κατανομή ενέργειας) στην έκταση του υλικού, αναγκάζοντας έτσι την CB και την VB να τμηθούν και στην τομή τους δημιουργείται η περιοχή p-n. Ο διαχωρισμός των φορέων συμβαίνει φυσικά (τηρούμενης πάντα της δυναμικής θερμοδυναμικής ισορροπίας) ⁸². Το φαινόμενο αυτό εντείνεται σε αισθητό και αξιοποιήσιμο βαθμό όταν η ενέργεια από 1 φωτόνιο απορροφάται από 1 ηλεκτρόνιο του κρυσταλλικού πλέγματος του υλικού, το e από διεγείρεται και μεταπηδά από την VB στην CB. Το ακριβώς αντίθετο συμβαίνει στην περίπτωση των h, καταλήγοντας έτσι στον διαχωρισμό των φορέων όπως φαίνεται και στην Εικόνα 19, λόγω της αναγκαιότητας ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειάς των φορέων, όπως ορίζει και η θεώρηση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου ⁸¹.

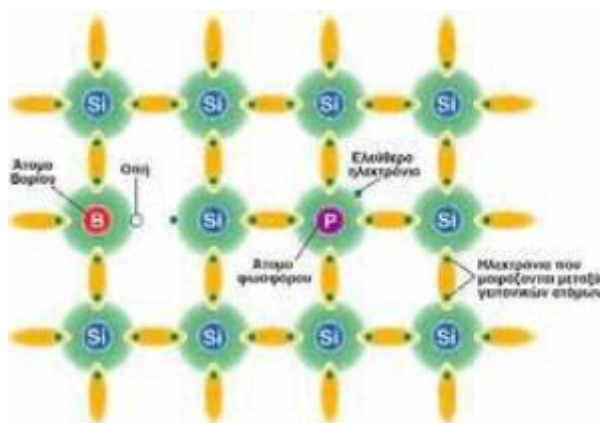


Εικόνα 19: Αριστερά το ενεργειακό διάγραμμα κίνησης e και h. Δεξιά η διαμόρφωση των ζωνών CB και VB στα υλικά ^{84,85}.

Από την Εικόνα 19, μπορούμε να δούμε ότι η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα απορρέει από τις μερικώς πληρωμένες ζώνες ηλεκτρονίων, έτσι τα μέταλλα είναι καλοί ηλεκτρικοί αγωγοί έχοντας αρκετές μη πλήρως συμπληρωμένες ζώνες με e ενέργειας κοντά σε αυτές του επιπέδου Fermi. Αντίθετα, οι μονωτές έχουν πολύ λίγες μερικώς συμπληρωμένες ζώνες και τα επίπεδα Fermi τους βρίσκονται εντός της περιοχής των E_g των ζωνών αυτών. Οι ημιαγωγοί έχουν E_g μικρότερο από αυτού ενός μονωτή, σε θερμοκρασία δωματίου, και σημαντικό αριθμό e που όταν διεγερθούν μπορούν να



διασχίσουν το ενεργειακό διάκενο και να μεταβούν από την VB στην CB ⁸⁶. Τα περισσότερα φωτοβολταϊκά βασίζονται στον διαχωρισμό φορέων κυρίως από την παρουσία ημιαγωγών. Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι φυσικής προέλευσης (π.χ. Si, Ge) είτε τεχνητά με τη νόθευση ημιαγωγίων υλικών με άλλα στοιχεία. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των ημιαγωγών είναι το ότι η αγωγιμότητα αλλά και το πλήθος και είδος των φορέων τους μπορούν να ελεγχθούν με τη μέθοδο της νόθευσης. Η νόθευση αυξάνει αρκετά την παρουσία φορέων μέσα στο κρύσταλλο του υλικού καθώς φέρνει τις CB και VB πολύ κοντύτερα στο επίπεδο Fermi και αυξάνει τον αριθμό των μερικώς πληρωμένων ζωνών. Συνοπτικά, η προσθήκη μικρής ποσότητας στοιχείου με μικρότερο σθένος (π.χ. B) από αυτό της κύριας μάζας του φυσικού ημιαγωγού (π.χ. Si) που επιθυμούμε να νοθεύσουμε, οδηγεί στη δημιουργία ημιαγωγού p, καθώς το στοιχείο εντάσσεται στο κρυσταλλικό πλέγμα του φυσικού ημιαγωγού ακολουθώντας τον κανόνα της οκτάδας, και έχοντας μικρότερο σθένος οδηγεί στη δημιουργία h. Το ακριβώς αντίθετο συμβαίνει όταν νοθεύουμε με στοιχείο μεγαλύτερου σθένους (π.χ. P), όπου ο κανόνας της οκτάδας τηρείται αφήνοντας πλεόνασμα e και δημιουργώντας ημιαγωγό τύπου n, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 20. Όταν ένας νοθευμένος ημιαγωγός περιέχει κατά πλειοψηφία φορείς h ονομάζεται ημιαγωγός τύπου p και αντίστοιχα στη περίπτωση που περιέχει κατά πλειοψηφία e, τότε ονομάζεται ημιαγωγός τύπου-n ⁸⁷.



Εικόνα 20: Το πλέγμα ενός φυσικού ημιαγωγού όπως διαμορφώνεται έπειτα από νόθευση με κατάλληλα στοιχεία ⁸⁸.



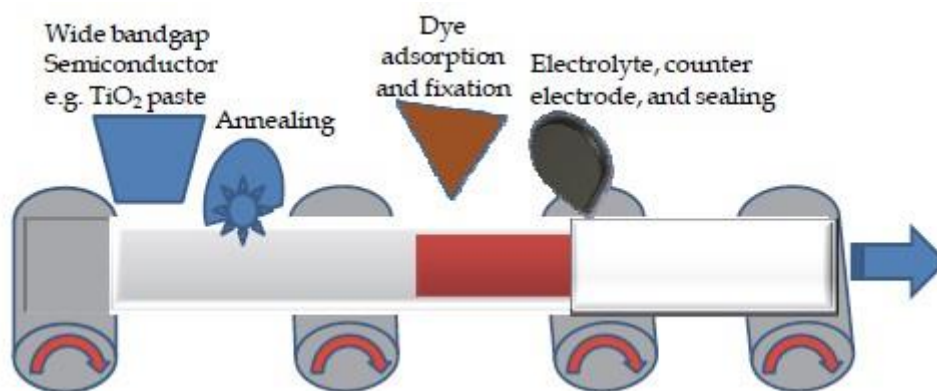
3.4 Τα φωτοβολταϊκά κελιά ευαισθητοποιημένα με χρωστική (Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs).

Είδαμε πως η λειτουργία των φωτοβολταϊκών βασίζεται στον φωτοεπαγόμενο διαχωρισμό των φορέων e και h ανεξαρτήτως της γενιάς στην οποία ανήκουν, διαφοροποιούμενα μόνο στο είδος των υλικών που χρησιμοποιούν για τη λειτουργία τους. Στα κλασσικά φωτοβολταϊκά Si ($1^{η}$ γενιάς) αλλά και σε αυτά που χρησιμοποιούσαν πολυκρυσταλλικές μορφές Si ($2^{η}$ γενιάς) καθώς και άλλα στοιχεία (π.χ. Ge/As), ο διαχωρισμός των φορέων γινόταν στην περιοχή p-n, τη διεπιφάνεια δηλαδή μεταξύ της επαφής των 2 ειδών ημιαγωγών (φυσικής και τεχνητής προέλευσης). Στα φωτοβολταϊκά $3^{η}$ γενιάς, ο διαχωρισμός φορέων και η διαφορά δυναμικού παρά το ότι οφείλονται στην επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας δεν βασίζονται απλώς στις ιδιότητες της περιοχής p-n. Έτσι, στις διατάξεις αυτές έχουμε τη δημιουργία e και h λόγω διεγέρσεων σε μοριακά τροχιακά (οργανικά φωτοβολταϊκά) ή την πιο πολύπλοκη αρχιτεκτονική στο κελί που επιτρέπει την εκμετάλλευση μεγαλύτερου μέρους του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας και θέτει περισσότερες ενδιάμεσες ενεργειακές καταστάσεις μεταβάσεις κατά τον διαχωρισμό των φορέων (κλασσικά DSSCs) ⁸⁷.

3.4.1 Εισαγωγή στην τεχνολογία των DSSCs.

Τα DSSCs ανήκουν στην κατηγορία των φωτοβολταϊκών κελιών λεπτού στρώματος (thin-film) και έχουν κεντρίσει το ερευνητικό ενδιαφέρον κυρίως λόγω της μεγάλης ευκολίας κατασκευής τους. Οι κυψελίδες ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών είναι ένας νέος τύπος φωτοβολταϊκού στοιχείου, $3^{η}$ γενιάς, που περιλαμβάνει: έναν ευαισθητοποιητή (συνήθως σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης ή οργανική χρωστική) που απορροφά το φως, έναν ημιαγωγό σε μορφή λεπτού υμενίου που διαχωρίζει τα φορτία και έναν οξειδοαναγωγικό ηλεκτρολύτη που επαναφέρει τον ευαισθητοποιητή στη βασική κατάσταση. Το κύκλωμα κλείνει με ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο όπου αναγεννιέται ο οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης. Η πρώτη καταγραφή ευαισθητοποίησης ενός φωτοηλεκτροδίου ήταν το 1887, παρόλο που ο μηχανισμός λειτουργίας (παραγωγή και μεταφορά e) ανακαλύφθηκε το 1960 ⁸⁹. Στα επόμενα χρόνια αναπτύχθηκε η ιδέα της χημικής ρόφησης της χρωστικής στην επιφάνεια του ημιαγωγού στο ηλεκτρόδιο λειτουργίας και έπειτα η χρήση διεσπαρμένων σωματιδίων, προκειμένου να εξασφαλίσουμε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο εμβαδό διεπιφάνειας χρωστικής/ημιαγωγού ⁹⁰. Η καταγραφή μιας ενδεικτικής μέσης τιμής του δείκτη απόδοσης των κελιών, χρησιμοποιώντας χρωστική Ru(II) ανέρχεται στο 12% ⁹¹, πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή των εμπορικών PV Si (~20-30%), αν και τα DSSCs παρουσιάζουν πολύ χαμηλό κόστος και ευκολία παραγωγής. Τα DSSCs βρίσκουν είδη εμπορικές εφαρμογές, με τη μορφή των εύκαμπτων (flexible) DSSCs. Η διαφορά τους με τα κλασσικά κελιά, έγκειται στο διαφορετικό υπόστρωμα και στο

ηλεκτρόδιο συλλογής e. Αντί του αγωγίμου γυαλιού οι Miyasaka et al.⁹² έκαναν χρήση του πολυμερούς PET με επικάλυψη οξειδίου ΙΤΟ, ώστε να εξασφαλιστεί πολύ υψηλή αγωγιμότητα. Αν και τα εύκαμπτα κελιά είναι ιδιαίτερα εύχρηστα και εξίσου εύκολα να κατασκευαστούν, παρουσιάζουν χαμηλότερο PCE (4,1%) και μικρότερη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες από τα αντίστοιχα κλασσικά DSSCs με υπόστρωμα αγωγίμου γυαλιού. Η συνεχής βελτίωση των χαρακτηριστικών των κελιών DSSCs, τους προσδίδει όλο και περισσότερο εμπορικό ενδιαφέρον, με πολύ σημαντικό πλεονέκτημα την role-to-role δυνατότητα παραγωγής τους, που μειώνει το κόστος μαζικής παραγωγής τους⁹³.



Εικόνα 21: Η πορεία roll-to-roll παραγωγής των εύκαμπτων εμπορικών DSSCs⁹³.

3.4.2 Μηχανισμός και αρχή λειτουργίας των DSSCs.

Τα DSSCs συνοψίζουν τη δομή τους στο ηλεκτρόδιο εργασίας (γέννηση e), το αντίθετο ηλεκτρόδιο όπου εισέρχονται στο κελί e από το εξωτερικό κύκλωμα και τον ηλεκτρολύτη (αναγέννηση e). Οι δράσεις μεταφοράς και παραγωγής ηλεκτρονίων μεταξύ των στοιχείων του κελιού τροφοδοτούνται από την ενέργεια της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας. Έτσι, η αρχή λειτουργίας των DSSCs περιλαμβάνει τα εξής 4 βασικά βήματα: Απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας, παραγωγή e, μεταφορά φορέων e και h και συλλογή ρεύματος⁹¹.

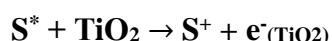
Αρχικά, τα φωτόνια της περιοχής του ορατού της ηλιακής ακτινοβολίας, απορροφώνται από τον φωτοευαίσθητοποιητή (χρωστική). Η χρωστική είναι μια ένωση της οποίας τα μόρια περιλαμβάνουν αρκετούς συζευγμένους (conjugated) απλούς και διπλούς δεσμούς, που εναλλάσσονται μεταξύ των δύο καταστάσεων όταν διεγείρονται από ακτινοβολία με μήκος κύματος που απορροφούν⁹⁴. Η απορρόφηση φωτονίων από τα μόρια της χρωστικής καταλήγει στη διέγερση των e της CB της ένωσης από τη βασική τους κατάσταση (S^+/S) στη διεγερμένη (S^+/S^*). Η απορρόφηση των περισσότερων χρωστικών είναι στη περιοχή των 700nm, που αντιστοιχεί σε



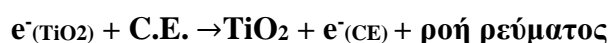
απαιτούμενη ενέργεια φωτονίων 1,72 eV. Έπειτα, τα διεγερμένα e της χρωστικής (με χρόνο ζωής της τάξεως ns) εισέρχονται στην CB του ημιαγωγού (TiO₂) στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Η στερεή ημιαγώγιμη τιτανία, απορροφά στην περιοχή του UV και βρίσκεται σε μορφή πορωδών νανοσωματιδίων, προκειμένου να έχουμε μεγάλη διεπιφάνεια ημιαγωγού/χρωστικής. Η CB της τιτανίας βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα από την κατάσταση των διεγερμένων e (S⁺/S^{*}) της χρωστικής. Έτσι, η χρωστική οξειδώνεται καθώς χάνει e. Τα e που απελευθερώνονται από τη χρωστική μεταφέρονται μέσω των νανοσωματιδίων της TiO₂ στην επαφή του πίσω μέρους του διαπερατού αγώγιμου ηλεκτροδίου (FTO ή ITO). Μέσω του εξωτερικού κυκλώματος τα e φτάνουν στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Στη συνέχεια τα e από το αντίθετο ηλεκτρόδιο (Counter Electrode, C.E.) ανάγουν τα ιόντα I₃⁻ (οξειδωμένη μορφή) του ηλεκτρολύτη σε I⁻ (αναγμένη μορφή) απελευθερώνοντας τα στοιχειομετρικώς απαιτούμενα e. Έτσι η αναγέννηση των e και επανασύσταση της βασικής κατάστασης της χρωστικής γίνεται λόγω της αποδοχής e από τα ιόντα I⁻ και της δυναμικής ισορροπίας του ζεύγους οξειδοαναγωγικής αντίδρασης των I₃⁻/I⁻ του ηλεκτρολύτη. Τέλος, το οξειδωμένο ενδιάμεσο ιόν I₃⁻ διαχέεται προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο και ανάγεται σε I⁻ ⁹⁵. Συνολικά, οι διεργασίες παραγωγής και μεταφοράς των φώτο-ηλεκτρονίων έχουν ως έναυσμα τα προσπίπτοντα φωτόνια της ηλιακής ακτινοβολίας. Παρόλα αυτά η διαδοχή των αντιδράσεων, που προκαλεί και τη ΔV (ροή ρεύματος) του εξωτερικού κυκλώματος είναι αυθόρμητη και συμβαίνει λόγω της κατάλληλης ενεργειακής στάθμης που έχουν οι: CB της TiO₂, τα HOMO και LUMO της χρωστικής και το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη (Εικόνα 21). Οι διεργασίες παραγωγής και μεταφοράς e σε ένα τυπικό DSSC φαίνονται στην Εικόνα 21 και συνοψίζονται στις παρακάτω αντιδράσεις:



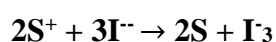
(1) Διέγερση χρωστικής.



(2) Εισχώρηση e στην τιτανία.



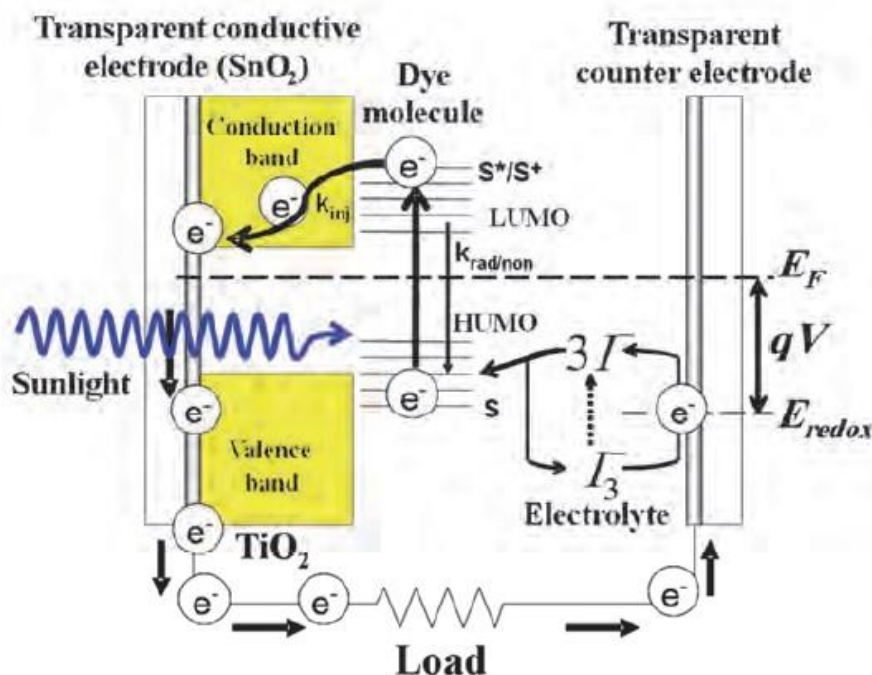
(3) Δημιουργία ΔV κυκλώματος.



(4) Αναγέννηση χρωστικής.



(5) Αντίδραση επαναδέσμευσης e.



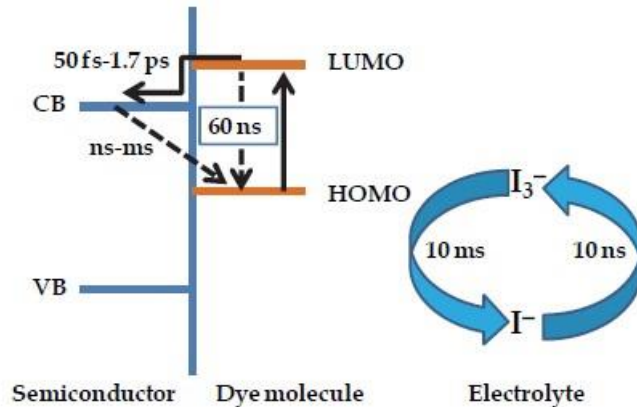
Εικόνα 21: Οι διεργασίες παραγωγής και μεταφοράς e^- σε ένα τυπικό DSSC ⁹¹.

3.4.3 Διεργασίες Αντίστροφες του Μηχανισμού Λειτουργίας.

Οι αντιδράσεις παραγωγής και μεταφοράς e^- (1)-(5) σε ένα κελί, όπως περιεγράφηκαν παραπάνω, δεν είναι μονόδρομες. Αντίθετα, πρόκειται για αμφίδρομες αντιδράσεις που βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία, σε τέτοιο βαθμό ώστε σε πολύ μεγάλο ποσοστό να υφίστανται στη μονόδρομη μορφή τους: (1)-(5). Η αντίθετη πορεία των αντιδράσεων, αντίθετη πορεία μεταφορά των e^- , σε ένα DSSC συμβάλλει αρνητικά στην απόδοση του κελιού του και περιλαμβάνει τα εξής στάδια ⁹⁶:

- Μεταφορά e^- από τον ημιαγωγό (τιτανία) στα μόρια χρωστικής (ευαισθητοποιητής).
- Επανασύνδεση των e^- με την οξειδωμένη μορφή του ηλεκτρολύτη. Η αντίθετη πορεία αυτή των e^- ονομάζεται και Dark Current.
- Μεταφορά e^- από τη διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής στα μόρια χρωστικής που βρίσκονται στη βασική τους μη-διεγερμένη κατάσταση.

Οι αντιδράσεις αντίστροφης πορείας και η κινητική των ηλεκτρονίων κατά τη φώτο-διέγερση ενός DSSC, έχουν μελετηθεί από τους Hara et.al ⁹⁷ μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου. Από αυτούς προέκυψε ότι η διαμόρφωση των τροχιακών της χρωστικής και διαφορά ενέργειας ΔE μεταξύ των LUMO της χρωστικής και της CB της TiO_2 επηρεάζουν σημαντικά το ρυθμό και την πορεία μεταφοράς e^- . Ακόμα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 22, είναι δυνατόν να προσδιοριστούν και οι αντίστοιχοι χρόνοι των βημάτων ανταλλαγής e^- , δίνοντας μας μια εικόνα για την ταχύτητα και την ένταση του κάθε φαινομένου.



Εικόνα 22: Οι διεργασίες αντίστροφου μηχανισμού λειτουργίας των DSSCs με τους αντίστοιχους χρόνους τους⁹⁸

Βλέπουμε δηλαδή ότι ο μηχανισμός που καθιστά λειτουργικό ένα φωτοβολταϊκό κελί, είναι αυτός της παραγωγής και της αυθόρμητης μεταφοράς e προς την χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη. Ο μηχανισμός αυτός αν και κυριαρχεί ποσοτικά, έχει την αντίθετη πορεία των e (διεπιφανειακή επανασύνδεση e και h) ως ανταγωνιστικό. Αναλογιζόμενοι ότι το μέσο μήκος διάχυσης των e είναι: $L_n = \sqrt{\tau_n D_n}$ (τ_n ο μέσος χρόνος ζωής ελεύθερου e και D_n ο συντελεστής διάχυσής του), μπορούμε να αντιληφθούμε γιατί τα DSSCs ανήκουν στην κατηγορία των thin-film PVs. Έχοντας όσο το δυνατόν μικρότερο πάχος, μήκος για να διασχίσουν τα e και χρόνο παραμονής ελεύθερου e , ευνοούμε τη δράση του κανονικού μηχανισμού ηλεκτρονιομεταφοράς, καθώς τείνει να δεσμεύει εντονότερα τα e στις αντιδράσεις του⁹⁹. Για να μετριάσει ο ρυθμός των αντίστροφων αντιδράσεων μεταφοράς των e , ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα κατά την επιλογή των επιμέρους υλικών που απαρτίζουν ένα κελί⁹⁵:

- Η μεταφορά φορτίου προς τον ημιαγωγό πρέπει να γίνεται με συγκεκριμένη κβαντική απόδοση (απορρόφηση φωτονίου/απελευθέρωση e).
- Τα τροχιακά LUMO του φωτοευαισθητοποιητή (χρωστική) πρέπει να είναι αρνητικότερα (χαμηλότερης ενέργειας) από την CB του ημιαγωγού, ενώ τα HOMO της χρωστικής αντίστοιχα θετικότερα από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη.
- Ο ρυθμός εισχώρησης των e στον ημιαγωγό πρέπει να είναι υψηλότερος από τον ρυθμό αποδιέγερσης των e της χρωστικής από τη διεγερμένη τους κατάσταση στη βασική.



3.5 Η Αρχιτεκτονική και τα δομικά μέρη των DSSCs.

Τα δομικά μέρη ενός DSSC, όπως φαίνονται και στην Εικόνα 21, αποτελούνται συνοπτικά από το διαπερατό ηλεκτρόδιο εργασίας (το οποίο αποτελείται από το αγωγίμο υπόστρωμα, το φιλμ ημιαγωγού και τη χρωστική), την χρωστική (ευαισθητοποιητή), το ενδιάμεσο στρώμα ηλεκτρολύτη και τέλος το αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η επιλογή των επιμέρους υλικών που απαρτίζουν τα μέρη του κελιού, γίνεται βάση των φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών. Όπως δείξαμε και παραπάνω, τα χαρακτηριστικά των υλικών αυτών πρέπει να προάγουν την αυθόρμητη ροή των ηλεκτρονίων εντός του κελιού αλλά και στο εξωτερικό κύκλωμα, προκειμένου να έχουμε την δημιουργία ΔV και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

3.5.1 Το Διαπερατό Ημιαγώγιμο Υπόστρωμα.

Στα DSSCs χρησιμοποιείται διαπερατό από την ορατή ηλιακή ακτινοβολία ημιαγώγιμο υπόστρωμα. Το υπόστρωμα λειτουργεί ως βάση για την απόθεση του φιλμ ημιαγωγού αργότερα αλλά και ως συλλέκτης ρεύματος, των παραγόμενων φωτοηλεκτρονίων. Τα χρησιμοποιούμενα υποστρώματα πρέπει να είναι εξαιρετικά διαπερατά (>80%) στην περιοχή του ορατού, ώστε να επιτρέπουν τη διέλευση όσο το δυνατόν μεγαλύτερου μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας προς την ενεργή του κελιού. Ακόμα η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υποστρώματος πρέπει να είναι υψηλή για να εξασφαλίζεται αποτελεσματική μεταφορά φορτίου και να ελαχιστοποιείται η απώλεια ενέργειας. Τα πλέον δημοφιλή υποστρώματα είναι τα αγωγίμα γυαλιά FTO (οξειδίου του κασσιτέρου με πρόσμιξη φθορίου, $\text{SnO}_2:\text{F}$, διαπερατότητα >75% και αντίσταση $8,5\Omega/\text{cm}^2$) ή ITO (συνδυασμός οξειδίων του Ινδίου και του κασσιτέρου, In_2O_3 και SnO_2 , διαπερατότητα >80% και αντίσταση $18\Omega/\text{cm}^2$). Οι Sima et.al¹⁰⁰ συνέκριναν την απόδοση που παρουσίαζαν ίδια DSSCs διαφοροποιώντας μόνο το είδος του υποστρώματος μεταξύ ITO και FTO. Προέκυψε ότι το FTO έδινε μεγαλύτερες τιμές απόδοσης (9,4%) σε σχέση με το ITO (2,4%), παρά το ότι είναι λιγότερο διαπερατό το ITO. Ακόμη, οι φωτοάνοδοι βασισμένοι στο FTO παρουσίαζαν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα κατά την ανόπτηση (450°C για 2h σε ατμόσφαιρα οξυγόνου), καθώς η αντίστασή τους παρέμεινε σταθερή ενώ αυτή των ITO αυξήθηκε από τα $18\Omega/\text{cm}^2$ στα $52\Omega/\text{cm}^2$ μετά το πέρας της ανόπτησης. Έτσι για τα DSSCs προτείνεται η χρήση FTO λόγω της μεγαλύτερης σταθερότητας, χαμηλότερου κόστους και υψηλότερου PCE που συμβάλλει να αποκτήσει το DSSC¹⁰⁰.

Όπως έχουμε είδη αναφέρει τα πολυμερή υποστρώματα είναι και αυτά δημοφιλή αν και συντελούν στην ανάπτυξη χαμηλότερου PCE στα DSSCs. Έτσι, πολυμερή διαπερατά υποστρώματα όπως PET και PEN με επικάλυψη οξειδίου ITO χρησιμοποιήθηκαν για τη κατασκευή εύκαμπτων DSSCs με τιμές PCE 1,8% και 7,8% αντίστοιχα¹⁰¹. Τέλος, μέταλλα όπως φιλμ ανοξειδωτού χάλυβα, βολφραμίου και τιτανίου μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως αγωγίμα υποστρώματα. Για χρήση

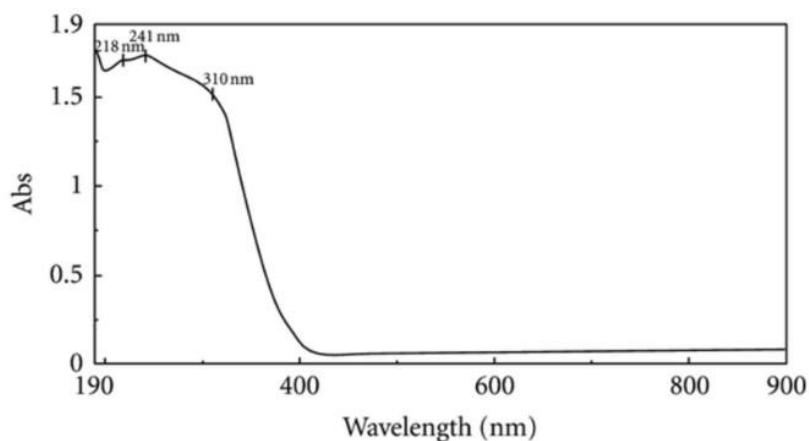


φίλμ από ανοξειδωτο ατσάλι ως υπόστρωμα, έχουν καταγραφεί αποδόσεις 6,1%. Η χρήση αυτού του είδους υποστρωμάτων έχει ως πολύ σημαντικά μειονεκτήματα το υψηλό τους κόστος αλλά και την διάβρωση που υφίστανται από τον ηλεκτρολύτη ¹⁰².

