

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«Προηγμένα υλικά για φωτοβολταϊκές διατάξεις
ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών»**

Δωροθέα Ν. Περγαντή

Διπλωματούχος της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και
Φυσικών Εφαρμογών, Ε.Μ.Π.

Επιβλέπουσα: **Ευαγγελία Παυλάτου**, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«Προηγμένα υλικά για φωτοβολταϊκές διατάξεις
ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών»**

Δωροθέα Ν. Περγαντή

Συμβουλευτική Επιτροπή:

Ευαγγελία Παυλάτου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. (Επιβλέπουσα)

Αντώνης Καραντώνης, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Πολύκαρπος Φαλάρας, Ερευνητής Α', Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή:

Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών

Μιρτάτ Μπουρουσιάν, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών

Αθανάσιος Κόντος, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
και Φυσικών Επιστημών

Κωνσταντίνος Κορδάτος, Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών

Αντώνης Καραντώνης, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών

Πολύκαρπος Φαλάρας, Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Ευαγγελία Παυλάτου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών (Επιβλέπουσα)

Αθήνα, 2022

Copyright ©Δωροθέα Ν. Περγαντή, 2022.
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Με αγάπη στη Χρυσή και τη Σήλια

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω θερμά όλους εκείνους που συνέβαλαν με το δικό τους τρόπο στα διάφορα στάδια της υλοποίησής της.

Τον Δρ. Πολύκαρπο Φαλάρα, Ερευνητή Α΄ του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλα αυτά τα χρόνια, αρχικά ως φοιτήτρια για την εκπόνηση της διπλωματικής και μεταπτυχιακής μου εργασίας και έπειτα με την ανάληψη της διδακτορικής διατριβής, να συμπεριληφθώ στην ομάδα του εργαστηρίου «Διεργασίες νανοτεχνολογίας για μετατροπή ηλιακής ενέργειας και προστασία του περιβάλλοντος» του Ινστιτούτου Νανοτεχνολογίας στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Τον ευχαριστώ βαθύτατα για το άψογο κλίμα συνεργασίας, την ουσιώδη επιστημονική καθοδήγηση και τις επισημάνσεις του, και την άμεση ανταπόκριση σε οτιδήποτε χρειάστηκα κατά τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής.

Την Καθηγήτρια Ευαγγελία Παυλάτου, ως ακαδημαϊκή επιβλέπουσα, την οποία και ευχαριστώ θερμά για τη στήριξη και την κατανόηση που υπέδειξε σε όλη τη διάρκεια της διατριβής.

Τον Αναπληρωτή Καθηγητή Αντώνη Καραντώνη, για τα πολύτιμα σχόλια του, τα οποία συνέβαλαν σημαντικά στη συγγραφή της διδακτορικής διατριβής.

Η εκπόνηση της μελέτης δεν θα ήταν εφικτή χωρίς τη συμβολή του Δρ. Αθανάσιου Κόντου, Αναπληρωτή Καθηγητή της ΣΕΜΦΕ, τον οποίο και ευγνωμονώ για τον χρόνο που μου έχει αφιερώσει από την έναρξη της διατριβής μου αλλά και πολύ νωρίτερα με τη διπλωματική και μεταπτυχιακή εργασία. Οι εποικοδομητικές παρατηρήσεις του και οι ενδιαφέρουσες συζητήσεις σε διάφορα στάδια της εργασίας, ήταν ένα μάθημα για εμένα. Τον ευχαριστώ ειλικρινά για τη στήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές του.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Θωμά Στεργιόπουλο, ερευνητή Β΄ του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» που υπήρξε επίσης δάσκαλος για εμένα σε όλο αυτό το ταξίδι. Με αφετηρία τις ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες και στη συνέχεια με τις περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες, η συμβολή του υπήρξε καθοριστική. Τον ευχαριστώ ειλικρινά για τη στήριξή του και την ευκαιρία που μου έδωσε να συμμετέχω στο ερευνητικό πρόγραμμα Αριστείας I.K.Y/ SIEMENS, στο οποίο ήταν υπεύθυνος.