3.5.2 Το στρώμα ημιαγωγού.

Ο ημιαγωγός βρίσκεται τοποθετημένος πάνω από το διαπερατό υπόστρωμα και μας εξασφαλίζει την κατάλληλη επιφάνεια στην οποία γίνεται η ρόφηση των μορίων της χρωστικής. Τα σωματίδια του ημιαγωγού δέχονται τα διεγερμένα e από τα LUMO της χρωστικής και τα άγουν στο εξωτερικό κύκλωμα. Ο ρυθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων (και τελικά η PCE του κελιού) εξαρτάται κατά πολύ από την κρυσταλλικότητα, τη μορφολογία, τη φύση και την ελεύθερη επιφάνεια των σωματιδίων του ημιαγωγού. Οξειδία μετάλλων όπως τα: TiO_2 , ZnO , SnO_2 έχουν χρησιμοποιηθεί ως ημιαγωγά υλικά. Όμως, πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι τα DSSCs που βασίζονται στα οξειδία ZnO και SnO_2 έχουν χαμηλότερες τιμές συντελεστή απόδοσης από τα αντίστοιχα κελιά που λειτουργούν με ναοκρυσταλλική TiO_2 ¹⁰³. Ο πιο διαδεδομένος ημιαγωγός είναι το TiO_2 . Το διοξείδιο του τιτανίου είναι μη τοξικό, φθηνό, άφθονο και παρασκευάζεται εύκολα σε ναοκρυσταλλική δομή και μάλιστα υπό τη μορφή λεπτών υμενίων ⁹⁶.

Η τιτανία είναι ένας ημιαγωγός τύπου-n, μη τοξικός, αρκετά φθηνός, ανθεκτικός στη συνεχή έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία και απορρόφα ένα μικρό μέρος του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας στο τμήμα του UV. Οι δημοφιλέστερες κρυσταλλογραφικές του μορφές είναι ο ανατάσης (τετραγωνικό), το ρουτήλιο (τετραγωνικό) και ο μπρουκίτης (ορθορομβικό). Οι κυρίαρχες μορφές είναι ο ανατάσης και το ρουτήλιο, εκ των οποίων προτιμάται ο ανατάσης στις φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Η κρυσταλλογραφική αυτή μορφή προτιμάται λόγω της υψηλής ενέργειας της CB που υπολογίζεται στα 3,2 eV (η αντίστοιχη του ρουτηλίου είναι ~3 eV), του μεγάλου ενεργειακού της χάσματος E_g (3,2 eV) και της χημικής της σταθερότητας. Η διαδικασία μεταφοράς e στο ρουτήλιο είναι βραδύτερη συγκριτικά με τον ανατάση, η οποία υπερτερεί λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας μοναδιαίας κυψελίδας που έχει. Ακόμη, η μικρή αναλογία επιφάνειας/μονάδα όγκου του ρουτηλίου έχει σαν αποτέλεσμα να απορροφά λιγότερη ποσότητα χρωστικής και τα DSSCs που βασίζονται στο ρουτήλιο να είναι λιγότερο αποδοτικά ^{104, 105}. Τέλος, ακόμα και η μορφολογία του φίλμ τιτανίας (ανατάση) διαδραματίζει ουσιαστικό ρόλο στην απόδοση του κελιού. Η μικροδομή της επιφάνειάς του καθορίζει ουσιαστικά το πορώδες της, την αναλογία ελεύθερης επιφάνειας/όγκο φίλμ. Έτσι, όσο μεγαλύτερη η ελεύθερη επιφάνειά του φίλμ τόσο περισσότερα μόρια χρωστικής είναι δυνατόν να ροφηθούν σε αυτό, το φίλμ αποκτά μεγαλύτερη δυνατότητα σκέδασης της προσπίπτουσα ακτινοβολίας, ταχύτερη μεταφορά φορτίου και μεγαλύτερο χρόνο ζωής ελεύθερου e .



Εικόνα 23: Το φάσμα απορρόφησης UV/Vis φιλμ τιτανίας¹⁰⁶.

3.5.3 Η Χρωστική (Ευαισθητοποιητής) των DSSCs.

Οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται στα DSSCs είναι μια πληθώρα χρωμοφόρων ενώσεων των οποίων τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά και η συμβολή τους στη συμπεριφορά του κελιού διαφέρουν ανάλογα με τη μοριακή τους δομή και τη προέλευση τους. Οι κυριότερες κατηγορίες χρωστικών είναι οι ακόλουθες: Οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται ως ευαισθητοποιητές χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, στις οργανικές και τις ανόργανες, ανάλογα με τη δομή τους. Οι ανόργανες χρωστικές περιέχουν σύμπλοκα μετάλλων, όπως για παράδειγμα σύμπλοκα πολυπυριλιδίων ρουθηνίου και οσμίου, μεταλλική πορφυρίνη, και ανόργανες κβαντικές τελείες. Οι οργανικές χρωστικές μπορούν να είναι είτε φυσικές ή συνθετικές¹⁰⁷. Η κάθε κατηγορία χρωστικής έχει διαφορετικό μηχανισμό παραγωγής και μεταφοράς των φώτο-ηλεκτρονίων προς το στρώμα του ημιαγωγού, ανάλογα με τη μοριακή τους δομή. Σύμφωνα με τα παραπάνω οι χρωστικές που επιλέγονται θα πρέπει να πληρούν ορισμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ώστε να εξασφαλίζουν την αποδοτική λειτουργία του κελιού. Τα βασικά αυτά κριτήρια των μορίων είναι τα έξης^{95, 108}.

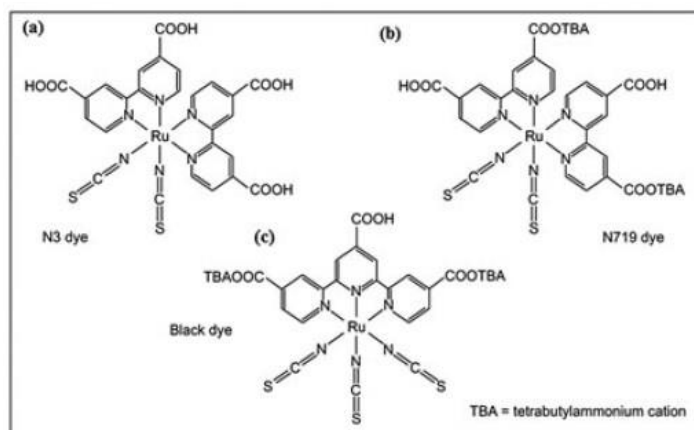
- 1) Τα μοριακά τροχιακά LUMO της χρωστικής να είναι αρνητικότερα ενεργειακά από τη CB της TiO_2 και τα αντίστοιχα τροχιακά HOMO της χρωστικής θετικότερα από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη.
- 2) Οι υποκαταστάτες του συμπλόκου της χρωστικής πρέπει να φέρουν υδρόφοβες ομάδες για να ενισχύουν την μακροπρόθεσμη σταθερότητα του κελιού και να ελαχιστοποιούν την άμεση επαφή του υδατοδιαλυτού ηλεκτρολύτη με την άνοδο (βραχυκύκλωμα).
- 3) Να απορροφούν στην περιοχή του ορατού (400nm-700nm).



- 4) Να προσροφώνται ισχυρά στην επιφάνεια των σωματιδίων της τιτανίας και να είναι σταθερά στην οξειδωμένη τους μορφή ώστε να γίνεται σε αποδοτικό βαθμό η αναγωγή τους από τον ηλεκτρολύτη.

Οι χρωστικές με βάση το Ru αυτές έχουν τη μορφή συμπλόκου με βάση το Ru^{+2} με υποκαταστάτες οργανικές ομάδες. Οι χρωστικές αυτές αποτελούν καλή επιλογή για την κατασκευή αποδοτικών κελιών για τους εξής λόγους: (1) Η οκταεδρική δομή του συμπλόκου παρουσιάζει ανοχή στην ελεγχόμενη τροποποίηση των υποκαταστατών του, (2) Οι φώτο-φυσικές/χημικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες του συμπλόκου του Ru^{+2} μπορούν να ρυθμιστούν μεταβάλλοντας τη σύσταση του συμπλόκου, (3) Το σύμπλοκο παρουσιάζει καλή διαλυτότητα και οι οξειδωμένες καταστάσεις του ευνοούν την μετάβαση e από τον ηλεκτρολύτη σε αυτό ¹⁰⁹. Πολύ γνωστές χρωστικές ρουθηνίου αποτελούν η N3, με την οποία οι Nazeeruddin et al. πέτυχαν απόδοση 10,3% ¹¹⁰ και η N719, με την οποία οι ίδιοι πέτυχαν απόδοση 11,2% ¹¹¹. Γενικότερα, οι χρωστικές ρουθηνίου κατηγοριοποιούνται ως: Καρβοξυλίου-Πολυπροπυδιλίου, Φωσφορικής ομάδας και Πολυπυρηνικές-Διπυριδυνικές. Η κυριότερη διαφορά μεταξύ των 2 πρώτων τύπων βρίσκεται στις ομάδες απορρόφησής τους, ενώ οι 2 πρώτες διαφέρουν με την τελευταία στο ότι η τελευταία έχει περισσότερα από ένα κέντρα μεταλλικού ιόντος ¹⁰⁷.

Όλες οι χρωστικές (όπως και αυτές του ρουθηνίου) που ανήκουν στην κατηγορία των χρωστικών μεταλλικών συμπλόκων, περιέχουν υποκαταστάτες 2 ειδών, τους υποκαταστάτες πρόσδεσης και τους βοηθητικούς υποκαταστάτες. Η ρόφηση των χρωστικών (χημική ή φυσική) στο στρώμα τιτανίας γίνεται με τη βοήθεια των υποκαταστατών πρόσδεσης και τις ενεργές ομάδες αγκύρωσης που έχουν. Τέτοιες ομάδες είναι οι καρβοξυλικές, οι φωσφορικές και άλλες. Παράλληλα, οι βοηθητικοί υποκαταστάτες χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του συμπλόκου (π.χ. οπτικές) μέσω της ανταλλαγής e MLCT (Metal Ligand Charge Transfer) μεταξύ των τροχιακών d^6 του μεταλλικού ιόντος και των μοριακών τροχιακών των υποκαταστατών ¹¹². Η ελεγχόμενη χημική μετατροπή των δύο ειδών υποκαταστατών είναι αυτή που οδηγεί στην μεταβολή της φυσικοχημικής συμπεριφοράς του συμπλόκου, αλλάζοντας της ενέργειες των μεταπτώσεων MLCT ¹¹³.



Εικόνα 24: Ο χημικός τύπος των γνωστότερων χρωστικών Ru(II) ¹⁰⁸.



3.5.4 Ο Ηλεκτρολύτης.

Σε ένα κελί τύπου DSSC, ο ρόλος του ηλεκτρολύτη είναι να αναγεννά τα μόρια της χρωστικής στη μη-οξειδωμένη τους μορφή, αφού αυτή έχει εισφέρει ηλεκτρόνια στην CB του ημιαγωγού. Οι ηλεκτρολύτες των DSSCs χωρίζονται σε 3 κατηγορίες ανάλογα με τη φυσική τους κατάσταση: Υγροί (ιοντικοί και οργανικοί), Στερεοί και Quasisolid State (σύνθετος πολυμερικός και υγρός ηλεκτρολύτης). Ο ηλεκτρολύτης δρα και ως ενδιάμεσο υλικό κατά τη μεταφορά θετικού φορτίου (οπές) ή προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η μακροπρόθεσμη σταθερότητα των DSSCs εξαρτάται από τις ιδιότητες του ηλεκτρολύτη. Έτσι και ο ηλεκτρολύτης με τη σειρά του οφείλει να επιλεγεί με βάση τα παρακάτω κριτήρια φυσικοχημικών χαρακτηριστικών ¹¹⁴:

- 1) Υψηλή χημική/ηλεκτροχημική και θερμική σταθερότητα και να μη δρα διαβρωτικά με τα υπόλοιπα δομικά μέρη του DSSC.
- 2) Το φάσμα απορρόφησης του ηλεκτρολύτη δεν πρέπει να επικαλύπτει τη περιοχή απορρόφησης της χρωστικής.
- 3) Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και χαμηλό ιξώδες, ώστε να επιτυγχάνεται ταχύτερη διάχυση των ηλεκτρονίων.

Ο ηλεκτρολύτης πρέπει να έχει δυναμικό οξειδοαναγωγής όσο το δυνατόν κοντινότερο με αυτό της αντίδρασης οξείδωσης της χρωστικής ($S \rightarrow S^+$) αλλά ικανό για να συντελέσει στη ποσοτική αναγέννηση των μορίων της χρωστικής. Εκτός των υπολοίπων, ένα ακόμα καίριο χαρακτηριστικό του ηλεκτρολύτη είναι η υψηλή κινητικότητα ιόντων που θα πρέπει να έχει εντός οργανικού διαλύτη. Ακόμα ο ηλεκτρολύτης πρέπει να επιδεικνύει χαμηλή ταχύτητα επανασύνδεσης μεταξύ της οξειδωμένης του μορφής και των ηλεκτρονίων αλλά και υψηλή κινητικότητα φορέων σε σχεδόν μηδενική υπέρταση στο αντίθετο ηλεκτρόδιο ¹¹⁵.

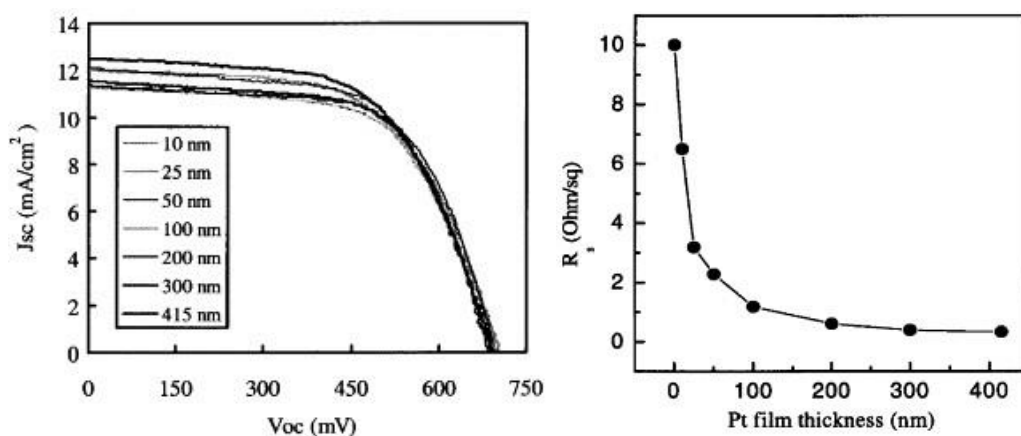
Από το σύνολο των ηλεκτρολυτών έχει επικρατήσει η οικογένεια του οξειδοαναγωγικού ζεύγους (I^-/I^{3-}), διαλυμένου συνήθως σε κοινό οργανικό διαλύτη. Ο ηλεκτρολύτης αυτός προσδίδει υψηλή κινητικότητα στους φορείς μέσω της οξειδοαναγωγικής του δράσης. Η απελευθέρωση ηλεκτρονίων κατά την οξείδωση του I^- είναι ικανοποιητικά γρήγορη ώστε να διασφαλίσει την επιτυχή αναγέννηση της χρωστικής, ενώ η αναγωγή του I^{3-} στην φωτο-άνοδο είναι αρκετά αργή ώστε να επιτρέπει υψηλή συλλογή φορέων. Η συμπεριφορά αυτή του ηλεκτρολύτη σε συνδυασμό με την εξαιρετική σταθερότητα αυτού του οξειδοαναγωγικού ζεύγους, καθιστά το είδος αυτό κυρίαρχο σε ερευνητικές και εμπορικές εφαρμογές των DSSCs¹¹⁶. Παρά τα θετικά στοιχεία του, ο ηλεκτρολύτης αυτός παρουσιάζει ορισμένα αρνητικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υπονομεύοντας την απόδοση του κελιού. Γίνονται προσπάθειες αντικατάστασής του από νέα υλικά και ηλεκτρολύτες, όπως αυτοί των συμπλεγμάτων Co των οποίων τα χαρακτηριστικά συντελούν στη διαμόρφωση υψηλότερων συντελεστών απόδοσης για τα κελιά ¹¹⁷. Συγκεκριμένα οι ηλεκτρολύτες αυτής της οικογένειας απορροφούν στην περιοχή του μπλε ορατού, υποβαθμίζοντας έτσι την PCE του κελιού. Τέλος, οι αντιδράσεις διάβρωσης μεταξύ



των ιόντων I/I^{3-} και μετάλλων υπονομεύουν τη σταθερότητα του κελιού και ο μηχανισμός της αντίδρασης αναγωγής των κατιόντων της χρωστικής από το ιώδιο είναι ακόμα υπό διερεύνηση ¹¹⁶.

3.5.5 Το Αντίθετο Ηλεκτρόδιο (Counter Electrode, CE).

Το CE διαδραματίζει διπλό ρόλο στη λειτουργία του κελιού. Αρχικά, το ηλεκτρόδιο αυτό λειτουργεί ως μέσω συλλογής h και εισαγωγής e από το εξωτερικό κύκλωμα τα οποία διαχέονται προς την οξειδωμένη μορφή του ηλεκτρολύτη και συμμετέχουν στην αντίδραση αναγωγής της και την αναγέννηση του. Το ίδιο ηλεκτρόδιο δρα και ως καταλύτης της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης του ηλεκτρολύτη. Η Pt, σε νανοκρυσταλλική μορφή, επιταχύνει την αντίδραση αναγωγής λόγω της υψηλής της πυκνότητας ανταλλαγής ρεύματος. Έτσι, συνήθως επιλέγεται Pt, η οποία επιστρώνεται σε γυαλί FTO, που πληροί τις προϋποθέσεις και επιπλέον δε διαβρώνεται από τον ηλεκτρολύτη. Η σύνθεση του στρώματος του καταλύτη μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες μεθόδους όπως: διάλυση του άλατος $PtCl_6$ σε ισοπροπανόλη, ηλεκτροαπόθεση, απόθεση ατμών κ.α. προσφέροντας διαφορετικές ιδιότητες στη δράση του στρώματος Pt ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής ¹¹⁸. Συγκεκριμένα, οι Fang et. al ¹¹⁹, δημιουργώντας στρώμα Pt με την τεχνική sputtering (magnetron), σε υπόστρωμα FTO έδειξαν πως εκτός από τη μορφολογία διαφέρει και η ειδική αντίσταση που αναπτύσσει το στρώμα ανάλογα με το πάχος του. Έτσι, ο τρόπος παρασκευής του στρώματος επηρεάζει τελικά και την PCE του κελιού. Στην Εικόνα 25 φαίνεται η μεταβολή του πάχους του CE πλατίνας, Pt, σε σχέση με την ειδική του αντίσταση και τελικά της PCE του DSSC.



Εικόνα 25: Η μεταβολή της ειδικής αντίστασης του CE και της PCE του DSSC με το πάχος της Pt ¹¹⁹.



Παρά το ότι η χρήση Pt ως CE συμβάλλει θετικά στην ανάπτυξη μεγάλων PCE για τα DSSCs και μακροπρόθεσμης σταθερότητας, έχει αποδειχθεί ότι η καταλυτική δραστηριότητα της Pt μειώνεται με το χρόνο λειτουργίας του κελιού, παρουσία του ζεύγους I/I^{3-} . Η μείωση της δραστηριότητας αποδίδεται στην αλλοίωση των ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων της Pt αλλά και στη σταδιακή απομάκρυνση του ίδιο του στρώματος Pt από το υπόστρωμα FTO¹²⁰. Έτσι, έχουν γίνει προσπάθειες αντικατάστασης της ακριβής Pt με εναλλακτικά ηλεκτρόδια CE άνθρακα ή με άλλα οξείδια μετάλλων.

3.6 Η Σταθερότητα των DSSCs.

Η σταθερότητα των DSSCs εξαρτάται από τη σύσταση και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των επιμέρους δομικών στοιχείων που τα απαρτίζουν. Η σταθερότητα του συστήματος των DSSCs εξαρτάται από την ισορροπία των αντιδράσεων ηλεκτρονιομεταφοράς, αλλά και τη φυσικοχημική σταθερότητα των επιμέρους στοιχείων του. Σύμφωνα με τη σύσταση των περισσότερων γνωστών δομικών στοιχείων DSSCs, που έχουμε ήδη αναφέρει, μπορούμε να πούμε πως τα κελιά αυτά είναι ευάλωτα στα παρακάτω είδη υποβάθμισης της σταθερότητας¹²¹:

- 1) Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος (I/I^{3-}) του ηλεκτρολύτη του κελιού, είναι διαλυμένο σε οργανικό διαλύτη (υγρό διάλυμα), το οποίο μπορεί να διαρρεύσει εκτός του κελιού σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η δράση μπορεί να αποτραπεί με πολύ καλή μόνωση του κελιού.
Αν και η τιτανία είναι ένας πολύ αποδοτικός φωτοκαταλύτης, μπορεί να συμβάλλει στην υποβάθμιση των οργανικών υλικών (χρωστική, διαλύτης ηλεκτρολύτη) λόγω της γειννιάσής της με τα υλικά αυτά υπό την UV ακτινοβολία της ηλιακής ακτινοβολίας. Η UV ακτινοβολία μπορεί να οδηγήσει σε διέγερση των e της CB της τιτανίας σε βαθμό τέτοιο ώστε να ακολουθήσουν αντίθετη πορεία ανάγοντας τη χρωστική ή τον ηλεκτρολύτη.
- 2) Σε υψηλές θερμοκρασίες (>65°C) υπάρχει ο κίνδυνος εξάτμισης του διαλύτη του ηλεκτρολύτη. Σαν αποτέλεσμα έχουμε την αύξηση του ιξώδους του ηλεκτρολύτη, τη μη ομοιόμορφη κατανομή του και τελικά τη χαμηλή κινητικότητα φορέων. Αυτή η δράση μπορεί να αποτραπεί με πολύ καλή μόνωση του κελιού.



3.7 Η ενσωμάτωση των CQDs στα DSSCs.

Όπως αναλύεται και στο κεφάλαιο 2, οι CQDs παρουσιάζουν αξιοσημείωτες οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να ρυθμιστούν και να γίνουν εντονότερες με την κατάλληλη νόθευση των CQDs. Ιδιαίτερα οι οπτικές ιδιότητες ενισχύονται αρκετά με τη νόθευση ή/και συνόθευση με στοιχεία όπως N και S (N,S-CQDs) ¹²².

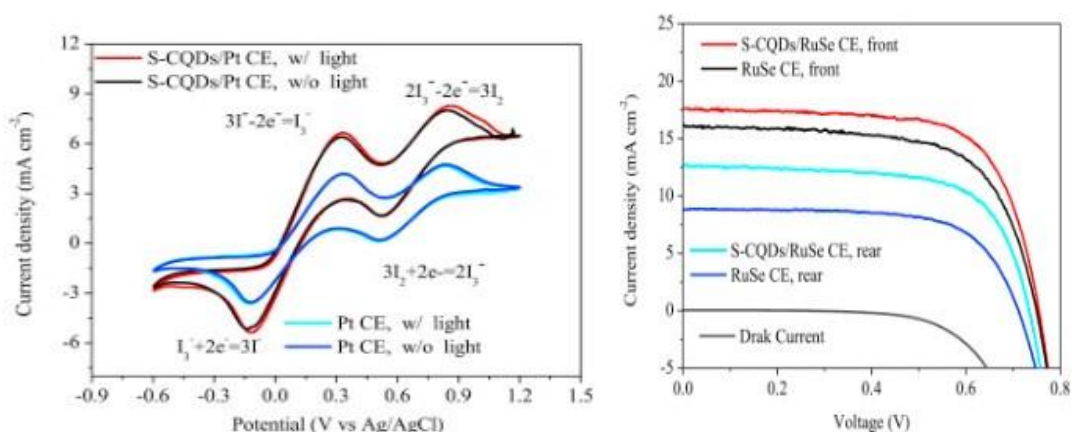
Οι κβαντικές τελείες άνθρακα ενσωματώνονται στα DSSCs με σκοπό την αύξηση του βαθμού απόδοσης τους αλλά και την ενίσχυση της σταθερότητάς τους. Οι φυσικοχημικές δράσεις των CQDs στα DSSCs αφορούν στη διευκόλυνση της ηλεκτρονιομεταφοράς αλλά και στην αξιοποίηση του φθορισμού που παρουσιάζουν τα σωματίδια αυτά. Η «αναγωγή» αυτή της ακτινοβολίας UV σε ορατή, επιτρέπει την αξιοποίησή της από το ενεργό στρώμα χρωστικής, με αποτέλεσμα την περαιτέρω απελευθέρωση φορέων και τη δημιουργία μεγαλύτερης διαφοράς δυναμικού. Έτσι, το ίδιο κελί με την προσθήκη CQDs παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση καθώς εκμεταλλεύεται σε μεγαλύτερο βαθμό ίδιας έντασης και ποιότητας ακτινοβολία. Οι CQDs συμβάλουν στην αύξηση της PCE του κελιού τόσο συμβάλλοντας στην αποτελεσματικότερη ηλεκτρονιομεταφορά και την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος αλλά και μέσω του φθορισμού καθώς απορροφούν σε μέρος του UV και εκπέμπουν στο ορατό που είναι αξιοποιήσιμο από τη κατάλληλη χρωστική ¹²³. Ο μηχανισμός συμβολής των CQDs διαφέρει ανάλογα με τη θέση τους στο κελί ¹²⁴. Ενδεικτικά, οι CQDs μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συνευαισθητοποιητές με τη χρωστική στο WE, ως υλικό συλλογής ή στο CE, σαν τροποποιητές για την τιτανία και ως φιλμ προστασίας και ενίσχυσης της απόδοσης του κελιού.

3.7.1 CQDs στο οπτικά διαπερατό CE ενός DSSC.

Οι Zhang et.al ¹²⁵ έκαναν χρήση S-CQDs για την κατασκευή ενός σύνθετου διαπερατού CE φιλμ Pt/FTO. Συγκεκριμένα, οι CQDs παρασκευάστηκαν από βιομάζα με bottom-up υδροθερμική μέθοδο και ενσωματώθηκαν μαζί με τη Pt στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η δημιουργία αυτού του σύνθετου ηλεκτροδίου είχε σαν αποτέλεσμα την αυξημένη καταλυτική δράση του CE λόγω της Pt (αν και σε μικρότερη ποσότητα) αλλά και των S-CQDs. Μέσω μετρήσεων CV υπολογίστηκαν τα νέα δυναμικά οξειδωσης και αναγωγής του ηλεκτρολύτη με το νέο ηλεκτρόδιο, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 26. Οι νέες τιμές των δυναμικών οξειδωσης, δείχνουν πως ενίσχυσαν την καταλυτική δράση του CE λόγω του συνεργετικού φαινομένου ηλεκτρονιομεταφοράς στην οξειδωμένη μορφή του ηλεκτρολύτη. Η ενισχυμένη καταλυτική δράση του ηλεκτροδίου είχε σαν αποτέλεσμα να καταγραφεί μεγαλύτερος βαθμός απόδοσης 9,15% για το κελί. Ακόμα, τα κελιά αυτά αποδείχτηκαν λειτουργικά (bifacial DSSCs) και κατά την ακτινοβόληση τους από τη πλευρά του ηλεκτροδίου CE (rear), καταγράφοντας συντελεστή απόδοσης 6,26%. Κατά τη Bifacial λειτουργία των κελιών, οι CQDs δρουν μέσω 3 μηχανισμών ¹²⁶:



- 1) Η απορρόφηση φωτός από τις CQDs εξασφαλίζει μια υπεριώδη (σχεδόν υπέρυθη) οδό αποδιέγερσης (down-conversion).
- 2) Δρουν καταλυτικά στο CE, συλλέγοντας e από το εξωτερικό κύκλωμα. Όταν η ακτινοβολία προσπίπτει στο υπόστρωμα FTO του CE (rear side), διεγείρει τις CQDs με αποτέλεσμα ηλεκτρόνια να μεταπηδούν από τα LUMO των CQDs στο ηλεκτροδίου Pt/FTO.
- 3) Διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως δότες e , προωθώντας την αναγωγή του ηλεκτρολύτη από την οξειδωμένη του μορφή (I^3^-) στην I^- .