Ευχαριστώ πολύ τον Δρ. Βλάση Λυκοδήμο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Φυσικού στο ΕΚΠΑ, για τη βοήθεια, τις συμβουλές και τις γνώσεις που μου παρείχε σχετικά με την φασματοσκοπία Raman και τον Δρ. Γεώργιο Βουγιουκαλάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Χημικού στο ΕΚΠΑ, για τις πολύτιμες συμβουλές και συζητήσεις κυρίως πάνω στην ευαισθητοποίηση των ηλιακών κυψελίδων.

Για την διεκπεραίωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής, συνέβαλλαν επίσης και άλλα μέλη του εργαστηρίου «Διεργασίες νανοτεχνολογίας για μετατροπή ηλιακής ενέργειας και προστασία του περιβάλλοντος» του Ινστιτούτου Νανοτεχνολογίας στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος. Η βοήθεια της Δρ. Μαρίας Αντωνιάδου, υπήρξε σημαντική για την πορεία της διατριβής κυρίως στο θέμα των περοβσκιτικών κυψελίδων. Το ίδιο πολύτιμη υπήρξε και η συμβολή του Δρ. Ανδρέα Καλτζόγλου, με τις συμβουλές και συζητήσεις πάνω στο θέμα των περοβσκιτών αλογόνου. Ευχαριστώ ειλικρινά και την υπόλοιπη παρέα του εργαστηρίου: Ναούμ Βαενά, Μαίρη Κωνσταντάκου, Μαρία Μπιδικούδη, Λήδα Γκίβαλου, Κωνσταντίνα Γκίνη, Αντώνη Καμπανάκη, Μαρία Γιαννούρη, Μιχάλη Αρφάνη, Νίκο Μπαλή για τη συνεργασία και το ευχάριστο κλίμα κατά τη διάρκειά της. .

Θα ήθελα όμως να εκφράσω την απόλυτη ευγνωμοσύνη μου στους δικούς μου ανθρώπους, που στέκονται πλάι μου με αγάπη, υπομονή και κατανόηση στις επιλογές μου. Και δεν είναι άλλοι από τους τους αγαπημένους μου γονείς και την αδερφή μου.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Παναγιώτη Αλυματήρη για την υπομονή και τη συμπαράστασή του σε όλο αυτό το ταξίδι. Φυσικά ευγνωμονώ και τα δυο γλυκά μας κοριτσάκια, τη Χρυσή και τη Σήλια, στα οποία και αφιερώνω αυτήν τη διατριβή.

- Μέρος της παρούσας έρευνας έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο – ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: «ΑΡΙΣΤΕΙΑ-AdMatDSC» με κωδικό: 1847 και τίτλο: «Advanced Materials for Highly Efficient Dye Sensitized Solar Cells».
- Μέρος της έρευνας έχει επίσης χρηματοδοτηθεί μέσω των ερευνητικών προγραμμάτων ΑΡΙΣΤΕΙΑΣ I.K.Y/SIEMENS στο πλαίσιο της συμφωνίας συμβιβασμού μεταξύ της Ελληνικής Δημοκρατίας και της SIEMENS, με τη συμμετοχή στο πρόγραμμα με τίτλο «Προηγμένα υλικά για ηλιακές κυψέλες περοβσκίτη με αυξημένη απόδοση και σταθερότητα».

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη και η μελέτη προηγμένων υλικών για εφαρμογή σε φωτοβολταϊκές διατάξεις ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών. Μια ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα αποτελείται από το φωτοηλεκτρόδιο ή αλλιώς ένα ημιαγωγίμο στρώμα ευαισθητοποιημένο από μια χρωστική ουσία, τον ηλεκτρολύτη που περιέχει ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος και το αντίθετο ηλεκτρόδιο που αναγεννά το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη.

Ο ρόλος του φωτοηλεκτροδίου είναι καθοριστικός για την εκμετάλλευση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας. Χαρακτηριστικά, όπως το πάχος του ημιαγωγίμου στρώματος, το πορώδες του και το μέγεθος των σωματιδίων από τα οποία αποτελείται, επηρεάζουν τις συνθήκες διάχυσης του οξειδοαναγωγικού ζεύγους στον ηλεκτρολύτη. Για αυτόν τον σκοπό, κατασκευάστηκαν ποικίλα υμένα, ευαισθητοποιημένα με σύμπλοκα ρουθηνίου ή οργανικές χρωστικές, που ενσωματώθηκαν σε φωτοβολταϊκές διατάξεις, οι οποίες και αξιολογήθηκαν. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μερικές τροποποιήσεις στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη αλλά και το αντίθετο ηλεκτρόδιο. Σκοπός της μελέτης είναι η βελτιστοποίηση των ηλεκτρικών παραμέτρων των διατάξεων.

Στη συνέχεια η μελέτη επικεντρώθηκε στην αλληλεπίδραση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους με τον ευαισθητοποιητή μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Τα συστατικά μιας κυψελίδας παρουσιάζουν το δικό τους ξεχωριστό φάσμα Raman, οπότε μελετώνται είτε ξεχωριστά είτε μέσω των διεπιφανειών που δημιουργούν. Για τον σκοπό της μελέτης, κατασκευάστηκαν φωτοβολταϊκά κελιά ευαισθητοποιημένα με εμπορικά διαθέσιμες χρωστικές που αρχικά αξιολογήθηκαν ως προς τα ηλεκτρικά τους χαρακτηριστικά. Έπειτα, μέσω της φασματοσκοπίας Raman πραγματοποιήθηκε λήψη φασμάτων σε συνθήκες ανοικτού και κλειστού κυκλώματος. Χαρακτηριστικές δονήσεις των συστατικών των κυψελίδων μελετήθηκαν ως προς τη μεταβολή της ισχύος του λέιζερ. Επιπλέον, δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στη μελέτη των κυψελίδων σε συνθήκες λειτουργίας για την πλήρη κατανόηση των διαφορών που απεικονίζονται στα φάσματα.

Η διατήρηση της μακροπρόθεσμης σταθερότητας των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων, αποτελεί σημαντικό στοιχείο για την επιτυχή βιομηχανοποίησή τους. Στην

παρούσα διατριβή εξετάστηκε η σταθερότητα και ο μηχανισμός αποικοδόμησης ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων με βάση τον πολικό διαλύτη αίθυλο – ισοπρόπυλο σουλφόνιο. Σφραγισμένα προβιομηχανικά κελιά αξιολογήθηκαν πριν την καταπόνηση καθώς και μετά από 300, 1000 και 3000 ώρες θέρμανσης στους 85°C στο σκοτάδι. Για τη διερεύνηση του ρόλου του διαλύτη εφαρμόστηκε συνδυασμός από πειραματικές τεχνικές, συμπεριλαμβανομένου της γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης, την ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης, τη φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού και τη φασματοσκοπία Raman/PL.

Στη συνέχεια, η διατριβή επικεντρώνεται στην παρασκευή ηλεκτροδίων κολλοειδούς γραφίτη για χρήση ως αντίθετα ηλεκτρόδια σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες. Τα ηλεκτρόδια χαρακτηρίστηκαν μορφολογικά και δομικά μέσω XRD, SEM και Raman φασματοσκοπίας. Στην πορεία, ενσωματώθηκαν σε συμμετρικές κυψελίδες καθώς και σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες υγρής κατάστασης με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{Co}^{2+/3+}$ και την οργανική χρωστική D35. Αφού αξιολογήθηκε η καταλυτική δράση των ηλεκτροδίων ως προς το οξειδοαναγωγικό ζεύγος, μέσω των τεχνικών της βολταμετρίας και της ηλεκτροχημικής εμπέδησης, χαρακτηρίστηκαν και οι κυψελίδες ως προς τη φωτοβολταϊκή τους απόδοση.

Το τελευταίο μέρος της διδακτορικής διατριβής αφορά στις περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες από ανόργανους περοβσκίτες κασσιτέρου. Παρασκευάστηκαν οι περοβσκιτικές ενώσεις με χημικό τύπο Cs_2SnX_6 (όπου $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) αλλά και ο μεικτός περοβσκίτης $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$, και ενσωματώθηκαν ως υλικά μεταφοράς οπών σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες με βάση εμπορικά διαθέσιμες χρωστικές. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών τους καθώς και ο υπολογισμός της αντίστασης μεταφοράς των οπών στη διεπιφάνεια περοβσκίτης/αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας μέσω της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Τέλος, ο ανόργανος περοβσκίτης Cs_2SnI_6 επιλέχθηκε για τη μελέτη σταθερότητας σφραγισμένων ηλιακών κυψελίδων με βάση τη Z907 χρωστική. Προσδιορίστηκε η σταθερότητα των φωτοβολταϊκών και ηλεκτρικών τους παραμέτρων κατά την αποθήκευσή τους στο σκοτάδι στους 40°C.