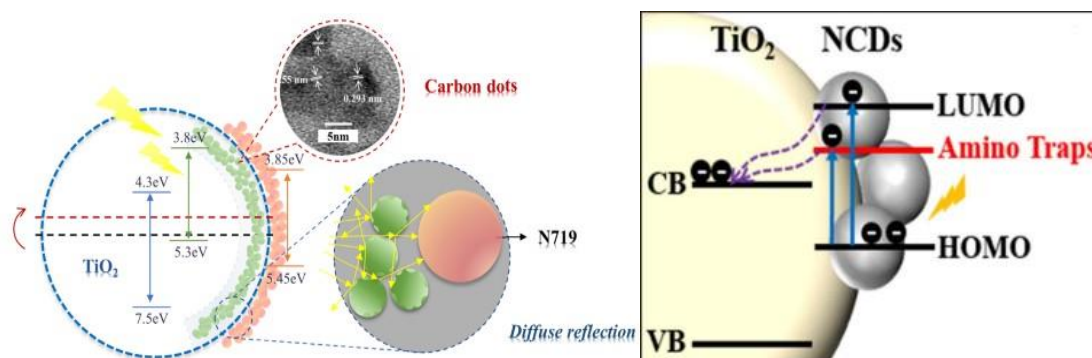


Εικόνα 26: Το διάγραμμα J-V της CV (αριστερά) και το J-V της LSV (δεξιά) για τον υπολογισμό της PCE για το κλασσικό και το σύνθετο ηλεκτρόδιο Pt¹²⁵.

3.7.2 Τροποποιημένο στρώμα TiO₂ με CQDs στο σύνθετο WE.

Οι CQDs αλλά και οι N-CQDs έχουν δείξει σημαντική συνεισφορά στη βελτίωση της απόδοσης των DSSCs όταν αυτές ενσωματώνονται στη φωτοάνοδο, τροποποιώντας το στρώμα τιτανίας. Από τις μετρήσεις απόδοσης οι Rezaei et.al παρατήρησαν πως η PCE του κελιού αυξάνεται καθώς αυξανόταν και το ποσοστό των CQDs στο σύνθετο στρώμα ημιαγωγού. Οι CQDs συμβάλλουν ουσιαστικά στην αύξηση του ρυθμού μεταφοράς ηλεκτρονίων προς τη χρωστική, ενισχύοντας τον διαχωρισμό φορέων¹²⁷. Όταν προστίθεται ένα στρώμα CQDs στην επιφάνεια της τιτανίας, τότε οι CQDs δρουν σαν στοιβάδα σκέδασης φωτός βελτιώνοντας σημαντικά την αξιοποίηση της προσπίπτουσα ακτινοβολίας. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 27, οι επιφανειακές ομάδες των N-CQDs εισάγουν ενδιάμεσης ενέργειας τροχιακά (trap-states) στη διεπιφάνειά τους με τον ημιαγωγό. Ακόμα, συγκρίνοντας τις απλές CQDs με τις N-CQDs, φαίνεται πως οι τελευταίες εισάγουν επιπλέον ενεργειακά επίπεδα μεταξύ των τροχιακών-π του C και π* του O¹²⁸. Με τη διέγερσή τους οι N-CQDs μπορούν να απορροφήσουν φωτόνια σχετικά χαμηλής ενέργειας, συμβάλλοντας στη παραγωγή περισσότερων φώτο-ηλεκτρονίων. Τελικά, έχουμε περισσότερα e να μεταφέρονται στη CB της τιτανίας και μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος για το ηλεκτρόδιο του κελιού¹²⁹.

Η χρήση των CQDs και σε άλλους ημιαγωγούς όπως το ZnO ¹³⁰ είχε παρόμοια αποτελέσματα αυξημένων PCEs σε κελιά τροποποιημένης ανόδου¹²⁴. Οι CQDs, κάνοντας θετικότερο το ενεργειακό δυναμικό της CB του ημιαγωγού, συμβάλλουν τελικά θετικά στο ρυθμό διαχωρισμού και μεταφοράς των φώτο-e. Ακόμα, η εισαγωγή N-CQDs συμβάλλει στη μείωση του οπτικού ενεργειακού διακένου του ZnO , μεταφέροντας παράλληλα e από τα σωματίδια δότες (οι N-CQDs και οι αμινικές τους ομάδες) στην CB του ZnO . Τέλος, οι CQDs ταυτόχρονα με τις προηγούμενες δράσεις τους, αποτρέπουν την επανασύνδεση e-h, ενώ ταυτόχρονα η εκπεμπόμενη ενέργεια διέγερσης (φθορισμός) των N-CQDs ενισχύει την φωτοβολταϊκή απόδοση^{131, 132}.



Εικόνα 27: Η μορφή της τροποποιημένης φωτοανόδου μακροσκοπικά (αριστερά) και η διαμόρφωση των τροχιακών που προκαλεί η τροποποίηση με N-CQDs^{123, 129}.

3.7.3 Οι CQDs ως συνευαισθητοποιητές της χρωστικής (co-sensitizers).

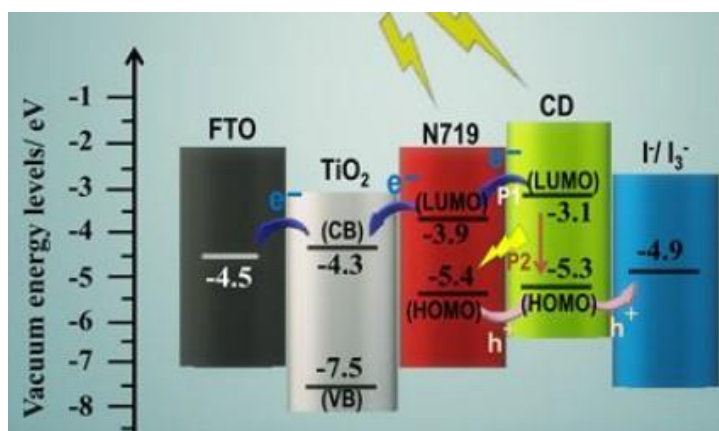
Ο υψηλός βαθμός απόδοσης των DSSCs βασίζεται στην ικανότητά τους να αξιοποιούν όσο το δυνατόν περισσότερο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας, αλλά και την ικανότητα του ηλεκτροδίου εργασίας να μεταφέρει τα παραγόμενα φώτο-ηλεκτρόνια μέσω του φιλμ ημιαγωγού προς το εξωτερικό κύκλωμα. Όμως, οι σχετικά χαμηλές αποδόσεις των DSSCs αποδίδονται κυρίως στην περιορισμένη ανταπόκριση προς το ευρύ φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας και την αντίθετη δράση της αντίδρασης ανασυνδυασμού φορέων e-h. Έτσι, προκειμένου να βελτιωθεί ο συντελεστής απόδοσης των κελιών, εισάγονται οι CQDs (απλές ή νοθευμένες) ως συνευαισθητοποιητές με τη χρωστική, αξιοποιώντας δηλαδή, το μήκος κύματος φθορισμού (και απορρόφησης) των CQDs αλλά και τον υψηλό τους ρυθμό ηλεκτρονιομεταφοράς. Σε αυτή τους την εφαρμογή οι CQDs ενσωματώνονται με ρόφηση, μέσω spin-coating στο στρώμα TiO_2 /προσροφημένης χρωστικής.

Συγκεκριμένα, οι Zhao et.al¹³³ χρησιμοποιώντας ως συνευαισθητοποιητή της χρωστικής N719 τις N-CQDs κατέγραψαν PCE 9,29%. Η χρωστική N719 έχει σχετικά περιορισμένο φάσμα απορρόφησης και παρουσιάζει υψηλό ρυθμό επανασύνδεσης e-h μεταξύ της διεγερμένης και οξειδωμένης μορφής ($S|S^*/S^+$) της χρωστικής, δρώντας αρνητικά στην PCE του κελιού. Έτσι, σε αυτή την εργασία, η εισαγωγή των N-CQDs



έγινε για να διευρύνει το φάσμα απορρόφησης του DSSC, μέσω του φθορισμού των N-CQDs, (ενεργή περιοχή) και να προωθήσει την ταχύτατη εξαγωγή των φωτο-ε από τη χρωστική N719 ¹³³.

Σε παρόμοια εφαρμογή κινήθηκε και η εργασία των Bora et.al ¹³⁴ όπου η συννευστητοποίηση της χρωστικής N719 με CQDs είχε ως αποτέλεσμα DSSCs με PCE 6,9%. Ο αρχικός ευαισθητοποιητής N719 απορροφά ακτινοβολία με μήκος κύματος 533nm διεγείροντας τα e της από τα HOMO στα LUMO τροχιακά της. Οι φωτο-δημιουργούμενες h της χρωστικής, ενισχύουν με τη σειρά τους την οξείδωση των ιόντων I του ηλεκτρολύτη. Έτσι, οι CQDs συμβάλλουν στην αύξηση της PCE πάλι με την επιπλέον απορρόφηση ακτινοβολίας (442nm) και το φθορισμό που επιδεικνύουν, αλλά και διευκολύνοντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων και τη πυκνότητα ρεύματος. Η ενεργειακή συνάφεια των CQDs με τα υπόλοιπα στοιχεία του κελιού, καθορίζεται από την ενεργειακή στάθμη των HOMO και LUMO τροχιακών τους, ώστε να συμμετέχουν και να διευκολύνουν την μετάβαση των e. Οι ενέργειες των τροχιακών αυτών των CQDs, προσδιορίζονται μέσω της τεχνικής CV και υποδεικνύουν τη θέση των CQDs και την ένταση της συμβολής τους στα φαινόμενα μεταφοράς φορτίου σε ένα κελί DSSC (Εικόνα 28) ¹³⁴.



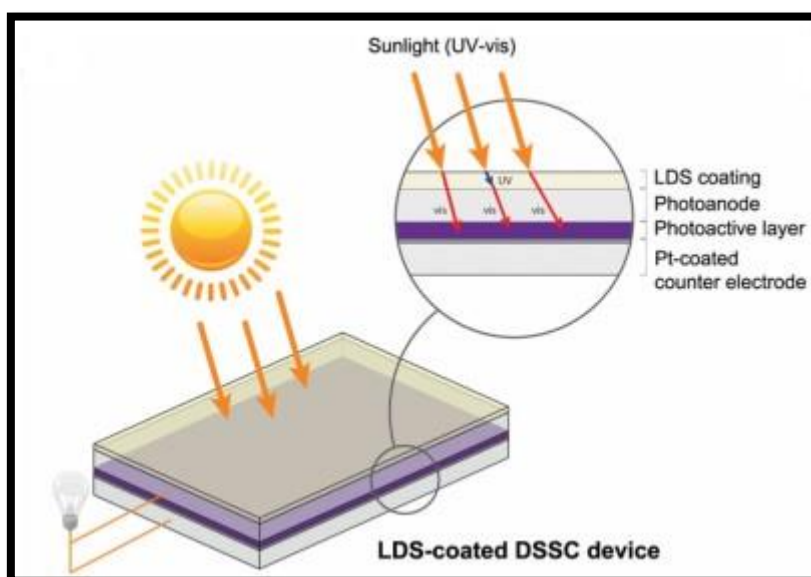
Εικόνα 28: Η θέση και η λειτουργία των CQDs ως συννευστητοποιητή χρωστικής σε DSSCs ¹³⁴.

3.7.4 DSSCs με Εξωτερική Επικάλυψη (Coating) φιλμ CQDs.

Είδαμε πως ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι οπτικές ιδιότητες των κβαντικών τελειών, κυρίως ο φθορισμός και η απορρόφηση υπεριώδους. Τα τελευταία χρόνια, υπάρχουν πολλές μελέτες που αξιοποιούν τον φθορισμό των CQDs στα DSSCs, κυρίως μέσω ενσωμάτωσης τους σε όλα τα μέρη των DSSCs, αλλά έχουν



χρησιμοποιηθεί και ως εξωτερική επικάλυψη. Κατά την εφαρμογή αυτή οι CQDs δεν έρχονται καθόλου σε επαφή με τα μέρη του κελιού οπότε δεν υπάρχει κίνδυνος ασυμβατότητας τροχιακών ή διαλυτών. Ο φθορισμός, έχει αναδειχθεί ως μια πολύ αποτελεσματική λύση για την βελτίωση της PCE των κελιών, καθώς εκμεταλλεύεται την "αναγωγή" (Luminescent Down-Shift, LDS) της UV που απορροφούν, σε ορατή μέσω της επανεκπομπής της σε μεγαλύτερα λ (Energy Down-Shift, EDS). Συγκεκριμένα, οι Riaz et. al ¹³⁵ χρησιμοποίησαν N-CQDs σαν εξωτερικό στρώμα EDS σε DSSCs, με συνδετική ουσία (binder) M-TEX μέσω spin-coating για τη διασύνδεση των CQDs με την επιφάνεια του γυαλιού. Στα κελιά καταγράφηκε αύξηση της PCE κατά 10%. Στο τμήμα 3.6, είδαμε πως η TiO_2 αν και απορροφά στο UV, η συνεχής ακτινοβολία με UV ακτινοβολία (light soaking) συντελεί στη διέγερση των e της CB της τιτανίας σε βαθμό τέτοιο ώστε να ακολουθήσουν αντίθετη πορεία, ανάγοντας τη χρωστική ή τον ηλεκτρολύτη (φωτοκαταλυτική δράση της τιτανίας). Η σύνθεση του στρώματος CQDs απαιτεί την επικάλυψη της μη αγωγίμης πλευράς του FTO με το διάλυμα CQDs (spin-coating) και τη μετέπειτα θέρμανση ($80\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min), ώστε να διασφαλισθεί η μοριακή διασύνδεση (cross-linking) και η απαραίτητη πρόσφυση μεταξύ της επιφάνειας του γυαλιού και των N-CQDs.



Εικόνα 29: Η δομή DSSCs με επικάλυψη φθορίζουσας LDS (CQDs) ουσίας ¹³⁶.



3.8 Τα φωτοβολταϊκά κελιά περοβσκίτη (PSCs).

Από το σύνολο των τεχνολογιών εκμετάλλευσης της ηλιακής ενέργειας, τα φωτοβολταϊκά 4^{ης} γενιάς είναι τα πλέον σύγχρονα και αυτά που χρησιμοποιούν ναοϋλικά για την αποδοτικότερη εκμετάλλευση όλο και μεγαλύτερου μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας, αλλά και τον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό των φορέων και αξιοποίηση της ενέργειάς τους¹³⁷. Στην τελευταία αυτή οικογένεια ανήκουν και τα φωτοβολταϊκά περοβσκίτη με ενσωματωμένες N,S-CQDs.

3.8.1 Η δομή του περοβσκίτη.

Το όνομα Περοβσκίτης χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά για ένα ορυκτό αποτελούμενο από Ασβεστούχο τριοξείδιο του Τιτανίου (CaTiO₃). Το ορυκτό ανακαλύφθηκε από τον Gustav Rose το 1839 στα Ουράλια όρη της Ρωσίας. Γενικά η δομή του περοβσκίτη περιγράφεται από το τύπο ABX₃. Όπου το A και το B είναι κάποιο κατιόν και το X είναι κάποιο ανιόν. Η κρυσταλλογραφική αναλογία τους είναι αντίστοιχα 1:2:1 και η πλεγματοκή του κυψελίδα είναι ένας κύβος όπου στο κέντρο του υπάρχει το κατιόν A, στις τέσσερις κορυφές του το κατιόν B και στα κέντρα των πλευρών του υπάρχει το ανιόν X. Η αντικατάσταση του A με το B κατιόν είναι ισοδύναμη αναπαράστασης, με το ανιόν να εμφανίζεται στα μέσα της κάθε ακμής¹³⁸. Στους περοβσκίτες που χρησιμοποιούνται στα φωτοβολταϊκά συστήματα, συνήθως το A είναι κάποιο οργανικό κατιόν όπως το μεθυλαμμώνιο (CH₃NH₃)⁺, το B κάποιο μεγάλο ανόργανο κατιόν, όπως ο δισθενής μόλυβδος και το X είναι ένα κάπως μικρότερο αλογονοειδές ανιόν, συνήθως το χλωρίδιο (Cl⁻) ή το ιωδίδιο (I⁻). Γι' αυτό και οι συγκεκριμένοι περοβσκίτες λέγονται και υβριδικοί, διότι αποτελούνται από ανόργανα αλλά και από οργανικά στοιχεία¹³⁹.

Για να διατηρηθεί το κυβικό πλέγμα περοβσκίτη σταθερό, απαιτείται το ιοντικό μέγεθος των τριών (ABX) ιόντων να ικανοποιεί ένα περιορισμό στην τιμή ενός παράγοντα ανοχής (t, παράγοντας Goldsmith), ο οποίος υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση (1.2). Αυτός ο παράγοντας πρέπει να έχει τιμή μεταξύ του 0,75 και 1 (0,75 < t < 1), με την ιδανική και τέλεια περοβσκιτική δομή να έχει την τιμή t=1.

$$t = (R_X + R_B) / [\sqrt{2} (R_X + R_A)] \quad (1.2)$$

όπου R_X, R_A, R_B = οι ιοντικές ακτίνες των X, A, B ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος του περοβσκίτη αντίστοιχα.

Οι μεταβολές στον παράγοντα ανοχής προσδιορίζουν τις φυσικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές και διηλεκτρικές ιδιότητες της δομής. Οι περοβσκίτες διαθέτουν σημαντικές δυνατότητες σαν υλικά φωτοβολταϊκών στοιχείων. Ανάλογα με τα άτομα που απαρτίζουν τη μοναδιαία κυψελίδα του περοβσκίτη, αυτός αποκτά διαφορετικές φωτοηλεκτρικές ιδιότητες. Ένας από τους πιο διαδεδομένους περοβσκίτες είναι ο υβριδικός (οργανικός-ανόργανος) μεθυλαμμωνιακός τριαλογονοειδής μόλυβδος

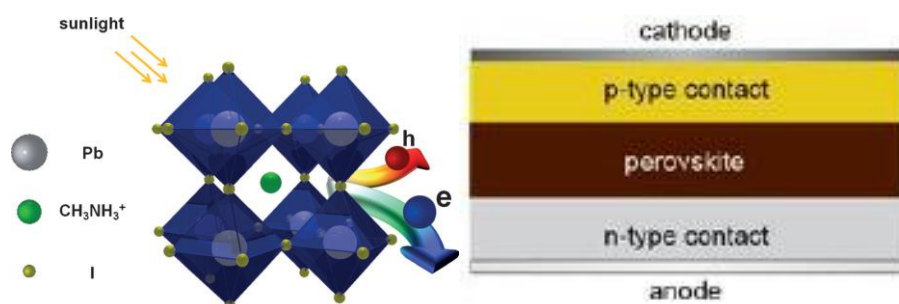


($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$), όπου το X μπορεί να αντικατασταθεί από ιώδιο, βρώμιο ή χλώριο, δίνοντας κάθε φορά διαφορετικού ενεργειακού διακένου ημιαγωγό, που κυμαίνεται από 1,5 έως 2,3 eV¹⁴⁰.

3.8.2 Η δράση του περοβσκίτη στα PSCs.

Οι περοβσκίτες παρουσιάζουν κάποιες ηλεκτρικές ιδιότητες, λόγω της δομής και της χημικής τους σύστασης, που τους καθιστούν αρκετά προσφιλή για την αξιοποίησή τους σε φωτοβολταϊκά συστήματα. Συγκεκριμένα, η κινητικότητα των φορέων (e και h) στις περοβσκιτικές δομές: είναι πολύ υψηλή (έως 10 cm²/Vs), εμφανίζουν πολύ υψηλό συντελεστή απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας και η μέση ελεύθερη διαδρομή των φορέων φθάνει έως και το 1 μm ή αρκετές εκατοντάδες nano-seconds χρόνος ζωής του εξιτονίου^{138,141}. Αρχικά, οι περοβσκίτες χρησιμοποιήθηκαν σαν ευαισθητοποιητές (sensitizers) σε φωτοβολταϊκά στοιχεία ευαισθητοποιημένης χρωστικής, αλλά οι αποδόσεις ήταν μικρές και ακόμα μικρότερη ήταν η διάρκεια ζωής των στοιχείων αφού ο υγρός ηλεκτρολύτης αντιδρούσε με τον υδατοδιαλυτό περοβσκίτη¹⁴².

Πλέον οι περοβσκίτες χρησιμοποιούνται ανεξάρτητα στα PSCs. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται ως στρώμα μεταφοράς οπών η ένωση Spiro-MeOTAD (2,20,7,7,0-tetrakis-(N,N-dimethoxyphenyl-amine)-9,90-spirobi-fluorene) πετυχαίνοντας καλές αποδόσεις και σταθερότητα¹⁴³. Τα υβριδικά περοβσκιτικά υλικά (οργανικοί-ανόργανοι περοβσκίτες) δεν έχουν την ανάγκη μεσοπορώδους υλικού για να λειτουργήσουν σε φωτοβολταϊκή διάταξη αφού λειτουργούν από μόνα τους σαν ημιαγωγοί τύπου-n. Εάν χρησιμοποιηθούν δηλαδή, λεπτά υμένια περοβσκίτη, η δημιουργία φορτίων (και των ηλεκτρονίων και των οπών) μπορεί να γίνει στο ίδιο το λεπτό υμένιο περοβσκίτη. Έτσι οι διάφορες μελέτες έχουν καταλήξει στην σύγχρονη πλέον δομή των περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών στοιχείων, που είναι αυτή της συμπαγούς διεπαφής υβριδικού περοβσκίτη. Η δομή αυτή αποτελείται από στερεά στρώματα τα οποία εναποτίθενται το ένα πάνω στο άλλο. Η ενεργή στρώση είναι ο υβριδικός περοβσκίτης, με πάχη που φτάνουν μέχρι και εκατοντάδες νανόμετρα. Δηλαδή, η δημιουργία και των 2 φορέων (e και h) συμβαίνει στην ίδια περιοχή/υλικό, στον περοβσκίτη (λόγω των ευνοϊκών ιδιοτήτων του) και έπειτα οι φορείς αυτοί συλλέγονται από τα υπόλοιπα επιλεγμένα υλικά του PSC που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη συνάφεια με τον εκάστοτε φορέα. Στην ουσία, στα φωτοβολταϊκά στοιχεία συμπαγούς περοβσκίτη, η δομή του στοιχείου είναι αυτή μιας p-i-n επαφής ή μιας n-i-p επαφής, όπου ο υβριδικός περοβσκίτης παίζει τον ρόλο της εγγενούς περιοχής, ένα στρώμα απαγωγής ηλεκτρονίων τον ρόλο της επαφής n και ένα στρώμα απαγωγής οπών τον ρόλο της επαφής p. Στα PSCs ο διαχωρισμός των φορτίων συμβαίνει με την εισαγωγή των φωτο-επαγόμενων e στην επιφάνεια του υλικού μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETM) και την εισαγωγή των h στην περιοχή του υλικού μεταφοράς οπών (HTM). Τα ελεύθερα e που παράγονται κοντά στην διεπιφάνεια HTM/περοβσκίτη, οφείλουν να διαχυθούν διαμέσου του στρώματος περοβσκίτη, πριν απομακρυνθούν στην διεπιφάνεια ETM/περοβσκίτη, γεγονός που αυξάνει την πιθανότητα συνάντησης και επανασύνδεσης των φορέων e-h. Το ακριβώς αντίθετο ισχύει για τις παραγόμενες h στην διεπιφάνεια ETM/περοβσκίτη^{144, 145}.



Εικόνα 30: Η δημιουργία των φορέων σε ένα κρύσταλλο περοβσκίτη και η δομή ενός PSC ¹⁴⁴.

3.8.3 Η αρχιτεκτονική των PSCs.

Η συλλογή και απομάκρυνση των φορέων από τη στοιβάδα του περοβσκίτη γίνεται από τα υλικά μεταφοράς e και h του κελιού, ETM και HTM αντίστοιχα. Οι 2 αυτές στρώσεις υλικού οφείλουν να έχουν τις κατάλληλες ιδιότητες ώστε να προκαλούν την αυθόρμητη κίνηση των φορέων προς αυτά, μειώνοντας την ελεύθερη ενέργειά τους και αποτρέποντας τον ανασυνδυασμό τους και τη δημιουργία της απαραίτητης διαφοράς δυναμικού που οδηγεί στη ροή ηλεκτρικού ρεύματος ¹⁴⁵.

Η άνοδος του κελιού αποτελείται από το αγώγιμο γυαλί (FTO ή ITO), το στρώμα ETM (Electron Transport Material) το οποίο μπορεί να είναι οργανικής (PCBM) ή ανόργανης προέλευσης και το στρώμα περοβσκίτη. Στα κλασικά PSC το ETM αποτελείται από κάποιο ανόργανο οξείδιο τύπου- n και συνήθως αποτελείται από την επίταξη κolloειδούς διαλύματος TiO_2 . Κρυσταλλογραφικά, το TiO_2 βρίσκεται σε 3 μορφές, τον ανατάση (τετραγωνική δομή), το ρουτήλιο (τετραγωνική δομή) και τον μπρουκίτη (ορθορομβική δομή) με συνηθέστερες δομές τις δύο πρώτες. Η φάση του ρουτηλίου 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 ρουτηλίου 3,02 eV, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα να γίνεται απορρόφηση στο εγγύς υπεριώδες φάσμα ¹⁴⁶. Το υλικό αυτό έχει αποδειχθεί μια πολύ καλή επιλογή ως ETM καθώς παρουσιάζει σταθερά επίπεδα ενέργειας της ζώνης αγωγιμότητάς του (CB, $\sim -3,9$ eV) και της ζώνης σθένους του (VB, $\sim -7,2$ eV), αλλά χαμηλή αγωγιμότητα ($\sim 1,1 \cdot 10^{-5}$ S cm^{-1}). Στα φωτοβολταϊκά κελιά περοβσκίτη το στρώμα ETM απομακρύνει και μεταφέρει τα φώτο-παραγόμενα e από το ενδιάμεσο στρώμα περοβσκίτη προς το άκρο του κελιού, που είναι η αγώγιμη επαφή γυαλιού ITO (Indium Tin Oxide) ή FTO (Fluorine Tin Oxide) ενώ παράλληλα λειτουργεί και ως στρώμα παρεμπόδισης της διάχυσης των h προς το μέρος του ¹⁴⁷. Το TiO_2 έχει την πλέον διαδεδομένη χρήση ως ETM σε τέτοια κελιά, καθώς η χρήση του υλικού αυτού έχει οδηγήσει στη βελτίωση της απόδοσης των PSCs ¹⁴⁸. Τα υλικά που απαρτίζουν το ETM τείνουν πλέον να



κινούνται στις διαστάσεις nano, είτε πρόκειται για απλό nano-TiO₂ ή αναμεμιγμένο με νάνο-υλικά C (π.χ. CQDs), καθώς η μεγαλύτερη επιφάνειά τους οδηγεί σε καλύτερη συλλογή και απομάκρυνση των παραγόμενων e. Στις τελευταίες προσπάθειες ενίσχυσης της απόδοσης των PSCs, η σύσταση του περοβσκίτη διατηρείται ενώ επιχειρείται η βελτίωση της ικανότητας ηλεκτρονιομεταφοράς και της συνάφειας της καθόδου ETM με τη προσθήκη CQDs¹⁴³.

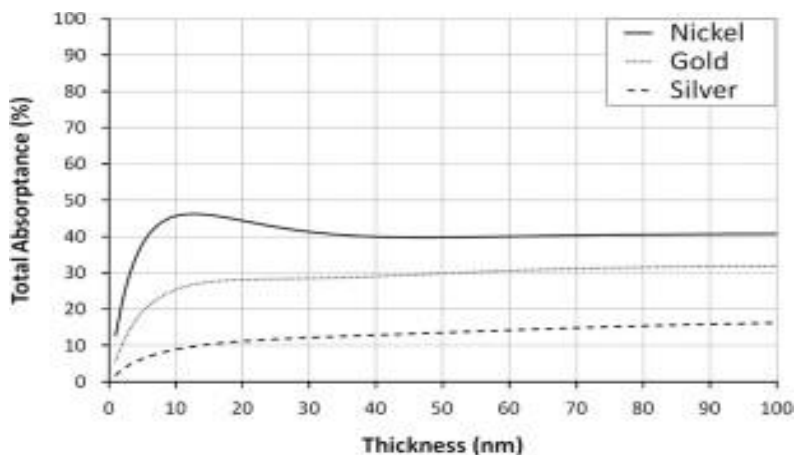
Αμέσως ακολουθεί το στρώμα HTM (Hole Transport Material), μεταξύ της σύνθετης ανόδου και της καθόδου του PSC, όπου αντίστοιχα εξυπηρετεί τη συλλογή και απομάκρυνση των σχηματιζόμενων θετικών φορτίων h. Αντίστοιχα, τα υλικά αυτά μπορεί να είναι οργανικής ή ανόργανης προέλευσης. Το περισσότερο διαδεδομένο υλικό που τοποθετείτε ως HTM είναι το οργανικό σύνθετο spiro-OMeTAD¹⁴⁹. Ακόμα για το στρώμα αυτό έχουν προταθεί οι N-CQDs ως υλικά ενίσχυσης της δράσης του HTM λόγω της ευκινησίας που προσφέρουν στις h¹⁵⁰. Τέλος, έχουν γίνει προσπάθειες παράλειψης της χρήσης στρώματος HTM για το PSC. Σε αυτή τη μελέτη αποδείχθηκε πως το ίδιο το στρώμα του περοβσκίτη μπορούσε να δράσει και ως διαχωριστής των παραγόμενων φορέων, οδηγώντας τις h στην καθοδική επαφή Au, με αισθητά όμως μειωμένη απόδοση (5.5%)¹⁵¹.