Λέξεις Κλειδιά

Ευαισθητοποιημένες Ηλιακές Κυψελίδες, Φασματοσκοπία Εμπέδησης, Φασματοσκοπία Raman, Θερμική Καταπόνηση, Κolloειδής Γραφίτης, Ανόργανοι Περοβσκίτες Κασσιτέρου

Abstract

The subject of this thesis is the development and study of advanced materials for dye sensitized solar cells. A dye sensitized solar cell consists of the photoelectrode or otherwise a semiconductor oxide substrate sensitized by a molecular dye, the electrolyte that contains the redox shuttle and the counter electrode that regenerates the shuttle in the electrolyte.

The role of the photoelectrode is crucial for the exploitation of incident sunlight. Features, such as the thickness of the semiconductor substrate, the porosity, and the size of the nanoparticles that it contains, affect the diffusion of the redox shuttle species through the electrolyte. Hence, variant semiconductor substrates were constructed and subsequently sensitized with ruthenium complexes or organic dyes and then were incorporated in dye sensitized solar cells to be evaluated. Moreover, several modifications were made to the electrolyte solution and the counter electrode. The aim of this study is the optimization of the electrical parameters of the solar cells.

Subsequently, the study is focused on the interaction of the redox shuttle with the sensitizer via Raman spectroscopy. The components of a solar cell present its own distinct Raman spectrum, so they are studied either separately or through the interfaces they create. For this purpose, dye sensitized solar cells sensitized by various commercially available dyes were constructed and evaluated. Then, through Raman spectroscopy, spectra were obtained in open and short-circuited circumstances. Characteristic vibrations of the solar cells' components were studied by changing the laser power. Furthermore, emphasis was placed on the in-situ study of the cells to fully understand the differences the spectra depict.

Maintenance of the long-term stability of dye sensitized solar cells, is a key factor for their successful industrialization. In the present study, long – term stability as well as the mechanism of degradation of dye solar cells employing the polar solvent ethyl – isopropyl sulfone, were examined. Sealed cells were examined when constructed and after 300, 1000 and 3000 hours of being thermally stressed at 85°C in the dark, by studying their distinct components and the changes that heating induces. A combination of experimental techniques was used to investigate the role of the solvent, including linear sweep voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, and Raman / PL spectroscopy.

Next, the study is focused on the preparation of colloidal graphite electrodes to be used as counter electrodes in dye sensitized solar cells. The electrodes were characterized morphologically and structurally by XRD, SEM and Raman spectroscopy. Afterwards, the electrodes were incorporated in symmetrical cells and in liquid solar cells based on the cobalt redox shuttle, $\text{Co}^{2+/3+}$, and the D35 organic dye. After the evaluation of the electrocatalytic activity of the counter electrodes towards the redox shuttle, by linear sweep voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, the power conversion efficiency of the dye sensitized solar cells was measured.

The final part of the thesis refers to dye solar cells incorporating inorganic cesium perovskites. Perovskite compounds of the chemical formula Cs_2SnX_6 (όπου $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and the mixed $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ perovskite were prepared and used as hole transport materials in dye solar cells sensitized with commercially available dyes. The characterization of the electrical parameters was followed as well as the evaluation of the charge transfer resistance in the perovskite/counter electrode interface by electrochemical impedance spectroscopy. Finally, the inorganic Cs_2SnI_6 perovskite was chosen to be studied under thermal stress when used in dye solar cells based on the ruthenium Z907 dye. The stability of the photovoltaic and electrical parameters was evaluated after being stored at 40°C in the dark.

Key Words

Dye Sensitized Solar Cells, Impedance Spectroscopy, Raman Spectroscopy, Temperature Stress test, Colloidal Graphite, Inorganic Cesium Perovskites

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1. Ενεργειακό Πρόβλημα	1
2. Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	3
3. Ηλιακή ακτινοβολία.....	4
4. Πρότυπο Αέριος Μάζα.....	5
5. Αντικείμενο και δομή της παρούσας διατριβής	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	9
ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	9
1.1 Ιστορική αναδρομή.....	9
1.2 Κατηγορίες φωτοβολταϊκών διατάξεων	11
1.3 Θεμελιώδεις αρχές φωτοβολταϊκών διατάξεων	15
1.3.1 Ημιαγωγοί.....	15
1.3.2 Δημιουργία επαφής p-n	17
1.4 Ιστορική αναδρομή των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	23
ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ	23
2.1 Δομή των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων	23
2.2 Κινητική – Μεταφορά φορτίου σε DSSCs.....	26
2.3 Φωτοηλεκτρόδιο	28
2.3.1 Χαρακτηριστικά φωτοηλεκτροδίου	28
2.3.2 Διοξείδιο του τιτανίου	29
2.3.3 Μορφολογία του υμενίου	30
2.3.4 Δομή ημιαγωγικών επιστρώσεων.....	31

2.4	Ευαισθητοποιητής	33
2.4.1	Μέταλλο – οργανικές χρωστικές με βάση το σύμπλοκο δισθενούς ρουθηνίου	35
2.4.2	Οργανικές χρωστικές.....	39
2.4.3	Φυσικές χρωστικές.....	41
2.4.4	Κβαντικές τελείες.....	41
2.4.5	Χρήση του συνροφητή στο διάλυμα της χρωστικής	42
2.5	Ηλεκτρολύτης	43
2.5.1	Ο ρόλος του διαλύτη	44
2.5.2	Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος.....	45
2.5.3	Πρόσθετα στον ηλεκτρολύτη.....	48
2.6	Αντίθετο ηλεκτρόδιο.....	49
2.6.1	Η χρήση της πλατίνας.....	50
2.6.2	Εναλλακτικά υλικά για αντίθετα ηλεκτρόδια.....	52
2.7	Σταθερότητα ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων	54
2.8	Περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες	57
2.8.1	Κρυσταλλική δομή και ιδιότητες του περοβσκίτη	57
2.8.2	Σύντομη ιστορική αναδρομή	58
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο	62
	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	62
3.1	Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός	62
3.2	Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης	66
3.3	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός	70
3.3.1	Φασματοσκοπία Raman.....	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο	73
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	73
4.1 Κατασκευή των υμενίων	74
4.1.1 Προετοιμασία του υποστρώματος	75
4.1.2 Παρασκευή του συμπαγούς υμενίου	75
4.1.3 Κατασκευή μονο- και πολυστρωματικών υμενίων	75
4.1.4 Κατεργασία με διάλυμα TiCl ₄	77
4.2 Ευαισθητοποίηση	77
4.3 Παρασκευή ηλεκτρολυτών	78
4.4 Αντίθετο ηλεκτρόδιο	78
4.4.1 Πλατίνα	78
4.4.2 PEDOT	79
4.5 Κατασκευή των DSSCs	79
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο	81
ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ	81
5.1 Περιγραφή των υμενίων τιτανίας	84
5.2 DSSCs με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I ⁻ /I ₃ ⁻	86
5.2.1 Ευαισθητοποίηση με το Z907 σύμπλοκο ρουθηνίου	86
5.2.2 Βελτιστοποίηση του ηλεκτρολύτη	88
5.2.3 Χαρακτηρισμός των Z907-DSSCs με φασματοσκοπία EIS	91
5.2.4 Ευαισθητοποίηση με το σύμπλοκο ρουθηνίου N719	93
5.2.5 Ευαισθητοποίηση με την οργανική χρωστική MK-2	94
5.3 Ηλιακές κυψελίδες με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Co ^{2+/3+}	95