Στην κάθοδο του φωτοβολταϊκού κελιού περοβσκίτη βρίσκεται η μεταλλική επαφή που χρησιμοποιείται, ώστε να υπάρχει ένα ολοκληρωμένο λειτουργικό κύκλωμα.

Τα στοιχεία που κυριαρχούν στη διαμόρφωση της καθόδου ενός PSC είναι κυρίως τα: Ag, Au, Al και Ni, τα οποία εναποτίθενται με την τεχνική της απόθεσης ατμών (vacuum deposition), του μετάλλου¹⁵². Η επιλογή της καθόδου γίνεται με βάση τη φυσικοχημική συμπεριφορά του μετάλλου (όπως η ενεργειακή στάθμη HOMO), καθώς τόσο η ενεργειακή διαμόρφωση των τροχιακών του, όσο και η χημική του συμπεριφορά επηρεάζουν την τελική απόδοση και σταθερότητα του κελιού. Θέλουμε να απάγει τις δημιουργούμενες h και η σταθερότητά του από την ικανότητα του μετάλλου να υποβαθμίζεται αντιδρώντας με την υγρασία και με παραπροϊόντα της αποδόμησης του περοβσκίτη¹⁵³. Συνήθως η άνοδος του PSC αποτελείται από ένα λεπτό στρώμα Ag που δημιουργείται με την τεχνική vacuum deposition. Ο άργυρος επιλέγεται λόγω της απλής μεταχείρισης που απαιτεί κατά την εναπόθεση ατμών, της καλής του αγωγιμότητας ($6,3 \cdot 10^7 \text{ S/m}$, 20°C)¹⁵⁴, του χαμηλότερου κόστους του, και της χαμηλής παρασιτικής απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας του, συγκριτικά με τον Au αλλά και thin-film ανόδων από Au και Ni κατασκευασμένα με τη μέθοδο vacuum deposition^{155,156}. Συγκριτικά με τα υπόλοιπα στοιχεία ο Ag παρουσιάζει την μικρότερη απορρόφηση ακτινοβολίας για το ίδιο πάχος φιλμ (10-13 nm). Τα ουσιαστικά του πλεονεκτήματα του Ag αντισταθμίζουν τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει, σχετικά με τη χημική του σταθερότητα. Ο άργυρος (thin-film cathode), αρχικά είναι χημικά ευπαθής στον ατμοσφαιρικό αέρα και συγκεκριμένα στην περιεχόμενη του υγρασία, συστατικά από τα οποία διαβρώνεται υποβαθμίζοντας έτσι την διαπερατότητα και την αγωγιμότητά του και συμμετέχει σε περαιτέρω αντιδράσεις υποβίβασμού του με πτητικά χημικά είδη προερχόμενα από την αποδόμηση του στρώματος περοβσκίτη.¹⁵³ Κατά κύριο λόγο ο περοβσκίτης υποβαθμίζεται παρουσία υγρασίας, δίνοντας ως πτητικά προϊόντα HI και I₂. Παρά την ύπαρξη του ενδιάμεσου στρώματος HTM, που εκτός από λειτουργικό ρόλο διαχωρίζει τα στρώματα περοβσκίτη και ανόδου, τα προϊόντα αυτά μπορούν να φτάσουν τη περιοχή της ανόδου μέσω φαινομένων

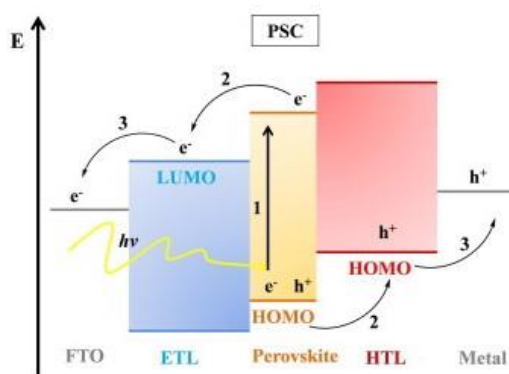


μετανάστευσης και διάχυσης μέσω των ατελειών των επιφανειών των HTM και Ag. Η αντίδραση του Ag με τα HI και I₂ παράγει κυρίως AgI, που δημιουργεί μια περεταίρω ατελή επιφάνεια καθόδου με υποβιβασμένη αγωγιμότητα και σταθερότητα ¹⁵⁷.



Εικόνα 31: Η μεταβολή της απορρόφησης με το πάχος του μεταλλικού φιλμ για καθένα από τα στοιχεία ¹⁵⁶.

Η επιλογή των υλικών των ETM και HTM γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να ακολουθείται η ενεργειακή διαβάθμιση των E_g των υλικών αυτών (το οποίο προκύπτει από τη δομή του υλικού φυσική ή κατασκευασμένη από εμάς) που διαμορφώνουν τα LUMO και HOMO τροχιακά τους. Η ροή και ο διαχωρισμός και η ροή των φορέων δια μέσω των υλικών και των μεταλλικών επαφών (Au) του κελιού γίνεται πάντα αυθόρμητα (με διέγερση από την ηλιακή ακτινοβολία) και με σκοπό τη μείωση της ελεύθερης ενέργειάς τους (κίνηση προς χαμηλότερες στάθμες ενέργειας για τον κάθε φορέα). Η μέτρηση της ενέργειας των HOMO και LUMO των επιμέρους υλικών που απαρτίζουν το PSC γίνονται και σε αυτή τη περίπτωση με κυκλική Βολταμετρία (CV) ^{148,158}.



Εικόνα 32: Η διαμόρφωση των LUMO και HOMO όλων των στοιχείων του PSC ¹⁵⁹.

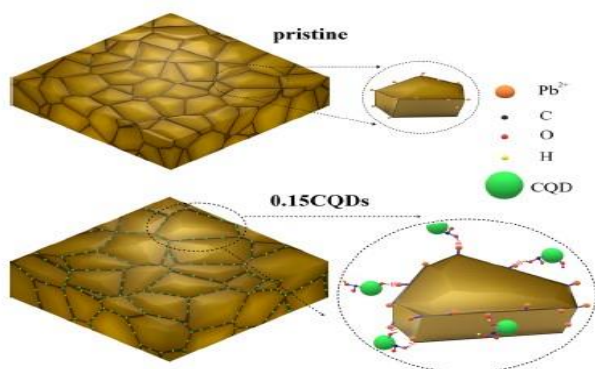


3.9 Η δράση των CQDs στα PSCs.

Οι CQDs μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε όλα τα τμήματα του PSC (HTM, ETM, περοβσκίτης) επηρεάζοντας διαφορετικά την απόδοση και τη συμπεριφορά του κελιού λόγω της διαφορετικής δράσης τους σε κάθε περίπτωση^{150, 160, 147}. Σε τέτοιες εφαρμογές χρησιμοποιούνται νοθευμένες CQDs λόγω των αξιοποιήσιμων και σημαντικών οπτικών ιδιοτήτων τους και της ηλεκτρονιακής τους διαμόρφωσης¹⁶¹.

3.9.1 CQDs εντός του στρώματος περοβσκίτη.

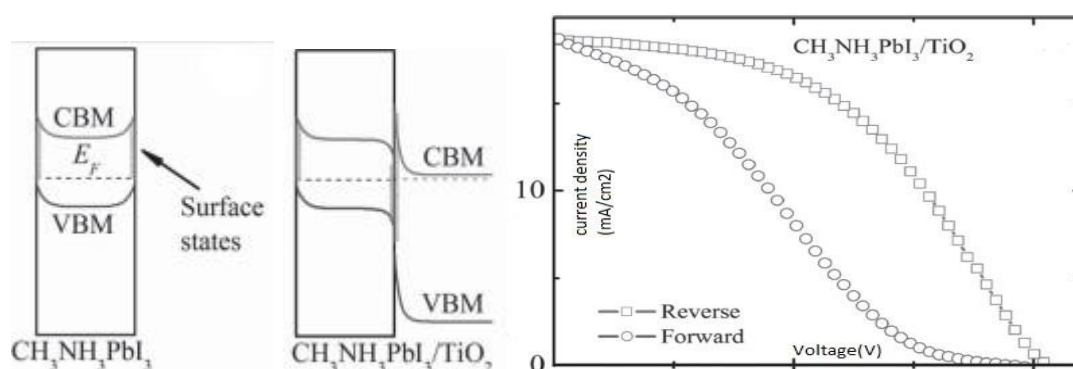
Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που υπονομεύει τον συντελεστή απόδοσης (PCE) και την τιμή του V_{oc} των PSCs, είναι ο μη ακτινοβόλος ανασυνδυασμός εξιτονίων στο στρώμα του περοβσκίτη. Το πρόβλημα αυτό φαίνεται να μπορεί να περιοριστεί με την τεχνική της παθητικοποίησης των ορίων κόκκων (grain boundaries passivation) των κρυστάλλων του περοβσκίτη. Βιβλιογραφικά (Wang et.al¹⁶²) έχει δειχθεί ότι τόσο στις CQDs αλλά και στις N-CQDs η ύπαρξη των υδροξυλομάδων και των καρβοξυλομάδων στην επιφάνεια των νάνο-σωματιδίων συμβάλλουν στη συμμετοχή των CQDs στο μηχανισμό παθητικοποίησης. Συγκεκριμένα, το καίριο ζήτημα είναι να μειωθεί ο μη-ακτινοβόλος ανασυνδυασμός e και h στα όρια κόκκων (Grain Boundaries, GBs) του πολυκρυσταλλικού περοβσκίτη. Γενικότερα, οι ατέλειες (διαπλεκόμενοι δεσμοί) στα όρια των κρυστάλλων εντείνουν τον επανασυνδυασμό των φορέων και επηρεάζουν την απόδοση του PSC. Έτσι, μειώνοντας τη πυκνότητα των ατελειών στα GBs (παθητικοποίηση ορίων κόκκων), αυξάνοντας την κρυσταλλικότητα του περοβσκίτη και το μέγεθος κόκκων αλλά και μειώνοντας την επιφάνεια των ορίων κόκκων, μπορούμε να περιμένουμε την αύξηση του PCE των PSCs¹⁶⁰. Τα νάνο-σωματίδια, κατανέμονται στα GBs του περοβσκίτη και δρώντας ως νέες ατέλειες μπορούν να παθητικοποιήσουν τα GBs δρώντας ως πυρήνες κρυστάλλωσης, ενισχύοντας την κρυσταλλικότητα του περοβσκίτη. Η διαδικασία πυρήνωσης του συστήματος CQDs/περοβσκίτη, έχει 3 χαρακτηριστικά στάδια: (1) οι δραστικές ομάδες υδροξυλίου και καρβοξυλίου των CQDs αλληλεπιδρούν επιφανειακά με τα ιόντα Pb^{+2} του περοβσκίτη σχηματίζοντας σύμπλοκο, (2) η ενδιάμεση μορφή συμπλόκου CQD- PbI_2 δρα σαν μια ετερογενής περιοχή πυρήνωσης για τον $MAPbI_3$, (3) το MAI αντιδρά με το ενδιάμεσο σύμπλοκο CQD- PbI_2 , το οποίο αντικαθιστά τις CQDs κατά τις διεργασίες του spin-coating και της απόπτησης, διότι ο δεσμός CQD- PbI_2 είναι ασθενέστερος από τον MAI- PbI_2 . Έτσι, αν προσθέσουμε μεγάλη συγκέντρωση CQDs ($>0,15mg/mL$) θα οδηγηθούμε σε αύξηση των περιοχών πυρήνωσης, μείωση δηλαδή του μεγέθους κόκκων¹⁶³. Η αύξηση της κρυσταλλικότητας του περοβσκίτη οδηγεί στην αύξηση του PCE του PSC, ενώ η προσθήκη CQDs στο στρώμα του περοβσκίτη δεν επηρεάζει τη κρυσταλλική δομή και προσανατολισμό του $MAPbI_3$ ¹⁶⁴.



Εικόνα 33: Η δράση παθητικοποίησης GBs του στρώματος περοβσκίτη από τις CQDs.¹⁶³

3.9.2 CQDs εντός του ETM.

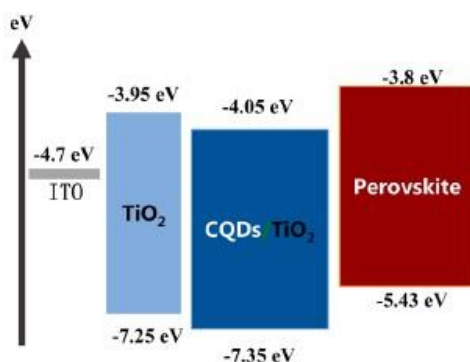
Η μεταφορά των παραγόμενων e από το στρώμα του περοβσκίτη στην άνοδο του κελιού, γίνεται δια μέσο του ETM. Στην πλειοψηφία των PSCs το ETM αποτελείται από TiO_2 και η μεταφορά φορτίου περιορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται στην διεπιφάνεια περοβσκίτη-ETM. Στη διεπιφάνεια αυτή λαμβάνει χώρα ένα κύριο περιοριστικό φαινόμενο μεταφοράς φορτίου, το διεπιφανειακό φράγμα μεταφορά ηλεκτρονίων (Interfacial Electron Transfer Barrier), φράγμα δυναμικού (τοπικός πυκνωτής) λόγω της συσσώρευσης φορτίου, με προέκτασή του την παρατηρούμενη υστέρηση σε διάγραμμα LSV, J-V. Έχει δειχθεί ότι ο $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ μπορεί να παρουσιάσει έντονα χαρακτηριστικά αγωγού τύπου-p, με τα κατιόντα CH_3NH_3^+ να διασπείρονται μερικώς μόνα τους ή και με τα I^- κατά τη θερμική ανόπτηση ή την επεξεργασία υπό κενό¹⁶⁵. Έτσι η επιφάνεια του περοβσκίτη μπορεί να βρεθεί με έλλειμα e , έχοντας ως αποτέλεσμα την στρέβλωση, προς υψηλότερες ενέργειες, των ζωνών CB και VB του στρώματος περοβσκίτη. Η TiO_2 ως ETM προσφέρει ένα μονοπάτι μεταφοράς των παραγόμενων e , δημιουργώντας μια ισχυρή ηλεκτρονιακή διασύνδεση μεταξύ των 2 επιφανειών και ομαλοποιώντας τη σύνδεση μεταξύ των τροχιακών των 2 επιφανειών (Εικόνα 24).



Εικόνα 34: Η διαμόρφωση των επιφανειακών καταστάσεων και η παρατηρούμενη υστέρηση του συστήματος σε μέτρηση LSV.¹⁶⁶



Η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των 2 φάσεων απαιτεί τη συσσώρευση φορτίου στην επιφάνεια του περοβσκίτη προκειμένου να μπορέσει να ξεπεραστεί το φράγμα δυναμικού μεταξύ των 2 επιφανειών που εμποδίζει αρχικά τη μεταφορά των e προκαλώντας την υστέρηση, εξαιτίας του φράγματος διαφοράς δυναμικού που προκαλεί αυτή η συγκέντρωση στη διεπιφάνεια ¹⁶⁶. Ακόμα μεγαλύτερος βρόγχος υστέρησης παρατηρείται όταν χρησιμοποιείται στρώμα ETM TiO_2 μεγαλύτερου πάχους (που συνηγορεί στη κατασκευή thin-film PSCs) ^{167,168}. Για να μετριάσουμε όσο το δυνατόν περισσότερο αξιοποιούμε τις CQDs στο στρώμα του ETM ως ένα μίγμα υδατοδιαλυτού νάνο-κolloειδούς που επιτάσσετε αναμεμιγμένο με αυτό της TiO_2 . Οι CQDs, οι οποίες εκτός των πολύ σημαντικών οπτικών τους χαρακτηριστικών, εμφανίζουν αξιοποιήσιμο E_g και κατάλληλες διαμορφώσεις τροχιακών ώστε να δρώντας ως ενδιάμεσο στάδιο, να επιτρέψουν την καλύτερη μεταφορά των e στην άνοδο. Οι CQDs δρουν, επηρεάζοντας την ηλεκτρονιομεταφορά στην διεπιφανειακή περιοχή TiO_2 /περοβσκίτη. Λόγω αυτής της δράσης των CQDs προκύπτει καλύτερη και ταχύτερη διεπιφανειακή ηλεκτρονιομεταφορά προς την ETL, μετριάζοντας έτσι τη συσσώρευση φορτίου στη διεπιφάνεια και τις αστοχίες μεταφοράς λόγω των ατελών τροχιακών της κλασσικής διεπιφάνειας και ουσιαστικά μειώνοντας δραστικά την υστέρηση (I-V) που υπονομεύει την απόδοση του κελιού ^{147, 170}.



Εικόνα 35: Η διαμόρφωση των E_g σε ένα PSC ¹⁴⁷.

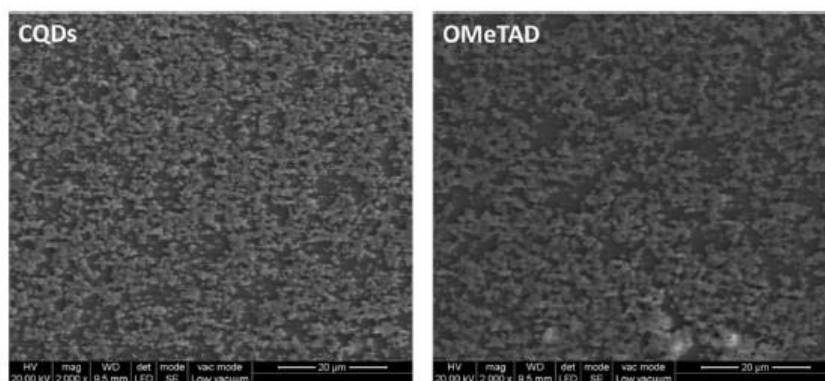
3.9.3 CQDs στο στρώμα HTM.

Σαν HTM στα κλασσικά PSCs, έχει κυριαρχήσει το spiro-OMeTAD, λόγω της σταθερότητας, της συμβατότητας των ενεργειακών επιπέδων HOMO του με τα υπόλοιπα υλικά του PSC και του ικανοποιητικού βαθμού απόδοσης που καταγράφουν τα PSCs με το υλικό αυτό. Πλέον, έχουν γίνει προσπάθειες να παραληφθεί το HTM ή να αντικατασταθεί από άλλο υλικό πλην του spiro-OMeTAD ¹⁷¹. Οι Paulo et al. ¹⁵⁰ κάνουν σύνθεση CQDs από κιτρικό οξύ και p-μεθυλαινδυαμίνη μέσω bottom-up υδροθερμικής μεθόδου ενός σταδίου, με σκοπό να χρησιμοποιήσουν τις CQDs ως HTM σε ένα κλασσικό PSC. Οι CQDs αναμένεται να συμβάλλουν θετικά και να διευκολύνουν τη μεταφορά φορτίου (h) προς την κάθοδο του κελιού, τα μόρια της αμίνης να διαδραματίζουν διπλό ρόλο στη διαμόρφωση των ιδιοτήτων των CQDs,



πρόδρομα μόρια νόθευση τύπου-n αλλά και παράγοντες παθητικοποίησης των μορίων στην επιφάνεια της CQD. Η συμβατότητα των CQDs με τα υπόλοιπα στοιχεία του PSC, σε όρους ενεργειακής στάθμης HOMO-LUMO, προσδιορίστηκε μέσω CV αλλά και των φασμάτων UV/vis και PL των CQDs σε DMF, με τις τιμές HOMO και LUMO να δείχνουν πως όντως οι CQDs μπορούν να δράσουν ως HTM, εξασφαλίζοντας ταυτόχρονα τη μεταφορά ή αλλά και εμποδίζοντας την διάχυση e, από το στρώμα περοβσκίτη. Συγκρίνοντας τις PCE που προκύπτουν από το ίδιο PSC για HTM: CQDs, spiro-OMeTAD και απουσία HTM προκύπτουν οι αντίστοιχες τιμές PCE (%): 3, 8.06 και 0.71. Βλέπουμε πως τη μεγαλύτερη απόδοση έχουμε όταν χρησιμοποιείται ως HTM το spiro-OMeTAD (8,06%), ακολουθούν οι CQDs (3%) και τη μικρότερη απουσία HTM ¹⁵⁰.

Η χαμηλότερη PCE που καταγράφεται με τη χρήση CQDs ως HTM έναντι της χρήσης spiro-OMeTAD, αποδίδεται στο γεγονός ότι το στρώμα των CQDs δεν είναι ομοιογενές καθώς η κάθε CQD τείνει να δημιουργήσει συσσωματώματα με τις υπόλοιπες, σχηματίζοντας περιοχές νησίδων CQDs. Αυτή η διάταξη των CQDs μπορεί να οδηγήσει στην υποβάθμιση της ικανότητας μεταφοράς φορτίου (h) μεταξύ του περοβσκίτη και της επαφής της ανόδου. Ακόμα ένας πιθανός λόγος που συμβάλλει αρνητικά στη χαμηλή πυκνότητα φωτορεύματος στα PSCs με CQDs ως HTM, μπορεί να είναι και η χρήση του υποκαταστάτη (p-μεθυλαινδυαμίνη) που ευθύνεται για τη χαμηλή κινητικότητα φορτίου ¹⁵⁰.



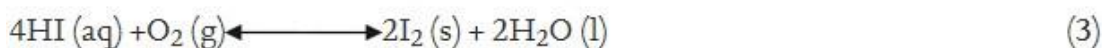
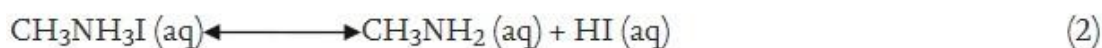
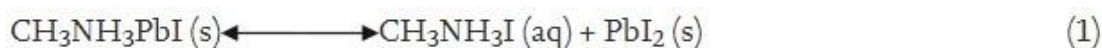
Εικόνα 36: Εικόνα ESEM των HTMs ανάλογα με το υλικό που χρησιμοποιούμε ⁹⁴.



3.10 Η σταθερότητα του περοβσκίτη και των PSCs.

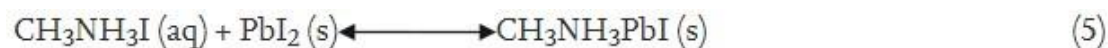
Τα PSCs αντιμετωπίζουν το πρόβλημα της ευστάθειας του κελιού PSC. Τα φαινόμενα που πλήττουν τη σταθερότητα του συστήματος είναι αρκετά έντονα ώστε να κρατούν τα κελιά αυτά ακόμα σε εργαστηριακή κλίμακα, παρά τις αρκετά ελκυστικές αποδόσεις τους, αποτρέποντας την εμπορική εκμετάλλευσή τους. Οι συνθήκες που υποβιβάζουν την σταθερότητα των PSCs πλήττουν κυρίως το στρώμα του περοβσκίτη αλλά και σε μικρότερο βαθμό το στρώμα HTM¹⁷².

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα του PSC, δρουν ουσιαστικά υποβαθμίζοντας την κρυσταλλική και χημική δομή του περοβσκίτη. Οι παράγοντες αυτοί είναι: η υγρασία, το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, η υπεριώδη ακτινοβολία αλλά και η αυξημένη θερμοκρασία¹⁷³.



Εικόνα 37: Οι κύριες αντιδράσεις υποβάθμισης του περοβσκίτη¹⁷³.

Ακόμα και κατά τη διαδικασία σχηματισμού του στρώματος του περοβσκίτη, η υγρασία και το οξυγόνο μπορούν να δράσουν ανασταλτικά στη διεργασία αυτή. Στην Εικόνα 37 μπορούμε να δούμε τις βασικότερες αντιδράσεις υποβιβασμού της χημικής δομής του περοβσκίτη όταν αυτός εκτεθεί σε συνθήκες ατμόσφαιρας. Η ισορροπία της αντίδρασης 2 έχει σαν αποτέλεσμα την συνύπαρξη των χημικών ειδών HI, CH₃NH₂ και του CH₃NH₃I στο στρώμα του περοβσκίτη. Γενικότερα, υπάρχουν δύο μέθοδοι υποβιβασμού του HI που περιγράφονται στις αντιδράσεις 3 και 4. Η συνεχής κατανάλωση HI στις αντιδράσεις 3 και 4, καθιστά τη συνολική διεργασία εξάντλησης HI πρακτικά μονόδρομη. Έτσι, είναι γίνεται εμφανές ότι οι περοβσκίτες είναι εξαιρετικά ευαίσθητοι στο οξυγόνο και την υγρασία, γεγονός που επιτάσσει τη κατασκευή των PSCs σε θάλαμο ελεγχόμενης αδρανούς ατμόσφαιρας (glove box)¹⁷⁴. Ακόμα, η αμφίδρομη αντίδραση (5) καταδεικνύει την αυθόρμητη τάση της ένωσης του περοβσκίτη να αποσυντίθεται¹⁷⁵:



Στην πλειοψηφία των PSCs, ως φωτοάνοδος χρησιμοποιείται TiO₂ (E_g=3,2eV). Το υλικό αυτό μπορεί υπό την επίδραση της UV ακτινοβολίας να αποσπά ε από το I και στη συνέχεια να διασπά τη δομή του περοβσκίτη, εντείνοντας το σχηματισμό I₂

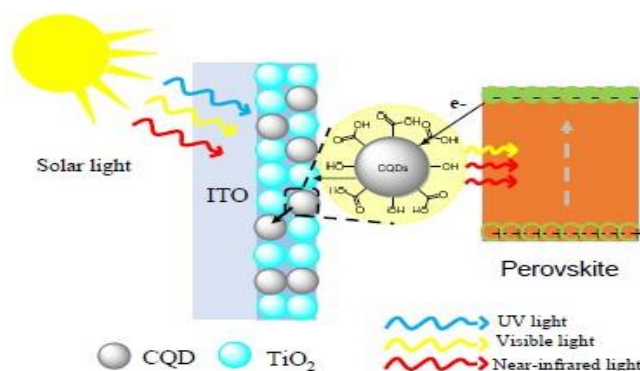


(αντίδραση 6). Παρά το ότι για την αντίδραση υδρόλυσης ισχύει για τα ιόντα μέθυλαμμωνίου ότι $pK_a=10,8$ (μετατόπιση χημικής ισορροπίας προς τα αριστερά) η συνεχής κατανάλωση H^+ στην αντίδραση 8 και η εξάτμιση του CH_3NH_2 , οδηγεί την αντίδραση 7 μονόδρομα προς τα δεξιά ^{173, 175, 176}.



Εικόνα 38: Οι κύριες αντιδράσεις υποβάθμισης του περοβσκίτη ¹⁷³.

Η κρυσταλλική δομή των ενώσεων περοβσκίτη εναλλάσσεται μεταξύ των συστημάτων κυβικό, τετραγωνικό και ορθορομβικό ανάλογα με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος της οποίας η ακριβής τιμή μετάβασης εξαρτάται από τη χημική δομή της ένωσης και τη διαδικασία παραγωγής της. Η λειτουργία των PSCs υπό την ηλιακή ακτινοβολία, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασία του κελιού σε τιμές μεγαλύτερες από τις θερμοκρασίες μετάβασης μεταξύ των πιθανών κρυσταλλικών συστημάτων ¹⁷⁷. Στις συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας των PSCs ο περοβσκίτης περνά από το τετραγωνικό σύστημα στο κυβικό σύστημα χάνοντας τις ηλεκτρικές του ιδιότητες που τον καθιστούν κεντρικό σημείο σχεδιασμού των PSCs. Η μεταβολή κρυσταλλικού συστήματος σημαίνει αρχικά την αλλαγή στην αγωγιμότητα και τη διαμόρφωση νέου E_g στην ένωση, που δεν είναι τέτοιο ώστε να είναι εφικτή η φώτοεπαγόμενη παραγωγή φορέων e και h στο υλικό. Η θερμική αγωγιμότητα του $CH_3NH_3PbI_3$ είναι αρκετά χαμηλή και στα δύο κύρια συστήματα κρυστάλλωσης που συναντάται (τετραγωνικό, κυβικό). Αυτό το γεγονός υποδεικνύει ότι η θερμότητα που εναποτίθεται στο στρώμα περοβσκίτη από την ηλιακή ακτινοβολία, δεν μπορεί να διαχυθεί αρκετά γρήγορα σε όλη τη μάζα του υλικού, συσσωρεύοντας έτσι τάσεις (προερχόμενες από την ανισότροπη διαστολή του υλικού) που υπονομεύουν την ακεραιότητα του PSC ^{175, 178}.



Εικόνα 39: Η δομή του ETL και η δράση των CQDs ¹⁴⁷.

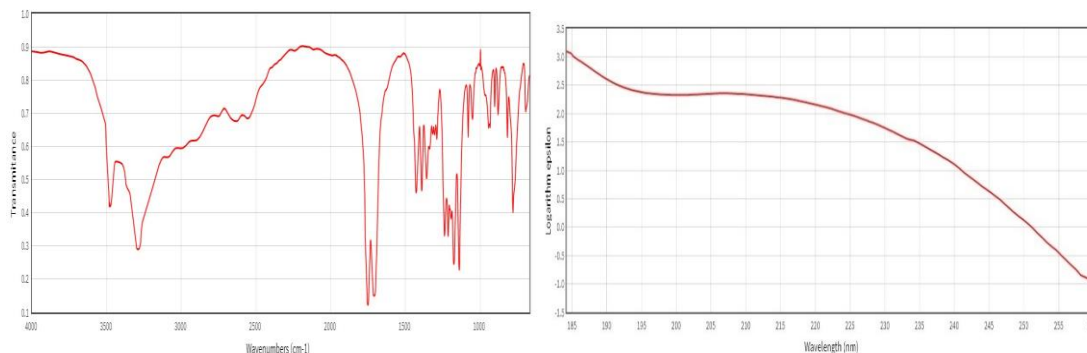


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.