5.3.1 Ευαισθητοποίηση με την οργανική χρωστική D35	96
5.4 Συμπεράσματα	98
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο	100
ΜΕΛΕΤΗ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN ΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΟΥ ΖΕΥΓΟΥΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΜΕ ΤΟΝ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΤΗ.....	100
6.1 Ο ρόλος του οξειδοαναγωγικού ζεύγους	102
6.2 Πειραματικό μέρος	103
6.2.1 Κατασκευή των DSSCs	103
6.2.2 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των DSSCs	106
6.3 Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των DSSCs σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος και βραχυκύκλωσης.....	108
6.3.1 DSSCs με βάση τα σύμπλοκα ρουθηνίου	109
6.3.2 DSSCs με βάση οργανικές χρωστικές.....	113
6.4 In-situ χαρακτηρισμός με εφαρμογή καθοδικού και ανοδικού δυναμικού .	114
6.4.1 DSSCs με βάση τα σύμπλοκα ρουθηνίου	114
6.4.2 DSSCs με βάση οργανικές χρωστικές.....	119
6.5 Μεταβολή της ισχύος του λέιζερ	123
6.5.1 DSSCs με βάση τα σύμπλοκα ρουθηνίου	123
6.5.2 DSSCs με βάση οργανικές χρωστικές.....	124
6.6 Συμπεράσματα	125
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ^ο	131
ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ ΠΡΟ-ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΣΤΟΥΣ 85°C ΓΙΑ 3000 ΩΡΕΣ.....	131
7.1 Περιγραφή των διατάξεων και της πειραματικής διαδικασίας.....	133

7.2	Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των DSSCs σε όλα τα στάδια γήρανσης	134
7.3	Αντίσταση μεταφοράς ιόντων στον ηλεκτρολύτη	138
7.4	Χαρακτηρισμός με οπτικές τεχνικές	139
7.5	Εφαρμογή της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης	142
7.5.1	Εφαρμογή της EIS σε MPN – κυψελίδες.....	142
7.5.2	Εφαρμογή της EIS σε EIPS – κυψελίδες	144
7.6	Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός με micro-Raman και Φωτοφωταύγεια των DSSCs	146
7.7	Συμπεράσματα	151
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ^ο	153
	ΑΝΤΙΘΕΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΚΟΛΛΟΕΙΔΟΥΣ ΓΡΑΦΙΤΗ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ	153
8.1	Κατασκευή των ηλεκτροδίων κολλοειδούς γραφίτη	154
8.2	Χαρακτηρισμός του αντίθετου ηλεκτροδίου	155
8.2.1	Οπτικές και δομικές ιδιότητες.....	155
8.2.2	Μορφολογία Υμενίων Κολλοειδούς Γραφίτη	157
8.3	Μελέτη της καταλυτικής δράσης των CG ηλεκτροδίων μέσω συμμετρικών κυψελίδων	158
8.3.1	Διαγράμματα Tafel	158
8.3.2	Ηλεκτροχημική εμπέδηση σε CG _{n1-n2} συμμετρικές κυψελίδες.....	161
8.3.3	Οπτικές ιδιότητες των CG _{n1-n2} ηλεκτροδίων	164
8.4	Ηλεκτροχημικές παράμετροι της καθόδου.....	165
8.5	Φωτοβολταϊκή απόδοση των CG _{n1-n2} ηλιακών κυψελίδων.....	167
8.6	Ενεργειακό διάγραμμα των DSSCs	172

8.7 Εφαρμογή της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) στις ηλιακές κυψελίδες με κολλοειδή γραφίτη	173
8.8 Συμπεράσματα	177
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ^ο	179
ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΙΚΕΣ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ	179
9.1 Πειραματικό μέρος	180
9.1.1 Κατασκευή φωτοηλεκτροδίου	180
9.1.2 Παρασκευή των διαλυμάτων περοβσκιτών – μεταφορέων οπών.....	181
9.1.3 Κατασκευή των DSSCs	181
9.1.4 Τεχνικές χαρακτηρισμού των DSSCs.....	181
9.2 Ο μεικτός περοβσκίτης Cs ₂ SnI ₃ Br ₃ ως υλικό μεταφοράς οπών σε DSSCs.	182
9.2.1 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των DSSCs	182
9.2.2 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των DSSCs σε διάφορες συνθήκες ακτινοβολήσης	184
9.2.3 Μέτρηση κβαντικής απόδοσης IPCE της Z907 – κυψελίδας	186
9.2.4 Εφαρμογή της EIS.....	187
9.2.5 Συμπεράσματα από τη χρήση του Cs ₂ SnI ₃ Br ₃ περοβσκίτη	190
9.3 Ο περοβσκίτης Cs ₂ SnX ₆ ως υλικό μεταφοράς οπών σε DSSCs.....	190
9.3.1 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των DSSCs	190
9.3.2 Εφαρμογή της EIS.....	194
9.3.3 Συμπεράσματα από τη χρήση του Cs ₂ SnX ₆ περοβσκίτη	195
9.4 Σταθερότητα των DSSCs με βάση τον περοβσκίτη Cs ₂ SnI ₆	195
9.4.1 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των DSSCs	196
9.4.2 Εφαρμογή της EIS.....	197
9.4.3 Συμπεράσματα από τη μελέτη σταθερότητας του Cs ₂ SnI ₆ περοβσκίτη ...	200

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 ^ο	201
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	201
10.1 Συμπεράσματα διδακτορικής διατριβής	201
10.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	203
Βιβλιογραφία	204

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- ΕΙΣΑΓΩΓΗ** *Σχήμα 1:* Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή καυσίμου από το 1990 ως το 2040 (σε quadrillion Btu). Πηγή: <https://www.eia.gov>.
- Σχήμα 2:* Εθνικοί δεσμευτικοί στόχοι και εκτίμηση διείσδυσης ΑΠΕ.
- ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1** *Σχήμα 1.1:* Εγκατεστημένη δυναμικότητα των φωτοβολταϊκών συστημάτων σε GW, για το διάστημα 1992 – 2017 [19].
- Σχήμα 1.2:* Κατηγοριοποίηση των φωτοβολταϊκών συστημάτων.
- Σχήμα 1.3:* Απεικόνιση της εξέλιξης των φωτοβολταϊκών συστημάτων [31].
- Σχήμα 1.4:* Απλοποιημένο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών ενδογενούς ημιαγωγού. Η γραμμή E_c ορίζει τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, ενώ η E_v την κορυφή της ζώνης σθένους. Το ενεργειακό χάσμα E_g ισούται με τη διαφορά $E_c - E_v$.
- Σχήμα 1.5:* Ενεργειακό διάγραμμα επαφής p-n (α) πριν και (β) μετά την ένωση των περιοχών n- και p-τύπου.
- Σχήμα 1.6:* Θεωρητικό όριο Shockley–Queisser, που ορίζει τη μέγιστη θεωρητική απόδοση μιας φωτοβολταϊκής διάταξης με p-n επαφή, ανάλογα με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού [34].
- Σχήμα 1.7:* Πρώτο φωτοηλεκτρικό στοιχείο από τον Edmond Becquerel, 1839.
- ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2** *Σχήμα 2.1:* Δομή ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας (DSSC) [54].
- Σχήμα 2.2:* Βασικές διεργασίες και λειτουργία της ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας.
- Σχήμα 2.3:* Οι διεργασίες και οι τυπικοί χρόνοι τους για μια φωτοευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα με σύμπλοκο ρουθηνίου και ηλεκτρολύτη με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- υπό ακτινοβολήση.
- Σχήμα 2.4:* Ενεργειακό διάγραμμα ζωνών αγωγιμότητας και σθένους ευρέως χρησιμοποιούμενων ημιαγωγών και τα δυναμικά μερικών οξειδοαναγωγικών ζευγών [60].
- Σχήμα 2.5:* (α) Δομή του ανατάση και (β) δομή του ρουτηλίου. Οι σφαίρες με μπλε χρώμα και οι σφαίρες με κόκκινο απεικονίζουν τα ιόντα Ti_4^+ και O_2^- , αντίστοιχα.
- Σχήμα 2.7:* Δομές των ευαισθητοποιητών Z907 και C106.
- Σχήμα 2.8:* Σχηματική απεικόνιση της D-π-Α μορφής των οργανικών χρωστικών [110].
- Σχήμα 2.9:* Δομές των ευαισθητοποιητών D35 και MK-2.
- Σχήμα 2.10:* Η δομή του συνροφητή χηνοδεοξυχολικό οξύ ($C_{24}H_{40}O_4$).
- Σχήμα 2.11:* Ενεργειακό διάγραμμα ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας με οξειδοαναγωγικό ζεύγος το $Co(II/III)$. Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους μεταβάλλεται ανάλογα με τον περιφερειακό υποκαταστάτη, που περιέχει.
- Σχήμα 2.12:* Οι αλλοτροπικές μορφές του καθαρού άνθρακα.
- Σχήμα 2.13:* Κρυσταλλική δομή περοβσκίτη [209].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 *Σχήμα 3.1:* Φασματική κατανομή ακτινοβολίας πηγής Xe προσομοιωτή ηλιακού φωτός και το φάσμα του φίλτρου AM 1.5 G [254].