Το πειραματικό μέρος της εργασίας περιλαμβάνει την παρασκευή των δειγμάτων με τις N,S-CQDs μέσω της συνθετικής πορείας (πρώτες ύλες: κιτρικό οξύ και θειουρία) που επιλέξαμε και τον μετέπειτα χαρακτηρισμό τους με τις επιλεγμένες μεθόδους ενόργανης χημικής ανάλυσης. Οι παραγόμενες N,S-CQDs θα ενσωματωθούν τελικά σε λεπτές ηλιακές κυψελίδες DSSCs με σκοπό να προσδιοριστεί ποιοτικά και ποσοτικά η επίδρασή τους στην απόδοση του κελιού, μέσω των μηχανισμών δράσης των CQDs που περιεγράφηκαν παραπάνω.

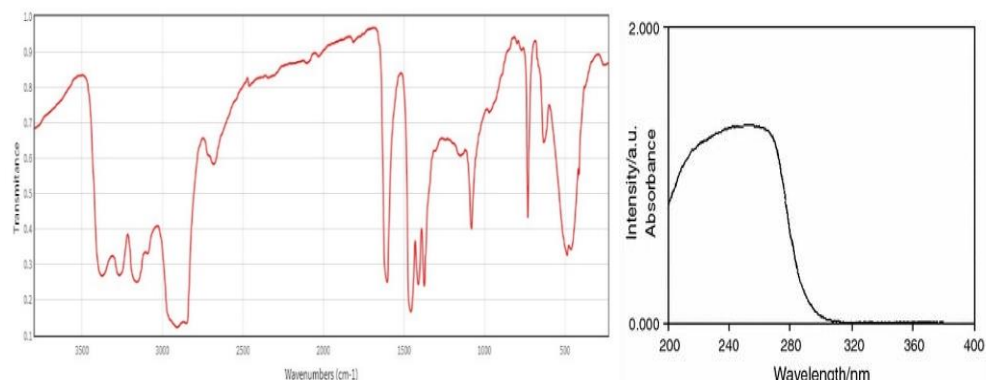
4.1 Οι πρώτες ύλες παρασκευής των N,S-CQDs.

Το κιτρικό οξύ (CA), είναι ασθενές οργανικό οξύ με χημικό τύπο $C_6H_8O_7$. Συναντάται σε μορφή λευκής κρυσταλλικής σκόνης και ο χημικός του τύπος είναι $C_6H_8O_7$. Οι μορφές που μπορεί να συναντηθεί είναι είτε άνυδρη είτε σε μόνο-ένυδρη (περιέχει δηλαδή ένα μόριο νερού). Είναι δυνατή η μετατροπή της ένυδρης μορφής του σε άνυδρη στους $78^\circ C$. Παρουσιάζει σημείο βρασμού στους $310^\circ C$ και διαλύεται στους $20^\circ C$ σε νερό κατά $59.2\% w/w$ ¹⁷⁹. Στην πορεία παραγωγής των CQDs το CA χρησιμοποιείται για να προσδώσει τα άτομα C και O, H που αποτελούν κατά κύριο λόγο μία CQD. Το CA απαντάται φυσικά σε εσπεριδοειδή κυρίως, και αποτελεί μια πολύ καλή βάση παραγωγής CQDs σε περισσότερο οικολογικές και οικονομικότερες προσεγγίσεις παραγωγής CQDs^{180, 181}.



Εικόνα 40: Το διάγραμμα FTIR και UV/vis του CA¹⁸².

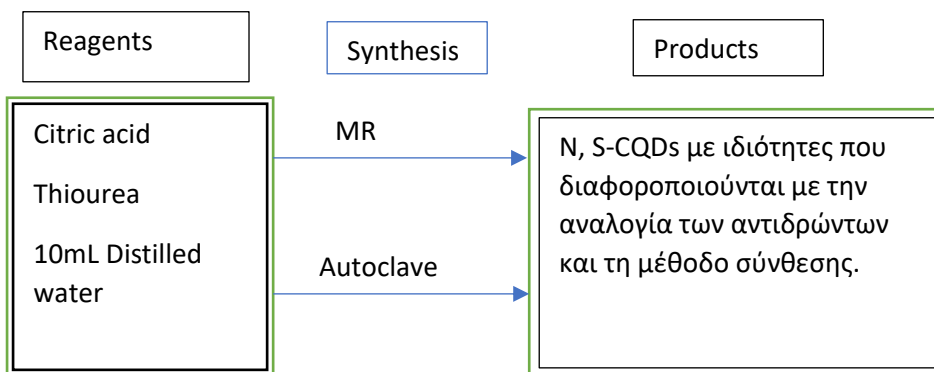
Η θειουρία είναι οργανο-θειικό μόριο με χημικό τύπο $SC(NH_2)_2$. Η ένωση αυτή έχει τη μορφή ενός λευκού στερεού σημείου τήξεως $182^\circ C$ και διαλυτότητα στο νερό $142g/l$ ($25^\circ C$). Η ένωση αυτή μπορεί να δώσει πλήθος χημικών ειδών σε κατάλληλο φυσικοχημικό περιβάλλον¹⁸³. Στην πορεία παραγωγής των CQDs η θειουρία χρησιμοποιείται ώστε κατά την ενσωμάτωσή της και την αντίδρασή της με το CA στο υδατικό περιβάλλον, να προσδώσει τις χαρακτηριστικές της ομάδες $-NH_2$ και $-S-$ στη τελική μορφή των CQDs. Με αυτό τον τρόπο φιλοδοξούμε να πετύχουμε την ταυτόχρονη νόθευση των CQDs με τα στοιχεία N και S, σχηματίζοντας έτσι τις N,S-CQDs (με τις διαδικασίες που περιεγράφηκαν προηγούμενα).



Εικόνα 41: Το φάσμα FTIR και UV/vis αντίστοιχα της θειουρίας¹⁸⁴.

4.2 Η σύνθεση των N,S-CQDs.

Η σύνθεση των νανοϋλικών γίνεται με 2 διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης (αντιδραστήρας μικροκυμάτων και αυτοκλείστο). Πρόκειται για υδροθερμικές και bottom-up προσεγγίσεις, καθώς ξεκινούμε από μοριακό επίπεδο με τα αντιδραστήρια CA και θειουρία, και υδροθερμική κατεργασία, αφού η αντίδραση σύνθεσης γίνεται σε υδατικό περιβάλλον κάτω από θέρμανση και αυτογενή πίεση αλλά και με τη δράση της ακτινοβολίας μικροκυμάτων. Τα αντιδρώντα διαλύονται στις επιθυμητές αναλογίες σε 10mL απεσταγμένου νερού, σε κάθε περίπτωση. Η αντίδραση παρασκευής πραγματοποιείται σε υδατικό περιβάλλον (σταθερή η ποσότητα νερού), έχοντας ως μεταβλητές την αναλογία των αντιδρώντων αλλά και την επίδραση της εκάστοτε μεθόδου σύνθεσης. Οι μέθοδοι σύνθεσης είναι συνολικά 2: μέσω του αντιδραστήρα μικροκυμάτων (Microwave Reactor, MR) και του αυτοκλείστου (Autoclave). Ο διαφορετικός τρόπος θέρμανσης και οι διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης που προκύπτουν από την εφαρμογή της κάθε μεθόδου αντικατοπτρίζονται στο διαφορετικό μέγεθος, σύσταση και ιδιότητες που πιθανόν να αποκτήσουν οι παραγόμενες CQDs, έχοντας πάντα ως μέσο αναφοράς τις σταθερές αναλογίας κιτρικού οξέος προς θειουρία και την ποσότητα νερού. Με κάθε μέθοδο παρασκευάστηκαν 4 δείγματα N,S-CQDs που διαφοροποιήθηκαν μόνο στην αρχική αναλογία μάζας αντιδρώντων μορίων, με τις αναλογίες να είναι σε κάθε περίπτωση: 3/3, 4/3, 4/4, 3/5 [CA/thiourea (g/g)].



Εικόνα 42: Το διάγραμμα της συνθετικής πορείας των CQDs.



- **Σύνθεση στο αυτόκλειστο (Autoclave):** Τα αντιδρώντα CA και θειουρία με αναλογίες μάζας 3/3, 4/3, 4/4, 3/5 προστέθηκαν σε 10mL νερό και αναδεύτηκαν υπό θέρμανση (~75°C) για 10 λεπτά μέχρι τη δημιουργία διάφανου υδατικού διαλύματος. Στη συνέχεια, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε αυτόκλειστο ανοξείδωτου χάλυβα, το οποίο με τη σειρά του τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 200°C για 12 ώρες. Σε αυτό το διάστημα η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην ανάπτυξη αυτογενούς πίεσης. Δημιουργείται έτσι το κατάλληλο φυσικοχημικό περιβάλλον ώστε να επιτελεστούν οι αντιδράσεις δημιουργίας και ανάπτυξης των CQDs
- **Σύνθεση στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων (MR):** Τα αντιδρώντα CA και θειουρία με αναλογίες μάζας 3/3, 4/3, 4/4, 3/5 προστέθηκαν σε 10mL νερού και αναδεύτηκαν υπό θέρμανση (~75°C) για 10 λεπτά μέχρι τη δημιουργία διαφανούς υδατικού διαλύματος. Κάθε διάλυμα τοποθετείται σε αυτόκλειστο (Teflon) η θέρμανση του γίνεται λόγω της επίδρασης της ακτινοβολίας μικροκυμάτων. Στον αντιδραστήρα η θέρμανση του διαλύματος γίνεται στα 400 W για 15min. Και σε αυτή τη περίπτωση έχουμε ανάπτυξη αυτογενούς πίεσης εντός του. Η αντίδραση σχηματισμού και ανάπτυξης των CQDs και εδώ γίνεται, σε μεγάλο βαθμό, στη θερμοκρασία των 200°C. Ο αντιδραστήρας μικροκυμάτων μας επιτρέπει να έχουμε συνεχή ανάδευση του δείγματος εντός του αυτοκλείστου δοχείου του για όλο το διάστημα της αντίδρασης, καθώς επίσης και τη συνεχή καταγραφή της θερμοκρασίας αλλά και της πίεσης εντός του δοχείου του. Παρόλα αυτά, λόγω τεχνικής βλάβης του αισθητήρα πίεσης δεν ήταν δυνατό να καταγραφεί η τιμή της αναπτυσσόμενης αυτογενούς πίεσεως, ώστε να έχουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα για το περιβάλλον της αντίδρασης.

CA/thiourea (g/g)	Distilled Water (mL)	Microwave Reactor	Autoclave
3/3	10	✓	✓
4/3	10	✓	✓
4/4	10	✓	✓
3/5	10	✓	✓

Πίνακας 1: Συγκεντρωτικά οι διεργασίες της συνθετικής πορείας (αναλογίες και μέθοδοι) των N,S-CQDs.



4.3 Η κατασκευή των σύνθετων φωτοβολταϊκών κελιών ευαισθητοποιημένων με χρωστική και CQDs.

Τα αγώγιμα γυαλιά FTO ($7 \Omega/\text{cm}^2$, Pilkington) καθαρίστηκαν με σαπούνι (2% Hellmanex σε νερό), απεσταγμένο νερό, ακετόνη και αιθανόλη και μπήκαν σε λουτρό υπερήχων σε διάλυμα αιθανόλης/ακετόνης 1:1 v/v για 15 λεπτά. Τέλος, πλύθηκαν με αιθανόλη και στέγνωσαν σε θερμοκρασία δωματίου.

Η προετοιμασία του στρώματος της συμπαγούς τιτανίας πάχους 60 nm έγινε προετοιμάζοντας αρχικά το πρόδρομο διάλυμα προσθέτοντας 1 mL titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) (Sigma-Aldrich) σε 39 mL καθαρής αιθανόλης. Το διάλυμα απλώθηκε με spin-coating επάνω στην αγώγιμη πλευρά του ηλεκτροδίου FTO και έπειτα τα γυαλιά ανοπτήθηκαν στους 480°C για 30 min. Αυτή η διαδικασία έγινε 2 φορές, ακολουθώντας την ίδια ακριβώς πορεία.

Το μεσοπορώδες στρώμα τιτανίας μέσου πάχους 5-6 μm , παρασκευάστηκε με την απόθεση πάστας D/SP (Solaronix) στην επιφάνεια συμπαγούς TiO_2/FTO , με την τεχνική doctor-blade. Τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια υπέστησαν σταδιακή ανόπτηση στους: 125°C (5 λεπτά), 325°C (15 λεπτά), 525°C (30 λεπτά). Έπειτα αποτέθηκε ένα αδιαφανές στρώμα πάστας τιτανίας WER₄-o (Dyesol, average nanoparticle size 400 nm). Τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια υπέστησαν σταδιακή θερμική ανόπτηση στους: 125°C (5 λεπτά), 325°C (15 λεπτά), 525°C (30 λεπτά) και στη συνέχεια εμβαπτίστηκαν σε υδατικό διάλυμα 40 mmol/L TiCl_4 . Τα φιλμ τιτανίας καθαρίστηκαν με απεσταγμένο νερό και αιθανόλη και αφέθηκαν να στεγνώσουν στον αέρα, πριν την επαν-ανόπτυσή τους στους 450°C για 60 min.

Το ηλεκτρόδιο βυθίστηκε σε διάλυμα χρωστικής ρουθηνίου Z907(Dyesol) cis-bis(isotiocyanato)(2,2'-bipyridil-4,4-dicarboxylato)(2'-bipyridil-4,4'-dionyl)-ruthenium(II) συγκέντρωσης 3×10^{-4} M σε διαλύτη ακετονουτριλίου/tert-βουτανόλης (1:1 v/v) για 16-17 ώρες.

Οι συνευαισθητοποιητές N,S-CQDs αφού διασπάρθηκαν σε ακετονουτρίλιο με συγκέντρωση 2 mg/mL σε λουτρό υπερήχων, αποτέθηκαν μέσω spin-coating σε 3000rpm για 30 sec στο σύνθετο ηλεκτρόδιο FTO/ TiO_2 /Z907. Τα σύνθετα ηλεκτρόδια εργασίας αφέθηκαν στους 60°C για 12 ώρες.

Το αντίθετο ηλεκτρόδιο Pt παρασκευάστηκε απλώνοντας μερικές σταγόνες διαλύματος 30 mM H_2PtCl_6 (σε 2-προπανόλη), μέσω της τεχνικής spin-coating σε προκαθαρισμένο γυαλί FTO ($7 \Omega/\text{cm}^2$), ακολούθησε ξήρανση και ανόπτηση στους 450°C για 30 min.

Το διάλυμα ηλεκτρολύτη αποτελείται από: 0,1M LiI και 0,2M MI_2 . Προετοιμάστηκε διαλύοντας το ζεύγος οξειδοαναγωγής σε μίγμα $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}]/\text{EMimDCA}$ σε μίγμα αναλογίας 13:7 v/v. Ακόμα 0,4 M 4-tert-butyl pyridine (4-TBP) προστέθηκαν στο τελικό διάλυμα προκειμένου να αυξηθεί η τελική φωτοβολταϊκή απόδοση.



Τα DSSCs συναρμολογήθηκαν εσωκλείοντας (sandwiching) τον ηλεκτρολύτη μεταξύ της ευαισθητοποιημένης ανόδου και του αντίθετου ηλεκτροδίου, οι οποίες χωρίστηκαν από ταινία πάχους 50 μm . Όλα τα DSSCs έχουν ενεργή περιοχή 0,152cm².

4.4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού και αξιολόγησης.

Η επιβεβαίωση της σύνθεσης των N,S-CQDs, αλλά και η αξιολόγηση των οπτικών τους ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών έγινε μέσω των μεθόδων FTIR, UV/vis και PL. Τέλος, ο υπολογισμός της απόδοσης των σύνθετων κελιών DSSCs πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου LSV.

4.4.1 Φασματομετρία Υπέρυθρου (FTIR, Fourier Transform IR spectroscopy).

Η φασματοσκοπία υπερώου (IR) είναι μια από τις βασικές φασματοσκοπικές τεχνικές. Η τεχνική αυτή στοχεύει στην ταυτοποίηση και στη διευκρίνιση της συντάξεως αγνώστων ενώσεων. Ένα φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστικό για το κάθε δείγμα, αποτελεί το δακτυλικό του αποτύπωμα με κορυφές απορρόφησης οι οποίες αντιστοιχούν στις συχνότητες των δονήσεων μεταξύ των δεσμών των ατόμων που απαρτίζουν το υλικό¹⁸⁵. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου αποτελεί μια ποιοτική ανάλυση λόγω αυτής της μοναδικότητας του φάσματος κάθε υλικού. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) χρησιμοποιεί τη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier με την οποία μετράται ολόκληρο το φάσμα μόνο με μία σάρωση στην περιοχή του υπέρυθρου. Η ανάλυση αυτή είναι μια διεργασία στην οποία κάθε καμπύλη διαιρείται σε ένα άθροισμα σειρών ημιτόνων και συνημιτόνων οι οποίες ονομάζονται σειρές Fourier¹⁸⁶. Η λήψη των φασμάτων FTIR γίνεται μεταξύ των κυματαριθμών 4000-500 cm⁻¹, περιοχή στην οποία δεν απορροφά το άλας KBr από το οποίο είναι κατασκευασμένη η παστίλια που φέρει ποσότητα του δείγματος. Η σύγκριση των φασμάτων FTIR που θα λάβουμε με αυτά των αντιδρώντων, θα μας επιβεβαιώσουν την δημιουργία νέων δεσμών που αντιστοιχούν στη δομή των N, S-CQDs. Το φασματοφωτόμετρο (FTIR) παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σύγκριση με εκείνο της πρώιμης φασματοσκοπίας (IR), διότι έχει μεγαλύτερη ευαισθησία παρέχοντας βελτιωμένη αναλογία σήματος/θορύβου. Το όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο JASCO 4200.



4.4.2 Φασματομετρία Υπεριώδους και Ορατού (UV/Vis Spectroscopy).

Η αναλυτική δράση της μεθόδου βασίζεται στην επίδραση κατάλληλης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια ουσία, που δεσμεύεται από τα άτομα, ή τα μόρια της ύλης και προκαλεί ηλεκτρονιακές διεγέρσεις, διεγέρσεις πυρήνων, αλλαγές στην περιστροφή και τη δόνηση των μορίων. Στη συνέχεια τα άτομα και τα μόρια επιστρέφουν συνήθως στην αρχική τους κατάσταση, αφού αποβάλλουν το ποσό της ενέργειας που απορρόφησαν. Η καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, ή τη συχνότητα της ακτινοβολίας αποτελεί το φάσμα απορρόφησης, που είναι γραμμικό στα άτομα και ταινίες στα μόρια. Στο υπεριώδες διακρίνουμε δύο περιοχές: το εγγύς υπεριώδες (400 με 190 nm) και το άπω υπεριώδες (190 με 100 nm). Η συνήθης οργανολογία περιορίζεται στο εγγύς υπεριώδες, διότι για μήκος κύματος ακτινοβολίας μικρότερο από τα 190 nm (άπω υπεριώδες), στα φαινόμενα απορρόφησης της ακτινοβολίας συμμετέχει το διοξείδιο του πυριτίου (χαλαζία), υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένα τα οπτικά εξαρτήματα (κυψελίδες), και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Για να πραγματοποιηθεί απορρόφηση ακτινοβολίας, τα φωτόνια που προσκρούουν στο δείγμα πρέπει να έχουν ενέργεια ίση με αυτή που χρειάζεται για να προκληθεί μια κβαντισμένη ενεργειακή μεταβολή. Η ενέργεια της ακτινοβολίας εξαρτάται από το μήκος κύματος που έχει ($E=h\nu/c$)¹⁸⁷. Έτσι, κάθε κορυφή απορρόφησης μπορεί να αποδοθεί σε συγκεκριμένο δεσμό ατόμων, αφού η απαίτηση ενέργειας ακτινοβολίας των e του δεσμού για να διεγερθούν είναι κβαντισμένη και μοναδική. Ο βαθμός απορρόφησης μιας ουσίας εξαρτάται από τη συγκέντρωσή της και βέβαια από την τιμή το συντελεστή μοριακής απορρόφησης της (ϵ), και ποσοτικοποιείται μέσω του γνωστού νόμου Lambert-Beer. Όμως, ο νόμος αυτός ισχύει μόνο όταν: η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική, τα χημικά είδη που απορροφούν δρουν ανεξάρτητα στη διαδικασία απορρόφησης, η απορρόφηση συμβαίνει σε όγκο ομοιόμορφης διατομής, η ενεργειακή υποβάθμιση είναι γρήγορη (όχι φθορισμός) και για χαμηλές συγκεντρώσεις ($<0,01$ M)¹⁸⁸. Επειδή τα τελικά μας προϊόντα παρουσιάζουν φθορισμό, η φασματοσκοπία UV/Vis γίνεται με σκοπό την ταυτοποίηση ορισμένων δεσμών που υπάρχουν στις δομές των N,S-CQDs αλλά και τον ποιοτικό προσδιορισμό της περιοχής απορρόφησης τους, μιας και ενδιαφερόμαστε για τις οπτικές τους ιδιότητες. Η συγκέντρωση των N,S-CQDs στο τελικό μίγμα προϊόντων, δεν μπορεί να προσδιορισθεί μέσω της φασματοσκοπίας UV/vis. Η γραφική απεικόνιση της απορρόφησης ενός διαλύματος σε σχέση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας δίνει το φάσμα απορρόφησης της διαλυμένης ουσίας. Για την ανάλυση αυτή το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το CARY 1E της VARIAN.



4.4.3 Φασματομετρία μοριακής φωταύγειας (PL, Photo-Luminescence Spectroscopy).

Η φασματοσκοπία μοριακής φωταύγειας, είναι μια διαδικασία κατά την οποία ένα συστατικό απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και εκπέμπει φωτόνια. Με τη μέθοδο αυτή μπορούμε να προσδιορίσουμε το μήκος κύματος ακτινοβολίας στην οποία φθορίζει στο μέγιστο βαθμό η ουσία και όχι να τη προσδιορίσουμε ποσοτικά σε ένα διάλυμα. Αποτελεί μία απλή και μη καταστροφική μέθοδο χαρακτηρισμού υπό το πρίσμα της κβαντομηχανικής, αυτό περιγράφεται ως μία διέγερση σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη και μετά μία επιστροφή σε μία χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, συνοδευόμενη από την εκπομπή ενός φωτονίου. Η φωταύγεια αναφέρεται στην εκπομπή φωτός από κάποιο υλικό μέσο, εκτός της ακτινοβολίας του μαύρου σώματος. Η εκπομπή φωτός μπορεί να οφείλεται σε διάφορες διεγέρσεις και η διαφορά μεταξύ των μηκών κύματος μεταξύ απορροφούμενης και εκπεμπόμενης ακτινοβολίας αναφέρεται ως μετατόπιση Stokes¹⁸⁹. Με τη φασματομετρία φωταύγειας μπορούμε να μετρήσουμε τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών χρησιμοποιώντας φωτόνια. Το φως κατευθύνεται στο δείγμα για να το διεγείρει. Η εκπεμπόμενη φωταύγεια συλλέγεται από ένα φακό και διέρχεται από οπτικό φασματόμετρο σε ανιχνευτή φωτονίων. Το φάσμα το οποίο λαμβάνεται μπορεί να μας δώσει πληροφορίες σχετικά με τις ηλεκτρονιακές μεταβολές στο δείγμα, σχετικά με την χημική σύνθεση, τη δομή, τις προσμίξεις, και τη μεταφορά ενέργειας¹⁹⁰. Το φάσμα απορρόφησης από τη φασματοσκοπία UV/Vis και το φάσμα εκπομπής από την PL, παρουσιάζουν γενικά αντιστοιχία και συμπληρωματικότητα, καθώς προέρχονται από τις ίδιες ισοπίθανες πορείες διέγερσης και αποδιέγερσης των e των μοριακών τροχιακών της ουσίας¹⁹¹. Η διάταξη που χρειάζεται για μία συνήθη PL διεργασία, είναι: μία οπτική πηγή και ένας μετρητής οπτικής ισχύος ή φασματοφωτόμετρο. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν το PERKIN Elmer –LS 45.

4.4.4 Γραμμική Βολταμετρία σάρωσης (LSV, Linear Sweep Voltammetry).

Η γραμμική Βολταμετρία σάρωσης πραγματοποιείται αυξάνοντας με δεδομένο βήμα την εξωτερική αντίσταση του κελιού, αρχικής τιμής 0, όσο το κελί δέχεται συγκεκριμένη ακτινοβολία. Οι μετρήσεις LSV επιβάλλουν το κελί να δέχεται ακτινοβολία συγκεκριμένης έντασης G και μήκος κύματος, ώστε αυτό να δρα ως πηγή του κυκλώματος με συγκεκριμένη ενεργή επιφάνεια. Από τα διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος – τάσης ($J - V$) είναι δυνατή η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των κελιών και ο υπολογισμός της απόδοσής τους. Τα μεγέθη που συμβάλλουν στην αξιολόγηση των κελιών είναι τα παρακάτω:

- 1) **Jsc**: είναι η μέγιστη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος για μηδενική τάση (βραχυκύκλωμα).

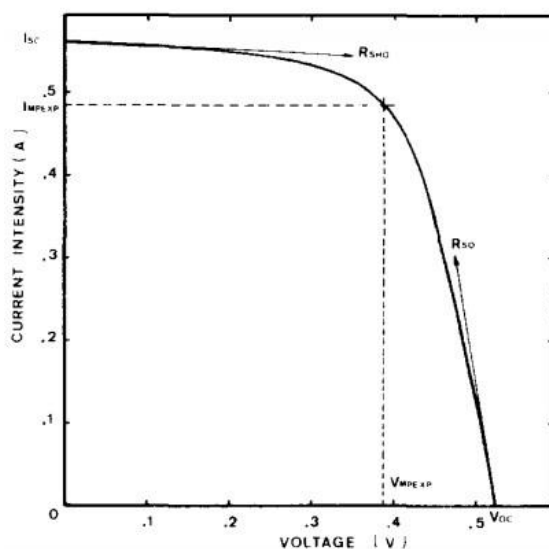


- 2) **V_{oc}**: είναι η μέγιστη τιμή της τάσης για μηδενική πυκνότητα ρεύματος (ανοικτό κύκλωμα).
- 3) **J_{mp}**: είναι η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος στο σημείο της μέγιστης παραγόμενης ισχύος.
- 4) **V_{mp}**: είναι η τιμή της τάσης στο σημείο της μέγιστης παραγόμενης ισχύος.
- 5) **FF** (fill factor): ονομάζεται παράγων πλήρωσης και η τιμή του συνδέεται με την απόκλιση της συμπεριφοράς της κυψελίδας από την ιδανική συμπεριφορά, όπου ο $FF = 1$. Υπολογίζεται με τη βοήθεια του παρακάτω τύπου:

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

- 6) **η** : η απόδοση υπολογίζεται από τον τύπο : $\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{mp} \cdot J_{mp}}{A \cdot G_T} = \frac{V_{mp} \cdot J_{mp}}{G_T}$, όπου P_{out} η παραγόμενη ισχύς (W), P_{in} η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (W), A το εμβαδόν της επιφάνειας της φωτοβολταϊκής κυψελίδας (m^2) και G_T η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (W/m^2), σε κάθε περίπτωση ισχύει για την πυκνότητα ρεύματος: $J_i = I_i / A$ [Ampere/ m^2].

Επίσης, το μέγιστο θεωρητικά παραγόμενο δυναμικό αντιστοιχεί στη διαφορά του δυναμικού οξειδοαναγωγής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη και της ενέργειας Fermi (E_F) του ημιαγωγού^{192,193,194}. Ένα τυπικό διάγραμμα J-V μιας φωτοβολταϊκής κυψελίδας φαίνεται στην Εικόνα 36.



Εικόνα 36: Τυπικό διάγραμμα J-V μετρήσεων LSV και τα χαρακτηριστικά μεγέθη κυκλώματος για ένα φωτοβολταϊκό κελί¹⁹².

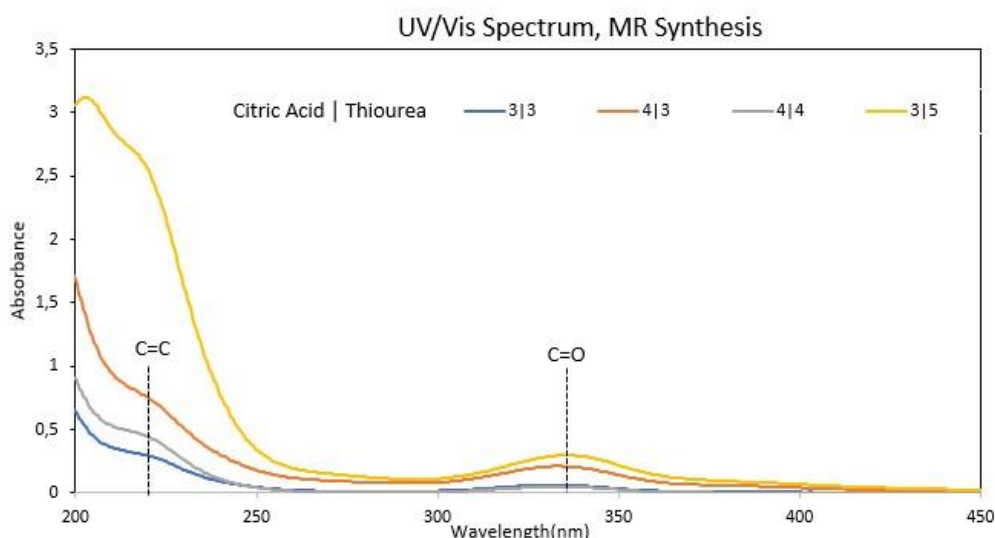


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.

Από τις αναλυτικές μεθόδους UV/Vis, FTIR και PL μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για τη δομή και τα οπτικά χαρακτηριστικά των N,S-CQDs. Η μέθοδος LSV θα μας δώσει τα φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά των ηλιακών κελιών DSSC, έτσι ώστε να αποτιμήσουμε την επίδραση των N,S-CQDs στην απόδοσή τους.

5.1 Αποτελέσματα φασματομετρίας απορρόφησης Υπεριώδους/Ορατού (UV/Vis).

Τα φάσματα απορρόφησης UV/Vis των N,S-CQDs από τις διεργασίες σύνθεσης του Αντιδραστήρα Μικροκυμάτων και του Αυτοκλείστου, φαίνονται στο Διάγραμμα 1 και 2, αντίστοιχα. Οι διαφορές στην οπτική συμπεριφορά των δειγμάτων με την ίδια αναλογία μάζας κιτρικού οξέος και θειουρίας οφείλονται στη διαφορετική τελική σύσταση και ιδιότητες που αποκτούν οι CQDs λόγω των διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης^{55,195}.

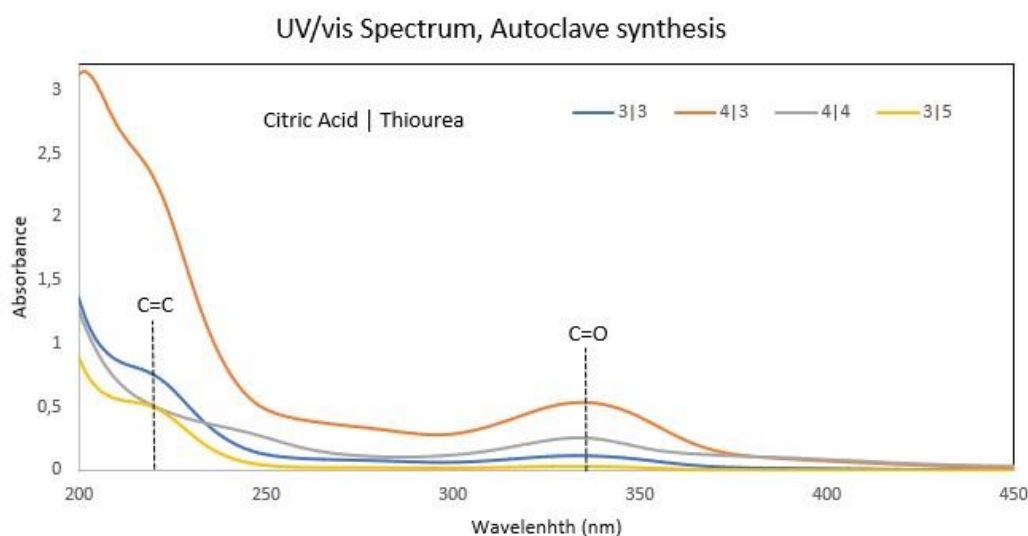


Διάγραμμα 1: Τα φάσματα απορρόφησης UV/Vis των N,S-CQDs από τη σύνθεση του Αντιδραστήρα Μικροκυμάτων.

Στο Διάγραμμα 1 βλέπουμε πως τα δείγματα με αναλογίες: 3|3, 4|3 και 4|4 παρουσιάζουν ελαφριά απορρόφηση (ώμος απορρόφησης) στα 242 nm, η οποία αποδίδεται στην απορρόφηση των δεσμών C=C. Συγκεκριμένα, οι π-π* ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των sp^2 αρωματικών τροχιακών, προκαλούν την απορρόφηση σε αυτό το μήκος κύματος ακτινοβολίας¹⁹⁶. Τα δείγματα 3|3 και 4|3, αντίστοιχα, παρουσιάζουν



απορρόφηση αλλά όχι σημαντική στα: 332,4 nm. Τα δείγματα 4|4 και 3|5 παρουσιάζουν σημαντικής έντασης απορρόφηση στα 331,8 nm και 336 nm, αντίστοιχα. Η απορρόφηση σε αυτά τα μήκη κύματος ακτινοβολίας (~330 nm) αποδίδεται στους δεσμούς C=O και στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις π-π*, λόγω των μοριακών τροχιακών του δεσμού¹⁹⁶. Όλα τα δείγματα από τα 400 nm και έπειτα (περιοχή ορατού) παρουσιάζουν μηδενικές τιμές απορρόφησης.



Διάγραμμα 2: Το φάσμα απορρόφησης UV/Vis των N,S-CQDs από τη σύνθεση του Αυτοκλειστού.

Στο Διάγραμμα 2 βλέπουμε πως τα δείγματα με αναλογίες: 3|3 και 3|5 παρουσιάζουν ελαφριά απορρόφηση (ώμος απορρόφησης) στα 220 nm, η οποία αποδίδεται σε π-π* ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις λόγω των δεσμών C=C που προκαλούν την απορρόφηση σε αυτό το μήκος κύματος ακτινοβολίας. Τα δείγματα (3|3, 4|3 και 4|4, αντίστοιχα) παρουσιάζουν σημαντική απορρόφηση στα: 332,4 nm, 332,4 nm και 331,8 nm. Το δείγμα 3|5 απορροφά στα 336 nm με πολύ χαμηλή ένταση. Η απορρόφηση σε αυτά τα μήκη κύματος ακτινοβολίας (~330 nm) αποδίδεται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις π-π* λόγω των δεσμών C=O¹⁹⁶. Όλα τα δείγματα από τα 400 nm και έπειτα (περιοχή ορατού) παρουσιάζουν μηδενικές τιμές απορρόφησης⁷³.

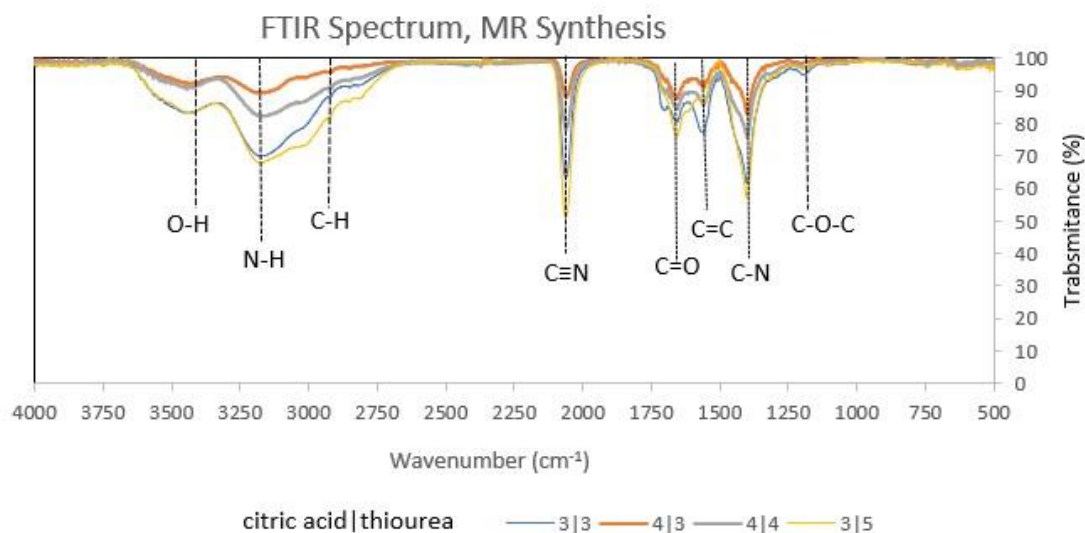
Τα δύο φάσματα απορρόφησης UV/Vis ομοιάζουν ως προς την οπτική συμπεριφορά (περιοχές απορρόφησης) των CQDs, δηλαδή ως προς τα μήκη κύματος στα οποία παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις. Πέραν αυτού, τα δείγματα που προκύπτουν από τις ίδιες αρχικές αναλογίες μάζας αντιδρώντων παρουσιάζουν εντελώς διαφορετική συμπεριφορά, ως προς την ένταση απορρόφησης, ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής τους (MR ή Autoclave). Συγκεκριμένα, το 3/5 κατά τη σύνθεση στον MR παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απορρόφηση, ενώ κατά τη σύνθεση Autoclave τη μικρότερη συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα. Ακόμα, παρατηρούμε ότι τα όλα δείγματα που παρήχθησαν κατά τη σύνθεση MR



παρουσιάζουν μικρότερης έντασης απορρόφηση συγκριτικά με τα δείγματα που προέρχονται από τη σύνθεση Autoclave. Παρόλα αυτά τα χαρακτηριστικά μήκη κύματος απορρόφησης των δειγμάτων και από τις δύο μεθόδους οφείλονται στην παρουσία των ίδιων δεσμών.

5.2 Αποτελέσματα φασματομετρίας απορρόφησης Υπέρουθρου (FTIR).

Τα φάσματα απορρόφησης IR χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των δεσμών που δημιουργούνται στο κάθε δείγμα, δίνοντας στοιχεία για τη δομή των CQDs. Οι διαφορές στην απορρόφηση IR των δειγμάτων με την ίδια αναλογία μάζας κιτρικού οξέος και θειουρίας, οφείλονται στη διαφορετική τελική σύσταση και ιδιότητες που αποκτούν οι CQDs λόγω των διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης^{55,195}.



Διάγραμμα 3: Τα φάσματα FTIR των N,S-CQDs από τη σύνθεση μέσω Αντιδραστήρα Μικροκυμάτων.

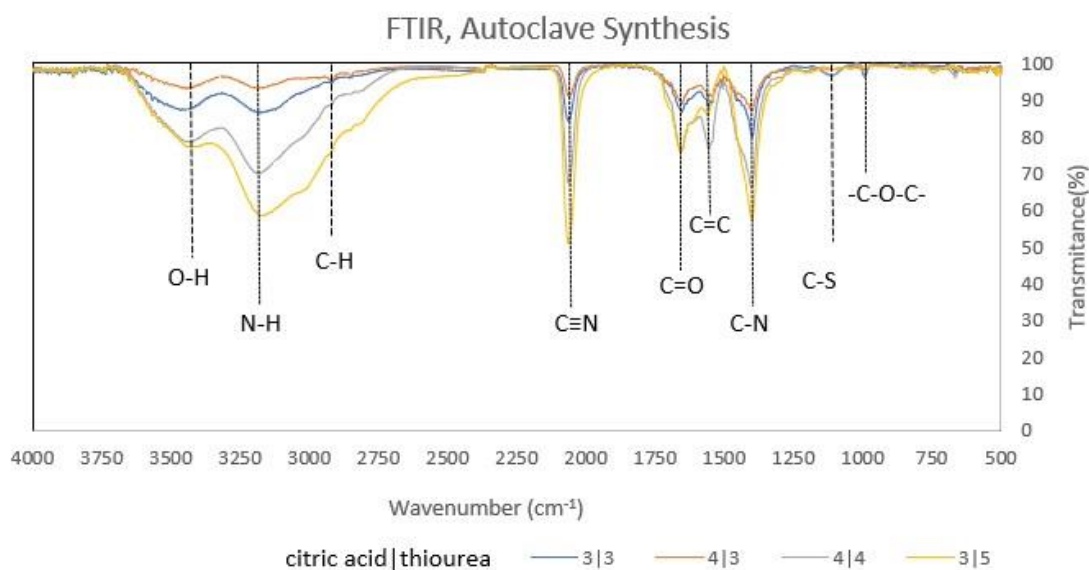
Στο Διάγραμμα 3, διακρίνουμε 9 χαρακτηριστικές απορροφήσεις, που είναι αντιπροσωπευτικές των δεσμών που έχουν δημιουργηθεί στις N,S-CQDs. Συνοπτικά τα μέγιστα απορρόφησης (ή ελάχιστα διαπερατότητας) όλων των δειγμάτων της σύνθεσης MR παρουσιάζονται στον Πίνακα 2, όπου διακρίνονται και οι αντίστοιχοι δεσμοί που προκαλούν απορρόφηση στους κυματαριθμούς αυτούς.



	-O-H	-N-H	-C-H	C≡N	C=O	C=C	C-N	-C-O-C-
3/3	3444 cm ⁻¹	3168 cm ⁻¹	2821 cm ⁻¹	2062 cm ⁻¹	1654 cm ⁻¹	1559 cm ⁻¹	1401 cm ⁻¹	1192 cm ⁻¹
4/3	3444 cm ⁻¹	3178 cm ⁻¹	2826 cm ⁻¹	2060 cm ⁻¹	1650 cm ⁻¹	1558 cm ⁻¹	1398 cm ⁻¹	1203 cm ⁻¹
4/4	3443 cm ⁻¹	3174 cm ⁻¹	2830 cm ⁻¹	2061 cm ⁻¹	1650 cm ⁻¹	1558 cm ⁻¹	1400 cm ⁻¹	1196 cm ⁻¹
3/5	3444 cm ⁻¹	3175 cm ⁻¹	2815 cm ⁻¹	2061 cm ⁻¹	1650 cm ⁻¹	1448 cm ⁻¹	1401 cm ⁻¹	1198 cm ⁻¹

Πίνακας 2: Οι κυματαριθμοί απορρόφησης IR για τα δείγματα cm⁻¹ τη σύνθεσης MR.

Στο Διάγραμμα 4 παρακάτω, διακρίνουμε αρκετά παρόμοιες 9 χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης, που είναι αντιπροσωπευτικές των δεσμών που έχουν δημιουργηθεί στις N,S-CQDs. Βλέπουμε πως τα 2 φάσματα FTIR ομοιάζουν αρκετά τόσο ως προς τους κυματαριθμούς που εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές, αλλά και ως προς γενικότερα την ένταση απορρόφησης που εμφανίζουν τα αντίστοιχα δείγματα. Δηλαδή, τα δείγματα με τις ίδιες αρχικές αναλογίες μάζας αντιδρώντων, παρουσιάζουν διαπερατότητα ίδιου ποσοστού (εκτός των 4|4 και 3|3 που εναλλάσσονται), στις χαρακτηριστικές απορροφήσεις, ανεξαρτήτως μεθόδου σύνθεσης. Για τη μέθοδο σύνθεσης Αυτοκλείστου προέκυψε το παρακάτω το φάσμα απορρόφησης FTIR (Διάγραμμα 4), αλλά και ο συγκεντρωτικός Πίνακας 3 με τους κυματαριθμούς μεγίστων απορρόφησης και των αντίστοιχων δεσμών που αποδίδονται, όλων των δειγμάτων της σύνθεσης αυτής.



Διάγραμμα 4: Το φάσμα διαπερατότητας FTIR της σύνθεσης μέσω Αυτοκλείστου.



	-O-H	-N-H	-C-H	C≡N	C=O	C=C	C-N, C-S	-C-O-C-
3/3	3445 cm ⁻¹	3179 cm ⁻¹	2848 cm ⁻¹	2062 cm ⁻¹	1653 cm ⁻¹	1558 cm ⁻¹	1398 cm ⁻¹	1115 cm ⁻¹
4/3	3445 cm ⁻¹	3180 cm ⁻¹	2848 cm ⁻¹	2060 cm ⁻¹	1653 cm ⁻¹	1558 cm ⁻¹	1399 cm ⁻¹	1215 cm ⁻¹
4/4	3208 cm ⁻¹	3185 cm ⁻¹	2845 cm ⁻¹	2062 cm ⁻¹	1654 cm ⁻¹	1557 cm ⁻¹	1401 cm ⁻¹	1101 cm ⁻¹
3/5	3208 cm ⁻¹	3175 cm ⁻¹	2848 cm ⁻¹	2062 cm ⁻¹	1654 cm ⁻¹	1617 cm ⁻¹	1400 cm ⁻¹	1272 cm ⁻¹

Πίνακας 3: Οι κυματαριθμοί απορρόφησης IR της σύνθεσης Αυτοκλείστου.

Αν και οι επιμέρους κυματαριθμοί διαφέρουν, μπορούν να αποδοθούν στη παρουσία των παρακάτω δεσμών αφού ανήκουν στο εύρος (κυματαριθμών) απορρόφησης τους ^{197, 57, 198, 199, 200, 201} :

- 3444 cm⁻¹, που οφείλεται στη διαμήκη ταλάντωση (stretching) του δεσμού -OH λόγω υγρασίας αλλά και αλκοολικής προέλευσης.
- 3168 cm⁻¹ για το 3/3 και 3175 cm⁻¹ για τα υπόλοιπα, αντιστοιχεί στη διαμήκη ταλάντωση (stretching) του δεσμού -NH, τάξης δεσμού αλκυλοαμινοπρωτοταγούς αμίνης.
- 2850 cm⁻¹ και 2830 cm⁻¹, αντιστοιχεί στη διαμήκη ταλάντωση (stretching) των δεσμών -C-H-.
- 2060 cm⁻¹, αντιστοιχεί στη διαμήκη ταλάντωση (stretching) του δεσμού C≡N.
- 1650 cm⁻¹, αντιστοιχεί στη διαμήκη ταλάντωση (stretching) των δεσμών -C=O-, καρβονυλίου.
- 1560 cm⁻¹, αντιστοιχεί στη διαμήκη ταλάντωση (stretching) των δεσμών -C=C-.
- 1400 cm⁻¹ και 1120 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη διαμήκη ταλάντωση (stretching) των δεσμών -C-N- τριτοταγούς αμίνης και τη συμβολή στην απορρόφηση των δεσμών C-N, C-S. C-O αντίστοιχα.
- 1200 cm⁻¹ και 993 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη διαμήκη ταλάντωση (stretching) των δεσμών -C-O-C-.

Τα δείγματα που συντέθηκαν μέσω των 2 διαφορετικών μεθόδων Autoclave και MR, παρουσιάζουν αρκετά παρόμοια φάσματα απορρόφησης IR. Τα δείγματα και των δύο μεθόδων εμφανίζουν απορρόφηση σε παραπλήσιες περιοχές κυματαριθμών που σημαίνει ότι και τα δύο έχουν αναπτύξει τους δεσμούς: O-H, N-H, C-H, C≡N, C=O, C=C, C-N και C-O-C.

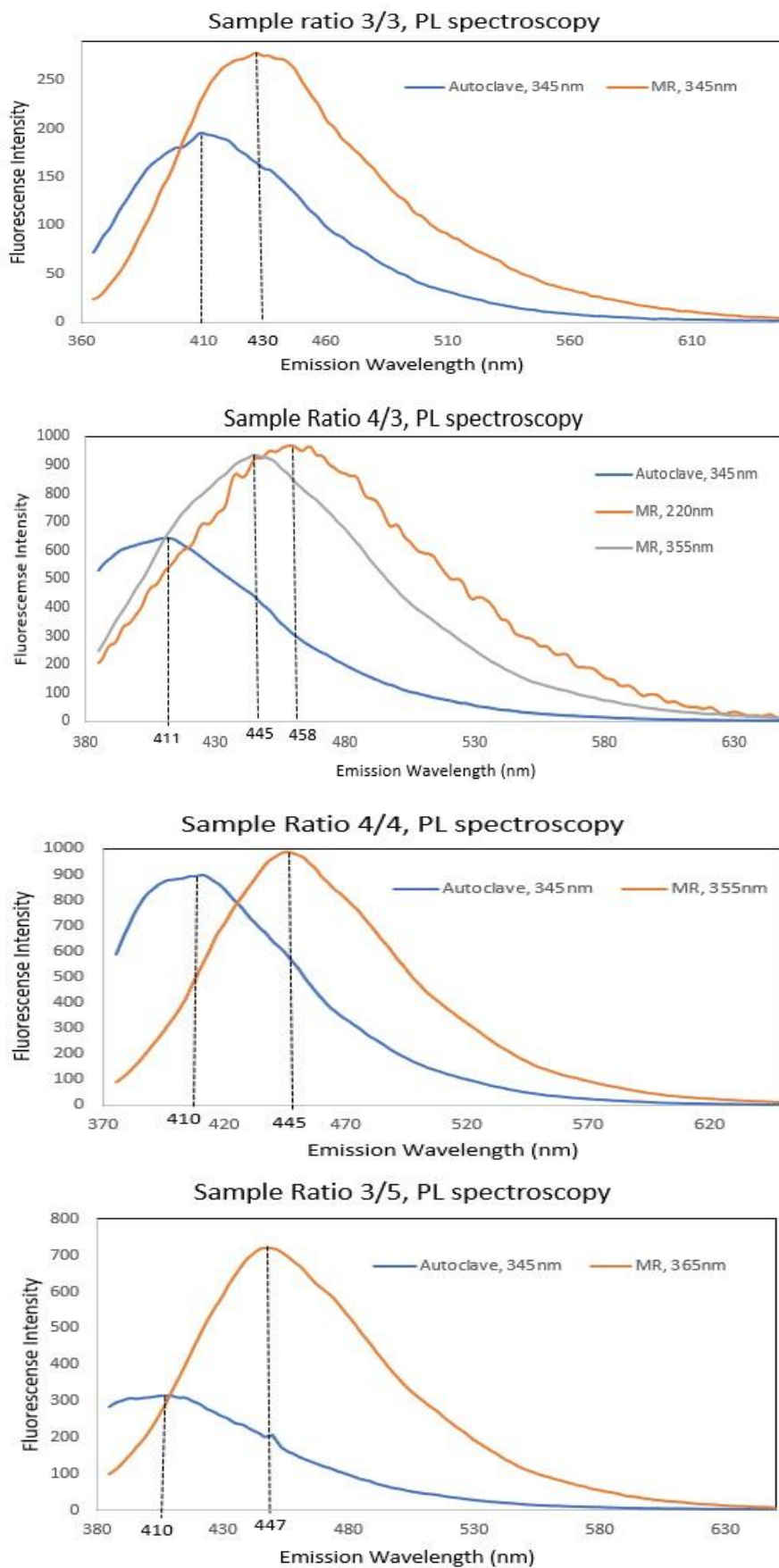


5.3 Αποτελέσματα Φασματομετρίας Φθορισμού (PL).

Τα αποτελέσματα τις φασματοσκοπίας PL όλων των διαλυμάτων (Αυτοκλείστου και Αντιδραστήρα Μικροκυμάτων), με αναλογία αναφοράς την αρχική ποσότητα κιτρικού οξέος προς θειουρία (g/g) παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 5-8. Όλα τα δείγματα έχουν υποστεί την ίδια αραιώση ώστε η ένταση φθορισμού τους να είναι εντός των ορίων μέτρησης του οργάνου. Σε όλα τα δείγματα έγιναν διεγέρσεις σε μήκη κύματος: 220 nm, 345 nm, 350 nm, 355 nm και 360 nm, από τα οποία επιλέχθηκε το μήκος κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο οποίο παρουσιάζεται ο εντονότερος φθορισμός. Από τα Διαγράμματα μπορούμε να δούμε πως όλα τα δείγματα που συντέθηκαν μέσω του Αυτοκλείστου παρουσιάζουν σταθερά μέγιστο φθορισμό υπό διέγερση ακτινοβολίας $\lambda=345$ nm, και αντίστοιχα εκπέμπουν στα 410 nm, ανεξαρτήτως της αρχικής αναλογίας αντιδρώντων. Αντίθετα, τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω του Αντιδραστήρα Μικροκυμάτων παρουσιάζουν μέγιστη απορρόφηση σε διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης (Διαγράμματα 5-8) και με μήκος κύματος εκπεμπόμενης ακτινοβολίας επίσης να διαφέρει ανάλογα με τις αρχικές αναλογίες των αντιδρώντων. Ακόμη, τα δείγματα του MR, παρουσιάζουν φθορισμό πολύ μεγαλύτερης έντασης από τα αντίστοιχα δείγματα που συντέθηκαν στο Αυτόκλειστο. Η απορρόφηση και η εκπομπή ακτινοβολίας είναι συμπληρωματικές διαδικασίες, οπότε αναμένονται τα δείγματα N,S-CQDs να παρουσιάζουν χαρακτηριστικό μήκος κύματος φθορισμού (PL) ίδιο με το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης (UV/Vis). Η διαφορά των τιμών μεταξύ των λ μέγιστης απορρόφησης στη μέθοδο UV/Vis και των λ στα οποία παρατηρείται ο εντονότερος φθορισμός στη μέθοδο PL έχει παρατηρηθεί και σε άλλες εργασίες σύνθεσης νοθευμένων CQDs^{57,197,202}. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4) παρουσιάζονται τα δείγματα με τις χαρακτηριστικές αναλογίες μάζας αντιδρώντων κιτρικό οξύ/θειουρία και συνοπτικά τα χαρακτηριστικά μήκη κύματος των μεθόδων PL και UV/vis.

Samples	UV/Vis, $\lambda_{\text{Absorbance}}$ (nm)	PL, $\lambda_{\text{excitement}}$ (nm)	PL, $\lambda_{\text{emission}}$ (nm)
3/3 MR	332.4	345	431.5
3/3 Auto	333.6	345	419.5
4/3 MR	332.4	220	458.5
4/3 MR	332.4	355	445.5
4/3 Auto	334.8	345	411.5
4/4 MR	331.8	355	445.5
4/4 Auto	333	345	410.5
3/5 MR	336	365	447
3/5 Auto	332.4	345	408.5

Πίνακας 4: Συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά μήκη κύματος για όλα τα δείγματα.



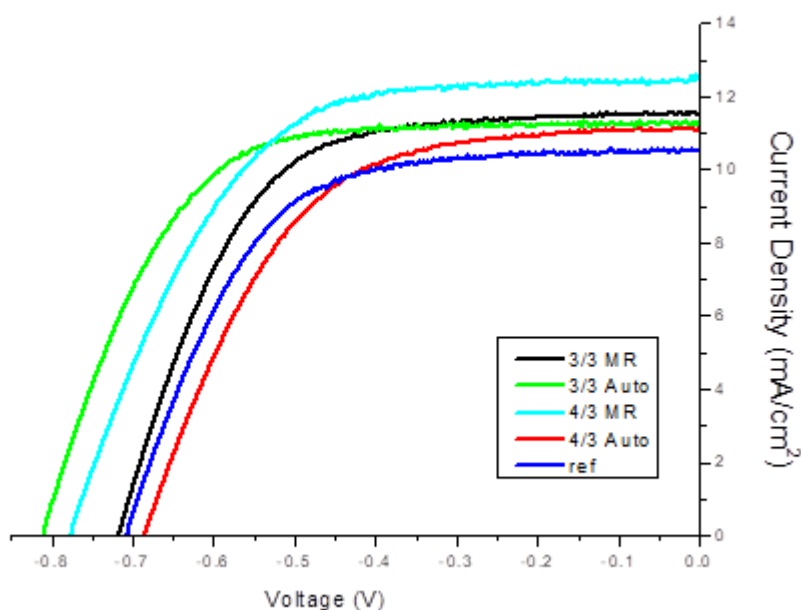
Διαγράμματα 5-8: Τα διαγράμματα PL των αντίστοιχων δειγμάτων στα λ με το μέγιστο φθορισμό.



5.4 Αποτελέσματα Γραμμικής Βολταμετρίας Σάρωσης (LSV).

Οι μετρήσεις πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) πραγματοποιήθηκαν φωτίζοντας τα ευαίσθητοποιημένα με χρωστική ηλιακά κελιά (DSSCs) με φως που προσομοιώνει αυτό του ηλίου (1 ήλιος , 100 mW/cm^2) το οποίο εκπεμπόταν από μία πηγή 300 W Xe και φιλτραρίστηκε στα $1,5 \text{ MG}$ με χρήση κατάλληλων οπτικών φίλτρων (Oriel). Η ενεργή περιοχή ορίστηκε στα $0,152 \text{ cm}^2$, χρησιμοποιώντας μία μαύρη μάσκα μπροστά από την κυψελίδα για να αποφευχθεί οποιαδήποτε είσοδος φωτός μέσα σ αυτή. Τα χαρακτηριστικά διαγράμματα J-V καταγράφηκαν με γραμμική Βολταμετρία σάρωσης (LSV) σε Autolab potentiostat σε λειτουργία δύο ηλεκτροδίων με ρυθμό σάρωσης στα 20 mVs^{-1} .

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν ως συνευαίσθητοποιητές με τη χρωστική Z907 με στόχο να ενισχύσουν την απορρόφηση της χρωστικής. Από το σύνολο των δειγμάτων επιλέχθηκαν τα δείγματα αναλογίας: 3|3 και 4|3 των συνθέσεων Αυτοκλείστου και MR. Το διάγραμμα 9 παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές καμπύλες όλων των κυψελίδων με και χωρίς κβαντικές τελείες άνθρακα, ενώ ο πίνακας 5 συνοψίζει τις υπολογιζόμενες ηλεκτρικές παραμέτρους.



Διάγραμμα 9: Το διάγραμμα LSV των DSSCs αναφοράς και με N,S-CODs.



DSSC	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Reference Cell	10.52	0.71	0.6	4.58
3 3 Auto.	11.29	0.81	0.65	5.95
3 3 MR	11.54	0.72	0.62	5.13
4 3 MR	12.49	0.78	0.59	5.71
4 3 Auto.	11.13	0.69	0.56	4.33

Πίνακας 5: Τα χαρακτηριστικά μεγέθη όλων των κελιών που μετρήθηκαν με τη μέθοδο LSV.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι φανερό πως η προσθήκη κβαντικών τελειών άνθρακα νοθευμένων με θείο και άζωτο έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή αποδοτικών ηλιακών κυψελίδων και επομένως οι κβαντικές τελείες δρουν αποτελεσματικά ως συννευαισθητοποιητές της χρωστικής Z907. Σε όλες τις ηλιακές κυψελίδες με N,S-CQDs παρατηρείται αύξηση τόσο της πυκνότητας φωτορεύματος, όσο και της τάσης ανοιχτού κυκλώματος. Έτσι, τα περισσότερα ηλιακά κελιά που περιέχουν τις N,S-CQDs παρουσιάζουν μεγαλύτερες αποδόσεις από το κελί αναφοράς. Συγκεκριμένα, το ηλιακό κελί με ευαισθητοποιητή μόνο τη χρωστική Z907 έχει απόδοση 4,58%. Η χρήση ως συννευαισθητοποιητή του διαλύματος 4|3 της σύνθεσης Αυτοκλείστου παρουσιάζει απόδοση 4,33%. Η κυψελίδα με τις N,S-CQDs της σύνθεσης αυτοκλείστου με αρχική αναλογία (κιτρικού οξέος/θειουρία) = 3/3 (g/g) έχει απόδοση 5,95% ακολουθούμενη από τις κυψελίδες με N,S-CQDs της σύνθεσης Αντιδραστήρα Μικροκυμάτων με αρχική αναλογία (κιτρικού οξέος/θειουρία) = 4/3 (g/g) και 3/3 (g/g) που παρουσιάζουν 5,71% και 5,13% απόδοση, αντίστοιχα.

5.5 Συμπεράσματα.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση νοθευμένων με N και S κβαντικών τελειών άνθρακα (N,S-CQDs) μέσω υδροθερμικής κατεργασίας με χρήση Αυτοκλείστου και Αντιδραστήρα Μικροκυμάτων, MR). Τα πρόδρομα υλικά ήταν το κιτρικό οξύ και η θειουρία, τα οποία αναμίχθηκαν σε τέσσερις διαφορετικές αναλογίες μάζας (3|3, 4|3, 4|4, 3|5 CA|Thiourea g/g). Ο οπτικός και δομικός χαρακτηρισμός των N, S-CQDs πραγματοποιήθηκε μέσω των μεθόδων UV/Vis, FTIR και PL, όπου διαπιστώθηκε η επιτυχημένη σύνθεση των N, S-CQDs αλλά και μελετήθηκαν τα διαφορετικά χαρακτηριστικά τους λόγω των διαφορετικών συνθηκών σύνθεσης του κάθε δείγματος. Τέλος, οι N,S-CQDs χρησιμοποιήθηκαν ως συννευαισθητοποιητές της χρωστικής Z907 στο φωτοηλεκτρόδιο ηλιακών κελιών DSSCs, όπου αποτιμήθηκε η επίδρασή τους στην απόδοση των κελιών.

- Πραγματοποιήθηκε επιτυχημένη σύνθεση των N,S-CQDs, καθώς οι μέθοδοι χαρακτηρισμού (UV/Vis, FTIR, PL) συμφωνούν με την υπάρχουσα βιβλιογραφία.



- Τα φάσματα FTIR καταδεικνύουν το σχηματισμό των χαρακτηριστικών δεσμών -OH, -NH, -CH, C≡N, C=O, C=C, C-N και C-O-C, που επιβεβαιώνουν την ύπαρξη αζώτου στη χημική δομή των CQDs. Τα φάσματα FTIR των δύο μεθόδων παρασκευής (MR και αυτόκλειστο) εμφανίζουν μεγάλη ομοιότητα, παρά τις διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης της κάθε μεθόδου.
- Από την ανάλυση φθορισμού (PL) προκύπτει ότι τα δείγματα της σύνθεσης Αυτόκλειστο παρουσιάζουν σταθερά μέγιστο φθορισμό υπό διέγερση ακτινοβολίας $\lambda=345$ nm, και αντίστοιχα εκπέμπουν στα 410 nm, ανεξαρτήτως της αρχικής αναλογίας αντιδρώντων. Τα αντίστοιχα δείγματα της σύνθεσης MR παρουσιάζουν μέγιστη απορρόφηση σε διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης, με διαφορετικό μήκος κύματος εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, ανάλογα με τις αρχικές αναλογίες των αντιδρώντων. Ακόμη, τα δείγματα του MR, παρουσιάζουν φθορισμό πολύ μεγαλύτερης έντασης από τα αντίστοιχα δείγματα που συντέθηκαν στο Αυτόκλειστο.
- Τα φάσματα απορρόφησης UV/Vis φανερώνουν πως οι N,S-CQDs απορροφούν ουσιαστικά μόνο στην περιοχή του υπεριώδους αφού μετά τα 400nm οι απορροφήσεις τους είναι αμελητέες. Ακόμη, τα δείγματα όλων των συνθέσεων παρουσιάζουν ποιοτική ομοιότητα στις καμπύλες απορρόφησής τους, με έναν ώμο απορρόφησης στα ~ 220 nm (C=C) και μία κορυφή στα ~ 330 nm (C=O). Τα δείγματα της σύνθεσης MR παρουσιάζουν απορροφήσεις μεγαλύτερης έντασης συγκριτικά με τα δείγματα της σύνθεσης Αυτόκλειστο.
- Οι N,S-CQDs των διαλυμάτων με αρχικές αναλογίες κιτρικό όξύ | θειουρία (g/g) 3|3 και 4|3, της σύνθεσης Αυτόκλειστο και MR, αντίστοιχα, ενσωματώθηκαν σε ηλιακά κελιά DSSCs ως συνευαισθητοποιητές της χρωστικής Z907, με στόχο να ενισχύσουν την απορρόφησή της. Η ενσωμάτωση αυτή είχε ως αποτέλεσμα, την αύξηση τόσο της πυκνότητας φωτορεύματος, όσο και της τάσης ανοιχτού κυκλώματος. Έτσι, τα περισσότερα ηλιακά κελιά που περιέχουν τις N,S-CQDs παρουσιάζουν μεγαλύτερες αποδόσεις από το κελί αναφοράς. Τη μεγαλύτερη απόδοση είχε η κυψελίδα με τις N,S-CQDs της σύνθεσης αυτοκλειστο με αρχική αναλογία (κιτρικού οξέος/θειουρία) = 3/3 (g/g), με τιμή 5,95%.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.

- (1) Carbon - Element information, properties and uses | Periodic Table
<https://www.rsc.org/periodic-table/element/6/carbon> (accessed Jun 3, 2020).
- (2) 9.2: The VSEPR Model - Chemistry LibreTexts
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_\(Brown_et_al.\)/09._Molecular_Geometry_and_Bonding_Theories/9.2%3A_The_VSEPR_Model](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_(Brown_et_al.)/09._Molecular_Geometry_and_Bonding_Theories/9.2%3A_The_VSEPR_Model) (accessed Jun 3, 2020).
- (3) Gillespie, R. J. Fifty Years of the VSEPR Model. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252 (12), 1315–1327. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.07.007>.
- (4) Robertson, J.; O'Reilly, E. P. Electronic and Atomic Structure of Amorphous Carbon. *Phys. Rev. B* **1987**, 35 (6), 2946–2957. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.2946>.
- (5) Diamond: A gem mineral with properties for industrial use
<https://geology.com/minerals/diamond.shtml> (accessed Jun 3, 2020).
- (6) Graphite | Minerals Education Coalition
<https://mineralseducationcoalition.org/minerals-database/graphite/> (accessed Jun 30, 2020).
- (7) Allotropes of Carbon | Introduction to Chemistry
<https://courses.lumenlearning.com/introchem/chapter/allotropes-of-carbon/> (accessed Mar 27, 2020).
- (8) Graphene: structure and shape | Graphene-Info <https://www.graphene-info.com/graphene-structure-and-shape> (accessed Jun 3, 2020).
- (9) Carbon nanotubes – what they are, how they are made, what they are used for
https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_22.php (accessed Jun 29, 2020).
- (10) fullerene | Definition, Properties, Uses, & Facts
<https://www.britannica.com/science/fullerene> (accessed Jun 29, 2020).
- (11) Nanomaterials
https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/nanomaterials/en/index.htm (accessed Jun 29, 2020).
- (12) Yang, G.; Li, L.; W.B., L.; Ng, M. Structure of Graphene and Its Disorders: A Review. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2018**, 19, 613–648.
<https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1494493>.
- (13) Zinc Oxide Nanowires: No Laughing Matter. *NPG Asia Mater.* **2008**, 1–1.
<https://doi.org/10.1038/asiamat.2008.145>.
- (14) Michelakaki, I.; Boukos, N.; Dragatogiannis, D. A.; Stathopoulos, S.; Charitidis, C. A.; Tsoukalas, D. Synthesis of Hafnium Nanoparticles and Hafnium Nanoparticle Films by Gas Condensation and Energetic Deposition. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, 9 (1), 1868–1880. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.179>.
- (15) What is Transmission Electron Microscopy? <https://www.news-medical.net/life-sciences/What-is-Transmission-Electron-Microscopy.aspx> (accessed Jun 29, 2020).
- (16) Heiligtag, F. J.; Niederberger, M. The Fascinating World of Nanoparticle Research. *Mater. Today* **2013**, 16 (7), 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.07.004>.
- (17) Demchenko, A. P.; Dekaliuk, M. O. Novel Fluorescent Carbonic Nanomaterials for Sensing and Imaging. *Methods Appl. Fluoresc.* **2013**, 1 (4), 042001.
<https://doi.org/10.1088/2050-6120/1/4/042001>.



- (18) HYBRID ORBITALS - MOLECULAR GEOMETRY AND BONDING THEORIES - CHEMISTRY THE CENTRAL SCIENCE <https://schoolbag.info/chemistry/central/82.html> (accessed Mar 26, 2020).
- (19) Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; Shao, J.; Zhang, J.; Yang, B. The Photoluminescence Mechanism in Carbon Dots (Graphene Quantum Dots, Carbon Nanodots, and Polymer Dots): Current State and Future Perspective. *Nano Res.* **2015**, *8* (2), 355–381. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3>.
- (20) Highly crystalline carbon dots from fresh tomato: UV emission and quantum confinement - IOPscience <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/aa900b> (accessed Mar 31, 2020).
- (21) Bhattacharya, A.; Chatterjee, S.; Prajapati, R.; Kanti Mukherjee, T. Size-Dependent Penetration of Carbon Dots inside the Ferritin Nanocages: Evidence for the Quantum Confinement Effect in Carbon Dots. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (19), 12833–12840. <https://doi.org/10.1039/C5CP00543D>.
- (22) Bao, L.; Liu, C.; Zhang, Z.-L.; Pang, D.-W. Photoluminescence-Tunable Carbon Nanodots: Surface-State Energy-Gap Tuning. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (10), 1663–1667. <https://doi.org/10.1002/adma.201405070>.
- (23) Dager, A.; Uchida, T.; Maekawa, T.; Tachibana, M. Synthesis and Characterization of Mono-Disperse Carbon Quantum Dots from Fennel Seeds: Photoluminescence Analysis Using Machine Learning. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 14004. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50397-5>.
- (24) Mirtchev, P.; Henderson, E. J.; Soheilnia, N.; Yip, C. M.; Ozin, G. A. Solution Phase Synthesis of Carbon Quantum Dots as Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2011**, *22* (4), 1265–1269. <https://doi.org/10.1039/C1JM14112K>.
- (25) Flores-Pacheco, A.; Álvarez-Ramos, M. E.; Ayón, A. Chapter Thirteen - Down-Shifting by Quantum Dots for Silicon Solar Cell Applications. In *Solar Cells and Light Management*; Enrichi, F., Righini, G. C., Eds.; Elsevier, 2020; pp 443–477. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102762-2.00013-6>.
- (26) Bandgap Engineering of Nanosized Carbon Dots through Electron-Accepting Functionalization. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *65*, 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.04.018>.
- (27) Yu, J.; Liu, C.; Yuan, K.; Lu, Z.; Cheng, Y.; Li, L.; Zhang, X.; Jin, P.; Meng, F.; Liu, H. Luminescence Mechanism of Carbon Dots by Tailoring Functional Groups for Sensing Fe³⁺ Ions. *Nanomaterials* **2018**, *8* (4), 233. <https://doi.org/10.3390/nano8040233>.
- (28) Liang, W.; Bunker, C. E.; Sun, Y.-P. Carbon Dots: Zero-Dimensional Carbon Allotrope with Unique Photoinduced Redox Characteristics. *ACS Omega* **2020**, *5* (2), 965–971. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03669>.
- (29) Ren, J.; Weber, F.; Weigert, F.; Wang, Y.; Choudhury, S.; Xiao, J.; Lauermann, I.; Resch-Genger, U.; Bande, A.; Petit, T. Influence of Surface Chemistry on Optical, Chemical and Electronic Properties of Blue Luminescent Carbon Dots. *Nanoscale* **2019**, *11* (4), 2056–2064. <https://doi.org/10.1039/C8NR08595A>.
- (30) Mintz, K. J.; Zhou, Y.; Leblanc, R. M. Recent Development of Carbon Quantum Dots Regarding Their Optical Properties, Photoluminescence Mechanism, and Core Structure. *Nanoscale* **2019**, *11* (11), 4634–4652. <https://doi.org/10.1039/C8NR10059D>.
- (31) Wang, S.; Cole, I. S.; Zhao, D.; Li, Q. The Dual Roles of Functional Groups in the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots. *Nanoscale* **2016**, *8* (14), 7449–7458. <https://doi.org/10.1039/C5NR07042B>.



- (32) Sciortino, A.; Marino, E.; Dam, B. van; Schall, P.; Cannas, M.; Messina, F. Solvatochromism Unravels the Emission Mechanism of Carbon Nanodots. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (17), 3419–3423. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b01590>.
- (33) Hola, K.; Bourlinos, A. B.; Kozak, O.; Berka, K.; Siskova, K. M.; Havrdova, M.; Tucek, J.; Safarova, K.; Otyepka, M.; Giannelis, E. P.; Zboril, R. Photoluminescence Effects of Graphitic Core Size and Surface Functional Groups in Carbon Dots: COO⁻ Induced Red-Shift Emission. *Carbon* **2014**, *70*, 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.008>.
- (34) Cayuela, A.; Soriano, M. L.; Carrillo-Carrión, C.; Valcárcel, M. Semiconductor and Carbon-Based Fluorescent Nanodots: The Need for Consistency. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (7), 1311–1326. <https://doi.org/10.1039/C5CC07754K>.
- (35) Sciortino, A.; Cannizzo, A.; Messina, F. Carbon Nanodots: A Review—From the Current Understanding of the Fundamental Photophysics to the Full Control of the Optical Response. *C* **2018**, *4*, 67. <https://doi.org/10.3390/c4040067>.
- (36) Mintz, K. J.; Guerrero, B.; Leblanc, R. M. Photoinduced Electron Transfer in Carbon Dots with Long-Wavelength Photoluminescence. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (51), 29507–29515. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06868>.
- (37) Wang, X.; Feng, Y.; Dong, P.; Huang, J. A Mini Review on Carbon Quantum Dots: Preparation, Properties, and Electrocatalytic Application. *Front. Chem.* **2019**, *7*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00671>.
- (38) Lin, Z.; Xue, W.; Chen, H.; Lin, J.-M. Classical Oxidant Induced Chemiluminescence of Fluorescent Carbon Dots. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (7), 1051–1053. <https://doi.org/10.1039/C1CC15290D>.
- (39) Lim, S. Y.; Shen, W.; Gao, Z. Carbon Quantum Dots and Their Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *44* (1), 362–381. <https://doi.org/10.1039/C4CS00269E>.
- (40) Eda, G.; Lin, Y.-Y.; Mattevi, C.; Yamaguchi, H.; Chen, H.-A.; Chen, I.-S.; Chen, C.-W.; Chhowalla, M. Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (4), 505–509. <https://doi.org/10.1002/adma.200901996>.
- (41) Liu, M. L.; Chen, B. B.; Li, C. M.; Huang, C. Z. Carbon Dots: Synthesis, Formation Mechanism, Fluorescence Origin and Sensing Applications. *Green Chem.* **2019**, *21* (3), 449–471. <https://doi.org/10.1039/C8GC02736F>.
- (42) Bao, L.; Zhang, Z.-L.; Tian, Z.-Q.; Zhang, L.; Liu, C.; Lin, Y.; Qi, B.; Pang, D.-W. Electrochemical Tuning of Luminescent Carbon Nanodots: From Preparation to Luminescence Mechanism. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (48), 5801–5806. <https://doi.org/10.1002/adma.201102866>.
- (43) Wang, L.; Zhu, S.-J.; Wang, H.-Y.; Qu, S.-N.; Zhang, Y.-L.; Zhang, J.-H.; Chen, Q.-D.; Xu, H.-L.; Han, W.; Yang, B.; Sun, H.-B. Common Origin of Green Luminescence in Carbon Nanodots and Graphene Quantum Dots. *ACS Nano* **2014**, *8* (3), 2541–2547. <https://doi.org/10.1021/nn500368m>.
- (44) Zhang, Y.; Yuan, R.; He, M.; Hu, G.; Jiang, J.; Xu, T.; Zhou, L.; Chen, W.; Xiang, W.; Liang, X. Multicolour Nitrogen-Doped Carbon Dots: Tunable Photoluminescence and Sandwich Fluorescent Glass-Based Light-Emitting Diodes. *Nanoscale* **2017**, *9* (45), 17849–17858. <https://doi.org/10.1039/C7NR05363K>.
- (45) Gan, Z.; Xu, H.; Hao, Y. Mechanism for Excitation-Dependent Photoluminescence from Graphene Quantum Dots and Other Graphene Oxide Derivates: Consensus, Debates and Challenges. *Nanoscale* **2016**, *8* (15), 7794–7807. <https://doi.org/10.1039/C6NR00605A>.



- (46) Krysmann, M. J.; Kellarakis, A.; Dallas, P.; Giannelis, E. P. Formation Mechanism of Carbogenic Nanoparticles with Dual Photoluminescence Emission. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (2), 747–750. <https://doi.org/10.1021/ja204661r>.
- (47) Omogo, O. B. Understanding the Influence of Interfacial Chemistry in Core, Core/Shell and Core/Shell/Shell Quantum Dots on Their Fluorescence Properties. 140.
- (48) Particle in a 1-Dimensional box
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Quantum_Mechanics/05.5%3A_Particle_in_Boxes/Particle_in_a_1-Dimensional_box](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Quantum_Mechanics/05.5%3A_Particle_in_Boxes/Particle_in_a_1-Dimensional_box) (accessed Jun 29, 2020).
- (49) Sumanth Kumar, D.; Jai Kumar, B.; Mahesh, H. M. Chapter 3 - Quantum Nanostructures (QDs): An Overview. In *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*; Mohan Bhagyaraj, S., Oluwafemi, O. S., Kalarikkal, N., Thomas, S., Eds.; Micro and Nano Technologies; Woodhead Publishing, 2018; pp 59–88. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00003-8>.
- (50) Core–shell semiconductor nanocrystal - Wikipedia
https://en.wikipedia.org/wiki/Core%E2%80%93shell_semiconductor_nanocrystal (accessed Apr 5, 2020).
- (51) Song, Y.; Zhu, S.; Zhang, S.; Fu, Y.; Wang, L.; Zhao, X.; Yang, B. Investigation from Chemical Structure to Photoluminescent Mechanism: A Type of Carbon Dots from the Pyrolysis of Citric Acid and an Amine. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (23), 5976–5984. <https://doi.org/10.1039/C5TC00813A>.
- (52) Kasprzyk, W.; Świergosz, T.; Bednarz, S.; Walas, K.; Bashmakova, N. V.; Bogdał, D. Luminescence Phenomena of Carbon Dots Derived from Citric Acid and Urea – a Molecular Insight. *Nanoscale* **2018**, *10* (29), 13889–13894. <https://doi.org/10.1039/C8NR03602K>.
- (53) C | Free Full-Text | Recent Advancements in Doped/Co-Doped Carbon Quantum Dots for Multi-Potential Applications | HTML <https://www.mdpi.com/2311-5629/5/2/24/htm> (accessed Apr 27, 2020).
- (54) He, G.; Shu, M.; Yang, Z.; Ma, Y.; Huang, D.; Xu, S.; Wang, Y.; Hu, N.; Zhang, Y.; Xu, L. Microwave Formation and Photoluminescence Mechanisms of Multi-States Nitrogen Doped Carbon Dots. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *422*, 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.036>.
- (55) Dong, Y.; Pang, H.; Yang, H. B.; Guo, C.; Shao, J.; Chi, Y.; Li, C. M.; Yu, T. Carbon-Based Dots Co-Doped with Nitrogen and Sulfur for High Quantum Yield and Excitation-Independent Emission. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (30), 7800–7804. <https://doi.org/10.1002/anie.201301114>.
- (56) Chandra, S.; Patra, P.; Pathan, S. H.; Roy, S.; Mitra, S.; Layek, A.; Bhar, R.; Pramanik, P.; Goswami, A. Luminescent S-Doped Carbon Dots: An Emergent Architecture for Multimodal Applications. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1* (18), 2375–2382. <https://doi.org/10.1039/C3TB00583F>.
- (57) Ding, H.; Wei, J.-S.; Xiong, H.-M. Nitrogen and Sulfur Co-Doped Carbon Dots with Strong Blue Luminescence. *Nanoscale* **2014**, *6* (22), 13817–13823. <https://doi.org/10.1039/C4NR04267K>.
- (58) Anjana, R. R.; Anjali Devi, J. S.; Jayasree, M.; Aparna, R. S.; Aswathy, B.; Praveen, G. L.; Lekha, G. M.; Sony, G. S. N-Doped Carbon Dots as a Fluorescent Probe for Bilirubin. *Microchim. Acta* **2017**, *185* (1), 11. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2574-8>.
- (59) Das, P.; Ganguly, S.; Mondal, S.; Bose, M.; Das, A. K.; Banerjee, S.; Das, N. C. Heteroatom Doped Photoluminescent Carbon Dots for Sensitive Detection of Acetone



- in Human Fluids. *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, *266*, 583–593.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.183>.
- (60) Yuan, T.; Meng, T.; He, P.; Shi, Y.; Li, Y.; Li, X.; Fan, L.; Yang, S. Carbon Quantum Dots: An Emerging Material for Optoelectronic Applications. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (23), 6820–6835. <https://doi.org/10.1039/C9TC01730E>.
- (61) Wang, Y.; Hu, A. Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (34), 6921–6939. <https://doi.org/10.1039/C4TC00988F>.
- (62) Hu, S.; Liu, J.; Yang, J.; Wang, Y.; Cao, S. Laser Synthesis and Size Tailor of Carbon Quantum Dots. *J. Nanoparticle Res.* **2011**, *13* (12), 7247–7252.
<https://doi.org/10.1007/s11051-011-0638-y>.
- (63) Wang, Y.; Hu, A. Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (34), 6921–6939. <https://doi.org/10.1039/C4TC00988F>.
- (64) Therese, G. H. A.; Kamath, P. V. Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (5), 1195–1204.
<https://doi.org/10.1021/cm990447a>.
- (65) Wang, T.; Wang, Z.; Salvatierra, R. V.; McHugh, E.; Tour, J. M. Top-down Synthesis of Graphene Nanoribbons Using Different Sources of Carbon Nanotubes. *Carbon* **2020**, *158*, 615–623. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.11.033>.
- (66) Yang, Z.-C.; Wang, M.; Yong, A. M.; Wong, S. Y.; Zhang, X.-H.; Tan, H.; Chang, A. Y.; Li, X.; Wang, J. Intrinsically Fluorescent Carbon Dots with Tunable Emission Derived from Hydrothermal Treatment of Glucose in the Presence of Monopotassium Phosphate. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (42), 11615–11617. <https://doi.org/10.1039/C1CC14860E>.
- (67) Papaioannou, N.; Titirici, M.-M.; Sapelkin, A. Investigating the Effect of Reaction Time on Carbon Dot Formation, Structure, and Optical Properties. *ACS Omega* **2019**, *4* (26), 21658–21665. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01798>.
- (68) Chandra, S.; Das, P.; Bag, S.; Laha, D.; Pramanik, P. Synthesis, Functionalization and Bioimaging Applications of Highly Fluorescent Carbon Nanoparticles. *Nanoscale* **2011**, *3* (4), 1533–1540. <https://doi.org/10.1039/C0NR00735H>.
- (69) Wang, X.; Qu, K.; Xu, B.; Ren, J.; Qu, X. Microwave Assisted One-Step Green Synthesis of Cell-Permeable Multicolor Photoluminescent Carbon Dots without Surface Passivation Reagents. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (8), 2445–2450.
<https://doi.org/10.1039/C0JM02963G>.
- (70) Jaiswal, A.; Ghosh, S. S.; Chattopadhyay, A. One Step Synthesis of C-Dots by Microwave Mediated Caramelization of Poly(Ethylene Glycol). *Chem. Commun.* **2011**, *48* (3), 407–409. <https://doi.org/10.1039/C1CC15988G>.
- (71) Yang, Y.; Cui, J.; Zheng, M.; Hu, C.; Tan, S.; Xiao, Y.; Yang, Q.; Liu, Y. One-Step Synthesis of Amino-Functionalized Fluorescent Carbon Nanoparticles by Hydrothermal Carbonization of Chitosan. *Chem. Commun.* **2011**, *48* (3), 380–382.
<https://doi.org/10.1039/C1CC15678K>.
- (72) Ogi, T.; Aishima, K.; Permatasari, F. A.; Iskandar, F.; Tanabe, E.; Okuyama, K. Kinetics of Nitrogen-Doped Carbon Dot Formation via Hydrothermal Synthesis. *New J. Chem.* **2016**, *40* (6), 5555–5561. <https://doi.org/10.1039/C6NJ00009F>.
- (73) Cheng, C.; Xing, M.; Wu, Q. A Universal Facile Synthesis of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Carbon Dots from Cellulose-Based Biowaste for Fluorescent Detection of Fe³⁺ Ions and Intracellular Bioimaging. *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, *99*, 611–619.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.003>.
- (74) Fossil fuel energy consumption (% of total) | Data
https://data.worldbank.org/indicator/EG.USE.COMM.FO.ZS?most_recent_year_desc=true (accessed Mar 22, 2020).



- (75) IEA – International Energy Agency <https://www.iea.org> (accessed Mar 22, 2020).
- (76) Demand and supply of fuels | Energy economics | Home <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook/demand-by-fuel.html> (accessed Mar 22, 2020).
- (77) Renewables 2019 – Analysis <https://www.iea.org/reports/renewables-2019> (accessed Mar 22, 2020).
- (78) Basic Research Needs for Solar Energy Utilization. 276.
- (79) Research - Energy - - Introduction to Photovoltaics https://web.archive.org/web/20081211145454/http://ec.europa.eu/research/energy/n/n_nn_rt/n_nn_rt_pv/article_1105_en.htm (accessed Apr 14, 2020).
- (80) Lenard, P. Ueber Die Lichtelektrische Wirkung. *Ann. Phys.* **1902**, 313 (5), 149–198. <https://doi.org/10.1002/andp.19023130510>.
- (81) Würfel, U.; Cuevas, A.; Würfel, P. Charge Carrier Separation in Solar Cells. *IEEE J. Photovolt.* **2015**, 5 (1), 461–469. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2014.2363550>.
- (82) Solar Cells - Chemistry Encyclopedia - structure, metal, equation, The pn Junction <http://www.chemistryexplained.com/Ru-Sp/Solar-Cells.html> (accessed Apr 14, 2020).
- (83) Semiconductor - The p-n junction <https://www.britannica.com/science/semiconductor> (accessed Jun 29, 2020).
- (84) Islam, R.; Saraswat, K. Limitation of Optical Enhancement in Ultra-Thin Solar Cells Imposed by Contact Selectivity. *Sci. Rep.* **2018**, 8 (1), 8863. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27155-0>.
- (85) Bird, J. P. Semiconductors: An Introduction. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Buschow, K. H. J., Cahn, R. W., Flemings, M. C., Ilschner, B., Kramer, E. J., Mahajan, S., Veyssi re, P., Eds.; Elsevier: Oxford, 2002; pp 1–16. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01854-4>.
- (86) Raheem, Z. *Kittel, Charles - Introduction To Solid State Physics 8Th Ed*; 2019.
- (87) Green, M. A. Intrinsic Concentration, Effective Densities of States, and Effective Mass in Silicon. *J. Appl. Phys.* **1990**, 67 (6), 2944–2954. <https://doi.org/10.1063/1.345414>.
- (88) Σχεδιασμός και Κατασκευή Νανοδομημένων Οργανικών Φωτοβολταϊκών Στοιχείων με Βελτιστοποιημένη Συμπεριφορά - PDF Free Download <https://docplayer.gr/31473270-Shediasmos-kai-kataskeyi-nanodomimenon-organikon-fotovoltaiikon-stoiheion-meveltistopoiimeni-sympertifora.html> (accessed Apr 17, 2020).
- (89) Gerischer, H.; Tributsch, H. Elektrochemische Untersuchungen zur spektralen Sensibilisierung von ZnO-Einkristallen. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1968**, 72 (3), 437–445. <https://doi.org/10.1002/bbpc.196800013>.
- (90) Desilvestro, J.; Graetzel, M.; Kavan, L.; Moser, J.; Augustynski, J. Highly Efficient Sensitization of Titanium Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (10), 2988–2990. <https://doi.org/10.1021/ja00296a035>.
- (91) Sharma, K.; Sharma, V.; Sharma, S. S. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, 13 (1), 381. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2760-6>.
- (92) Miyasaka, T.; Kijitori, Y.; Ikegami, M. Plastic Dye-Sensitized Photovoltaic Cells and Modules Based on Low-Temperature Preparation of Mesoscopic Titania Electrodes. *Electrochemistry* **2007**, 75 (1), 2–12. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.75.2>.
- (93) Kang, M. G.; Park, N.-G.; Ryu, K. S.; Chang, S. H.; Kim, K.-J. A 4.2% Efficient Flexible Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells Using Stainless Steel Substrate. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, 90 (5), 574–581. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.04.025>.



- (94) Hao, S.; Wu, J.; Huang, Y.; Lin, J. Natural Dyes as Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell. *Sol. Energy* **2006**, *80* (2), 209–214. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.05.009>.
- (95) Kusama, H.; Orita, H.; Sugihara, H. TiO₂ Band Shift by Nitrogen-Containing Heterocycles in Dye-Sensitized Solar Cells: A Periodic Density Functional Theory Study. *Langmuir* **2008**, *24* (8), 4411–4419. <https://doi.org/10.1021/la703696f>.
- (96) Mehmood, U.; Rahman, S.; Harrabi, K.; Hussein, I. A.; Reddy, B. V. S. Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells <https://www.hindawi.com/journals/amse/2014/974782/> (accessed Jun 23, 2020). <https://doi.org/10.1155/2014/974782>.
- (97) Anderson, N. A.; Lian, T. Ultrafast Electron Transfer at the Molecule-Semiconductor Nanoparticle Interface. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *56* (1), 491–519. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.55.091602.094347>.
- (98) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Molecular Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33* (5), 269–277. <https://doi.org/10.1021/ar980112j>.
- (99) Grätzel, M. Conversion of Sunlight to Electric Power by Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2004**, *164* (1), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.023>.
- (100) Sima, C.; Grigoriu, C.; Antohe, S. Comparison of the Dye-Sensitized Solar Cells Performances Based on Transparent Conductive ITO and FTO. *Thin Solid Films* **2010**, *519* (2), 595–597. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.07.002>.
- (101) Asim, N.; Ahmadi, S.; Alghoul, M. A.; Hammadi, F. Y.; Saeedfar, K.; Sopian, K. Research and Development Aspects on Chemical Preparation Techniques of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2014/518156/> (accessed Jun 25, 2020). <https://doi.org/10.1155/2014/518156>.
- (102) Watson, T.; Reynolds, G.; Wragg, D.; Williams, G.; Worsley, D. Corrosion Monitoring of Flexible Metallic Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2013/791438/> (accessed Jun 25, 2020). <https://doi.org/10.1155/2013/791438>.
- (103) Bauer, C.; Boschloo, G.; Mukhtar, E.; Hagfeldt, A. Ultrafast Studies of Electron Injection in Ru Dye Sensitized SnO₂ Nanocrystalline Thin Film. *Int. J. Photoenergy* **2002**, *4*. <https://doi.org/10.1155/S1110662X0200003X>.
- (104) GRANT, F. A. Properties of Rutile (Titanium Dioxide). *Rev. Mod. Phys.* **1959**, *31* (3), 646–674. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.31.646>.
- (105) Park, N.-G.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (38), 8989–8994. <https://doi.org/10.1021/jp994365l>.
- (106) Rismanchian, M.; Golbabaie, F.; Mortazavi, Y.; Pourtaghi, G.; Foroushani, A.; Nassiri, P. A Comparative Evaluation of TiO₂ Suspension Coating Techniques: A Novel Technique to Achieve Optimal Thickness and Uniformity of Photocatalytic Film. *Int. J. Photoenergy* **2012**, *2012*. <https://doi.org/10.1155/2012/634802>.
- (107) Sekar, N.; Gehlot, V. Y. Metal Complex Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Developments. *Resonance* **2010**, *15* (9), 819–831. <https://doi.org/10.1007/s12045-010-0091-8>.
- (108) (PDF) Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review: Sensitizers for DSSC https://www.researchgate.net/publication/301622913_Status_and_outlook_of_sensitizersdyes_used_in_dye_sensitized_solar_cells_DSSC_a_review_Sensitizers_for_DSSC (accessed Jun 25, 2020). <http://dx.doi.org/10.1002/er.3538>.



- (109) Kuciauskas, D.; Monat, J. E.; Villahermosa, R.; Gray, H. B.; Lewis, N. S.; McCusker, J. K. Transient Absorption Spectroscopy of Ruthenium and Osmium Polypyridyl Complexes Adsorbed onto Nanocrystalline TiO₂ Photoelectrodes. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (36), 9347–9358. <https://doi.org/10.1021/jp014589f>.
- (110) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M. Conversion of Light to Electricity by Cis-X₂bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylate)Ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline Titanium Dioxide Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (14), 6382–6390. <https://doi.org/10.1021/ja00067a063>.
- (111) Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (48), 16835–16847. <https://doi.org/10.1021/ja052467l>.
- (112) Lattante, S. Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Electronics* **2014**, *3* (1), 132–164. <https://doi.org/10.3390/electronics3010132>.
- (113) Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies of Dyes used in Dye-sensitized Solar Cells <https://researchportal.bath.ac.uk/en/studentTheses/electrochemical-and-spectroelectrochemical-studies-of-dyes-used-i> (accessed Jun 25, 2020).
- (114) Yeoh, M.-E.; Chan, K.-Y. Recent Advances in Photo-Anode for Dye-Sensitized Solar Cells: A Review. *Int. J. Energy Res.* **2017**, *41* (15), 2446–2467. <https://doi.org/10.1002/er.3764>.
- (115) Hamann, T. W.; Ondersma, J. W. Dye-Sensitized Solar Cell Redox Shuttles. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (2), 370–381. <https://doi.org/10.1039/C0EE00251H>.
- (116) Wang, M.; Grätzel, C.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Recent Developments in Redox Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (11), 9394–9405. <https://doi.org/10.1039/C2EE23081J>.
- (117) Zhang, Z. Enhancing the Open-Circuit Voltage of Dye-Sensitized Solar Cells: Coadsorbents and Alternative Redox Couples. **2008**. <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-4066>.
- (118) Tsekouras, G.; Mozer, A. J.; Wallace, G. G. Enhanced Performance of Dye Sensitized Solar Cells Utilizing Platinum Electrodeposit Counter Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155* (7), K124. <https://doi.org/10.1149/1.2919107>.
- (119) Fang, X.; Ma, T.; Guan, G.; Akiyama, M.; Abe, E. Performances Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Counter Electrodes with Pt Films of Different Thickness. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2004**, *164* (1), 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.12.024>.
- (120) Papageorgiou, N.; Maier, W. F.; Grätzel, M. An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (3), 876. <https://doi.org/10.1149/1.1837502>.
- (121) Sommeling, P. M.; Späth, M.; Smit, H. J. P.; Bakker, N. J.; Kroon, J. M. Long-Term Stability Testing of Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2004**, *164* (1), 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.12.017>.
- (122) Yan, F.; Zou, Y.; Wang, M.; Mu, X.; Yang, N.; Chen, L. Highly Photoluminescent Carbon Dots-Based Fluorescent Chemosensors for Sensitive and Selective Detection of Mercury Ions and Application of Imaging in Living Cells. *Sens. Actuators B Chem.* **2014**, *192*, 488–495. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.041>.



- (123) Gao, N.; Huang, L.; Li, T.; Song, J.; Hu, H.; Liu, Y.; Ramakrishna, S. Application of Carbon Dots in Dye-Sensitized Solar Cells: A Review. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137* (10), 48443. <https://doi.org/10.1002/app.48443>.
- (124) Nikolov, I.; Loukanov, A.; Angelov, A. Application of Carbon Quantum Dots for Dye Sensitized Solar Cells. *Annu. Univ. Min. Geol. "ST IVAN RILSKI"* **2016**, *59*, 156–159.
- (125) Zhang, Y.; Zhao, Y.; Duan, J.; Tang, Q. S-Doped CQDs Tailored Transparent Counter Electrodes for High-Efficiency Bifacial Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta* **2018**, *261*, 588–595. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.183>.
- (126) Duan, J.; Zhao, Y.; He, B.; Tang, Q. Efficiency Enhancement of Bifacial Dye-Sensitized Solar Cells through Bi-Tandem Carbon Quantum Dots Tailored Transparent Counter Electrodes. *Electrochimica Acta* **2018**, *278*, 204–209. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.057>.
- (127) B, R.; N, I.; Aa, E.; N, K. The impressive effect of eco-friendly carbon dots on improving the performance of dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy* **2019**, *182*, 412–419.
- (128) Wu, Z. L.; Zhang, P.; Gao, M. X.; Liu, C. F.; Wang, W.; Leng, F.; Huang, C. Z. One-Pot Hydrothermal Synthesis of Highly Luminescent Nitrogen-Doped Amphoteric Carbon Dots for Bioimaging from Bombyx Mori Silk – Natural Proteins. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1* (22), 2868–2873. <https://doi.org/10.1039/C3TB20418A>.
- (129) Wang, H.; Sun, P.; Cong, S.; Wu, J.; Gao, L.; Wang, Y.; Dai, X.; Yi, Q.; Zou, G. Nitrogen-Doped Carbon Dots for “Green” Quantum Dot Solar Cells. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11* (1), 27. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1231-1>.
- (130) Guo, X.-Y.; Zhao, F.; Liu, J.-J.; Liu, Z.-L.; Wang, Y.-Q. An Ultrastable Zinc(II)–Organic Framework as a Recyclable Multi-Responsive Luminescent Sensor for Cr(III), Cr(VI) and 4-Nitrophenol in the Aqueous Phase with High Selectivity and Sensitivity. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (37), 20035–20043. <https://doi.org/10.1039/C7TA05896A>.
- (131) Zhang, Y.-Q.; Ma, D.-K.; Zhang, Y.-G.; Chen, W.; Huang, S.-M. N-Doped Carbon Quantum Dots for TiO₂-Based Photocatalysts and Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Energy* **2013**, *2* (5), 545–552. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.07.010>.
- (132) Efa, M. T.; Imae, T. Effects of Carbon Dots on ZnO Nanoparticle-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta* **2019**, *303*, 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.012>.
- (133) Zhao, Y.; Duan, J.; He, B.; Jiao, Z.; Tang, Q. Improved Charge Extraction with N-Doped Carbon Quantum Dots in Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta* **2018**, *282*, 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.060>.
- (134) Bora, A.; Mohan, K.; Dolui, S. K. Carbon Dots as Cosensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells and Fluorescence Chemosensors for 2,4,6-Trinitrophenol Detection. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (51), 22771–22778. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05056>.
- (135) Riaz, R.; Ali, M.; Maiyalagan, T.; Anjum, A. S.; Lee, S.; Ko, M. J.; Jeong, S. H. Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) Coated with Energy down Shift Layer of Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots (N-CQDs) for Enhanced Current Density and Stability. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *483*, 425–431. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.236>.
- (136) Griffini, G.; Bella, F.; Nisic, F.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Levi, M.; Bongiovanni, R.; Turri, S. Multifunctional Luminescent Down-Shifting Fluoropolymer Coatings: A Straightforward Strategy to Improve the UV-Light Harvesting Ability and Long-Term Outdoor Stability of Organic Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (3), 1401312. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401312>.



- (137) Luceño-Sánchez, J. A.; Díez-Pascual, A. M.; Peña Capilla, R. Materials for Photovoltaics: State of Art and Recent Developments. *Int. J. Mol. Sci.* **2019**, *20* (4). <https://doi.org/10.3390/ijms20040976>.
- (138) Φωτοβολταϊκά 3ης γενιάς με οργανομεταλλικό περοβσκίτη - IKEE / Αριστοτελείο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης - Βιβλιοθήκη <http://ikee.lib.auth.gr/record/285665/files/?ln=el> (accessed Apr 18, 2020).
- (139) Xu, W.-J.; Kopyl, S.; Kholkin, A.; Rocha, J. Hybrid Organic-Inorganic Perovskites: Polar Properties and Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *387*, 398–414. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.012>.
- (140) John Mullasery, D. An Introduction to Perovskite Solar Cells (PSCs). **2016**.
- (141) Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J. P.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* **2013**, *342* (6156), 341–344. <https://doi.org/10.1126/science.1243982>.
- (142) Salado, M.; Contreras-Bernal, L.; Caliò, L.; Todinova, A.; López-Santos, C.; Ahmad, S.; Borrás, A.; Idígoras, J.; Anta, J. A. Impact of Moisture on Efficiency-Determining Electronic Processes in Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (22), 10917–10927. <https://doi.org/10.1039/C7TA02264F>.
- (143) Djurišić, A. B.; Liu, F. Z.; Tam, H. W.; Wong, M. K.; Ng, A.; Surya, C.; Chen, W.; He, Z. B. Perovskite Solar Cells - An Overview of Critical Issues. *Prog. Quantum Electron.* **2017**, *53*, 1–37. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2017.05.002>.
- (144) Collavini, S.; Völker, S. F.; Delgado, J. L. Understanding the Outstanding Power Conversion Efficiency of Perovskite-Based Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (34), 9757–9759. <https://doi.org/10.1002/anie.201505321>.
- (145) Courtier, N. E.; Cave, J. M.; Foster, J. M.; Walker, A. B.; Richardson, G. How Transport Layer Properties Affect Perovskite Solar Cell Performance: Insights from a Coupled Charge Transport/Ion Migration Model. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (1), 396–409. <https://doi.org/10.1039/C8EE01576G>.
- (146) Wang, Z.; Helmersson, U.; Käll, P.-O. Optical Properties of Anatase TiO₂ Thin Films Prepared by Aqueous Sol–Gel Process at Low Temperature. *Thin Solid Films* **2002**, *405*, 50–54. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01767-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01767-9).
- (147) Li, H.; Shi, W.; Huang, W.; Yao, E.-P.; Han, J.; Chen, Z.; Liu, S.; Shen, Y.; Wang, M.; Yang, Y. Carbon Quantum Dots/TiO_x Electron Transport Layer Boosts Efficiency of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells to 19%. *Nano Lett.* **2017**, *17* (4), 2328–2335. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05177>.
- (148) Yang, G.; Tao, H.; Qin, P.; Ke, W.; Fang, G. Recent Progress in Electron Transport Layers for Efficient Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (11), 3970–3990. <https://doi.org/10.1039/C5TA09011C>.
- (149) Ganesan, P.; Fu, K.; Gao, P.; Raabe, I.; Schenk, K.; Scopelliti, R.; Luo, J.; H. Wong, L.; Grätzel, M.; Khaja Nazeeruddin, M. A Simple Spiro-Type Hole Transporting Material for Efficient Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (7), 1986–1991. <https://doi.org/10.1039/C4EE03773A>.
- (150) Carbon quantum dots as new hole transport material for perovskite solar cells - ScienceDirect <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677916301321> (accessed Apr 22, 2020).
- (151) Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells | Journal of the American Chemical Society <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja307789s> (accessed Apr 22, 2020).



- (152) Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition. *Nature* **2013**, *501* (7467), 395–398. <https://doi.org/10.1038/nature12509>.
- (153) Sirotinskaya, S.; Schmechel, R.; Benson, N. Influence of the Cathodes Microstructure on the Stability of Inverted Planar Perovskite Solar Cells. *ArXiv190912679 Phys.* **2019**.
- (154) Appendix 8: Electrical Conductivity of Selected Materials. In *An Introduction to Materials Engineering and Science*; John Wiley & Sons, Ltd, 2004; pp 893–899. <https://doi.org/10.1002/0471473359.app8>.
- (155) Chen, D.; Pang, S.; Zhu, W.; Zhang, H.; Zhou, L.; He, F.; Chang, J.; Lin, Z.; Xi, H.; Zhang, J.; Zhang, C.; Hao, Y. Efficient Semitransparent Perovskite Solar Cells Using a Transparent Silver Electrode and Four-Terminal Perovskite/Silicon Tandem Device Exploration <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2018/4012850/> (accessed Jun 3, 2020). <https://doi.org/10.1155/2018/4012850>.
- (156) Ahmad, N.; Stokes, J.; Fox, N. A.; Teng, M.; Cryan, M. J. Ultra-Thin Metal Films for Enhanced Solar Absorption. *Nano Energy* **2012**, *1* (6), 777–782. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.08.004>.
- (157) Svanström, S.; Jacobsson, T. J.; Boschloo, G.; Johansson, E. M. J.; Rensmo, H.; Cappel, U. B. Degradation Mechanism of Silver Metal Deposited on Lead Halide Perovskites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (6), 7212–7221. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b20315>.
- (158) Leonat, L.; Sbarcea, G.; Branzoi, I. V. Cyclic Voltammetry for Energy Levels Estimation of Organic Materials. *UPB Sci Bull Ser B* **2013**, *75*, 111–118.
- (159) Marinova, N.; Valero, S.; Delgado, J. L. Organic and Perovskite Solar Cells: Working Principles, Materials and Interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *488*, 373–389. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.021>.
- (160) Wen, Y.; Zhu, G.; Shao, Y. Improving the Power Conversion Efficiency of Perovskite Solar Cells by Adding Carbon Quantum Dots. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55* (7), 2937–2946. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04145-9>.
- (161) Zheng, X. T.; Ananthanarayanan, A.; Luo, K. Q.; Chen, P. Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots: Properties, Syntheses, and Biological Applications. *Small* **2015**, *11* (14), 1620–1636. <https://doi.org/10.1002/smll.201402648>.
- (162) Wang, Y.; Zhang, J.; Chen, S.; Zhang, H.; Li, L.; Fu, Z. Surface Passivation with Nitrogen-Doped Carbon Dots for Improved Perovskite Solar Cell Performance. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53* (12), 9180–9190. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2190-y>.
- (163) Ma, Y.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Hu, R.; Jiang, M.; Zhang, R.; Lv, H.; Tian, J.; Chu, L.; Zhang, J.; Xue, Q.; Yip, H.-L.; Xia, R.; Li, X.; Huang, W. Enhancing the Performance of Inverted Perovskite Solar Cells via Grain Boundary Passivation with Carbon Quantum Dots. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (3), 3044–3052. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b18867>.
- (164) Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells by Hybridizing SnS Quantum Dots with CH₃NH₃PbI₃ - Han - 2017 - Small - Wiley Online Library <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/smll.201700953> (accessed Jun 21, 2020).
- (165) Wehrenfennig, C.; Eperon, G. E.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J.; Herz, L. M. High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (10), 1584–1589. <https://doi.org/10.1002/adma.201305172>.
- (166) Xing, G.; Wu, B.; Chen, S.; Chua, J.; Yantara, N.; Mhaisalkar, S.; Mathews, N.; Sum, T. C. Interfacial Electron Transfer Barrier at Compact TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ Heterojunction. *Small* **2015**, *11* (29), 3606–3613. <https://doi.org/10.1002/smll.201403719>.



- (167) Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells | The Journal of Physical Chemistry Letters <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz500113x> (accessed Apr 24, 2020).
- (168) Xiao, Z.; Bi, C.; Shao, Y.; Dong, Q.; Wang, Q.; Yuan, Y.; Wang, C.; Gao, Y.; Huang, J. Efficient, High Yield Perovskite Photovoltaic Devices Grown by Interdiffusion of Solution-Processed Precursor Stacking Layers. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (8), 2619–2623. <https://doi.org/10.1039/C4EE01138D>.
- (169) Liu, P.; Sun, Y.; Wang, S.; Zhang, H.; Gong, Y.; Li, F.; Shi, Y.; Du, Y.; Li, X.; Guo, S.; Tai, Q.; Wang, C.; Zhao, X.-Z. Two Dimensional Graphitic Carbon Nitride Quantum Dots Modified Perovskite Solar Cells and Photodetectors with High Performances. *J. Power Sources* **2020**, *451*, 227825. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227825>.
- (170) Litvin, A. P.; Zhang, X.; Berwick, K.; Fedorov, A. V.; Zheng, W.; Baranov, A. V. Carbon-Based Interlayers in Perovskite Solar Cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *124*, 109774. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109774>.
- (171) Zou, H.; Guo, D.; He, B.; Yu, J.; Fan, K. Enhanced Photocurrent Density of HTM-Free Perovskite Solar Cells by Carbon Quantum Dots. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *430*, 625–631. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.122>.
- (172) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. Solar Cell Efficiency Tables (Version 44). *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2014**, *22* (7), 701–710. <https://doi.org/10.1002/pip.2525>.
- (173) Salhi, B.; Wudil, Y. S.; Hossain, M. K.; Al-Ahmed, A.; Al-Sulaiman, F. A. Review of Recent Developments and Persistent Challenges in Stability of Perovskite Solar Cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *90*, 210–222. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.058>.
- (174) O'Mahony, F. T. F.; Lee, Y. H.; Jellett, C.; Dmitrov, S.; Bryant, D. T. J.; Durrant, J. R.; O'Regan, B. C.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Haque, S. A. Improved Environmental Stability of Organic Lead Trihalide Perovskite-Based Photoactive-Layers in the Presence of Mesoporous TiO₂. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (14), 7219–7223. <https://doi.org/10.1039/C5TA01221J>.
- (175) Niu, G.; Guo, X.; Wang, L. Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (17), 8970–8980. <https://doi.org/10.1039/C4TA04994B>.
- (176) Habisreutinger, S. N.; Leijtens, T.; Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Nicholas, R. J.; Saith, H. J. Carbon Nanotube/Polymer Composites as a Highly Stable Hole Collection Layer in Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* **2014**, *14* (10), 5561–5568. <https://doi.org/10.1021/nl501982b>.
- (177) Dualeh, A.; Gao, P.; Seok, S. I.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Thermal Behavior of Methylammonium Lead-Trihalide Perovskite Photovoltaic Light Harvesters. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (21), 6160–6164. <https://doi.org/10.1021/cm502468k>.
- (178) Pisoni, A.; Jačimović, J.; Barišić, O. S.; Spina, M.; Gaál, R.; Forró, L.; Horváth, E. Ultra-Low Thermal Conductivity in Organic–Inorganic Hybrid Perovskite CH₃NH₃PbI₃. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (14), 2488–2492. <https://doi.org/10.1021/jz5012109>.
- (179) PubChem. Citric acid <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/311> (accessed Jul 1, 2020).
- (180) De, B.; Karak, N. A Green and Facile Approach for the Synthesis of Water Soluble Fluorescent Carbon Dots from Banana Juice. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 8286–8290. <https://doi.org/10.1039/c3ra00088e>.



- (181) Li, W.; Zhang, Z.; Kong, B.; Feng, S.; Wang, J.; Wang, L.; Yang, J.; Zhang, F.; Wu, P.; Zhao, D. Simple and Green Synthesis of Nitrogen-Doped Photoluminescent Carbonaceous Nanospheres for Bioimaging. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (31), 8151–8155. <https://doi.org/10.1002/anie.201303927>.
- (182) Citric acid <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C77929&Mask=80> (accessed May 3, 2020).
- (183) PubChem. Thiourea <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2723790> (accessed Jul 1, 2020).
- (184) Thiourea <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C62566&Units=SI&Mask=80#IR-Spec> (accessed May 3, 2020).
- (185) Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Molecular Analysis of Microbial Cells | Springer Nature Experiments https://experiments.springernature.com/articles/10.1007/978-1-61779-827-6_8 (accessed Jun 5, 2020).
- (186) FTIR Spectroscopy Basics - GR <https://www.thermofisher.com/tr/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html> (accessed Jun 5, 2020).
- (187) UV-Visible Spectroscopy <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm> (accessed Jun 5, 2020).
- (188) Beer-Lambert Law <http://life.nthu.edu.tw/~labcjw/BioPhyChem/Spectroscopy/beerslaw.htm> (accessed Jun 5, 2020).
- (189) Photoluminescence Spectroscopy - an overview | ScienceDirect Topics <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/photoluminescence-spectroscopy> (accessed Jun 5, 2020).
- (190) Fraiji, L. K.; Hayes, D. M.; Werner, T. C. Static and Dynamic Fluorescence Quenching Experiments for the Physical Chemistry Laboratory. *J. Chem. Educ.* **1992**, *69* (5), 424. <https://doi.org/10.1021/ed069p424>.
- (191) Photoluminescence Spectroscopy and its Applications - Physical Methods in Chemistry and Nano Science - OpenStax CNX <https://cnx.org/contents/uieDnVBC@25.2:gbsDEZju@2/Photoluminescence-Spectroscopy-and-its-Applications#%20id6051233> (accessed Jun 6, 2020).
- (192) Charles, J. P.; Abdelkrim, M.; Muoy, Y. H.; Mialhe, P. A Practical Method of Analysis of the Current-Voltage Characteristics of Solar Cells. *Sol. Cells* **1981**, *4* (2), 169–178. [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(81\)90067-3](https://doi.org/10.1016/0379-6787(81)90067-3).
- (193) Garland, J. E.; Crain, D. J.; Zheng, J. P.; Sulyma, C. M.; Roy, D. Electro-Analytical Characterization of Photovoltaic Cells by Combining Voltammetry and Impedance Spectroscopy: Voltage Dependent Parameters of a Silicon Solar Cell under Controlled Illumination and Temperature. *Energy Env. Sci* **2011**, *4* (2), 485–498. <https://doi.org/10.1039/C0EE00307G>.
- (194) Bagher, A. M.; Vahid, M. M. A.; Mohsen, M. Types of Solar Cells and Application. *Am. J. Opt. Photonics* **2015**, *3* (5), 94. <https://doi.org/10.11648/j.ajop.20150305.17>.
- (195) Duan, J.; Yu, J.; Feng, S.; Su, L. A Rapid Microwave Synthesis of Nitrogen–Sulfur Co-Doped Carbon Nanodots as Highly Sensitive and Selective Fluorescence Probes for Ascorbic Acid. *Talanta* **2016**, *153*, 332–339. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.035>.



- (196) Qu, D.; Zheng, M.; Du, P.; Zhou, Y.; Zhang, L.; Li, D.; Tan, H.; Zhao, Z.; Xie, Z.; Sun, Z. Highly Luminescent S, N Co-Doped Graphene Quantum Dots with Broad Visible Absorption Bands for Visible Light Photocatalysts. *Nanoscale* **2013**, *5* (24), 12272–12277. <https://doi.org/10.1039/C3NR04402E>.
- (197) Sun, C.; Zhang, Y.; Wang, P.; Yang, Y.; Wang, Y.; Xu, J.; Wang, Y.; Yu, W. W. Synthesis of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Carbon Dots from Garlic for Selective Detection of Fe³⁺. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11*. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1326-8>.
- (198) Ding, H.; Yu, S.-B.; Wei, J.-S.; Xiong, H.-M. Full-Color Light-Emitting Carbon Dots with a Surface-State-Controlled Luminescence Mechanism. *ACS Nano* **2016**, *10* (1), 484–491. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05406>.
- (199) Ouyang, Z.; Lei, Y.; Chen, Y.; Zhang, Z.; Jiang, Z.; Hu, J.; Lin, Y. Preparation and Specific Capacitance Properties of Sulfur, Nitrogen Co-Doped Graphene Quantum Dots. *Nanoscale Res. Lett.* **2019**, *14* (1), 219. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3045-4>.
- (200) Zhang, W.; Dai, D.; Chen, X.; Guo, X.; Fan, J. Red Shift in the Photoluminescence of Colloidal Carbon Quantum Dots Induced by Photon Reabsorption. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (9), 091902. <https://doi.org/10.1063/1.4867487>.
- (201) Fan, J. Y.; Li, H. X.; Cui, W. N. Microstructure and Infrared Spectral Properties of Porous Polycrystalline and Nanocrystalline Cubic Silicon Carbide. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (2), 021906. <https://doi.org/10.1063/1.3180706>.
- (202) Hair Fiber as a Precursor for Synthesizing of Sulfur- and Nitrogen-Co-Doped Carbon Dots with Tunable Luminescence Properties. *Carbon* **2013**, *64*, 424–434. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.095>.