Σχήμα 3.2: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου.

Σχήμα 3.3: Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης (φως και σκοτάδι) για φωτοευαίσθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα. Υποδεικνύονται όλες οι χαρακτηριστικές παράμετροι.

Σχήμα 3.4: Επίδραση των R_S και R_{SH} αντιστάσεων στο χαρακτηριστικό J-V διάγραμμα.

Σχήμα 3.5: Randles κύκλωμα και το αντίστοιχο Nyquist διάγραμμα.

Σχήμα 3.6: (a) Nyquist και το αντίστοιχο Bode διάγραμμα για μια ευαίσθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

Σχήμα 3.7: Απεικόνιση του αναλυτή απόκρισης συχνοτήτων (FRA).

Σχήμα 3.8: Ενεργειακό διάγραμμα ελαστικής (Rayleigh) και ανελαστικής (Raman) σκέδασης.

Σχήμα 3.9: Σχηματική απεικόνιση μιας πειραματικής διάταξης καταγραφής φασμάτων Raman.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 *Σχήμα 4.1:* Σφραγισμένο ευαίσθητοποιημένο ηλιακό κελί της εταιρίας GreatCell Solar.

Σχήμα 4.2: Δομή του EDOT και αντίθετο ηλεκτρόδιο PEDOT.

Σχήμα 4.3: (αριστερά) Πρέσα για τη σφράγιση των δυο ηλεκτροδίων και (δεξιά) μια εργαστηριακού τύπου, σφραγισμένη DSSC.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 *Σχήμα 5.1:* Παράδειγμα τυπικής δομής υμενίου δύο στρωμάτων. Ένα δεύτερο στρώμα για τη σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας εναποτίθεται πάνω από το ενεργό στρώμα τιτανίας. Συνολικό πάχος υμενίου περίπου 15 μm .

Σχήμα 5.2: Προφιλόμετρο AMBIOS XP-2 για μέτρηση πάχους υμενίων τιτανίας.

Σχήμα 5.3: Χαρακτηριστικά J-V διαγράμματα διαφορετικών DSSCs ως προς το υμένιο, σε συνθήκες ακτινοβολίας 1 ήλιου. Μελετήθηκε η δομή FTO/TiO₂/Z907//H-I1//Pt_sp, όπου TiO₂: DSP, NRT – WER2 και NRT – WER4.

Σχήμα 5.4: Χαρακτηριστικά J-V διαγράμματα των DSSCs με δομή FTO/TiO₂/Z907//H-I2//Pt_sp, όπου TiO₂: NRAO και NRAO-TiCl₄, σε συνθήκες ακτινοβολίας 1 ήλιου και στο σκοτάδι.

Σχήμα 5.5: Χαρακτηριστικά J-V διαγράμματα σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου, κυψελίδων με δομή FTO/TiO₂/Z907//H-I2//Pt_sp ή PEDOT, όπου TiO₂ διάφοροι συνδυασμοί από πάστες τιτανίας.

Σχήμα 5.6: UV-vis φάσματα απορρόφησης των βέλτιστων ευαίσθητοποιημένων υμενίων με τη χρωστική Z907.

Σχήμα 5.7: (α) Διαγράμματα Nyquist των DSSCs με δομή: FTO/TiO₂/Z907//H-I2//Pt_sp, όπου TiO₂ τα υμένια NRAO, NRAO-TiCl₄, NRAO-WER-TiCl₄, σε

συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου (AM 1.5G) και (β) το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των παραμέτρων.

Σχήμα 5.8: Χαρακτηριστικά J-V διαγράμματα για ευαισθητοποιημένες κυψελίδες με τη χρωστική MK-2 σε συνδυασμό με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I/I_3^- (α) υπό φωτισμό 1 ήλιου και (β) στο σκοτάδι.

Σχήμα 5.9: Χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος – τάσης των κυψελίδων με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $Co^{2+/3+}$ και τη χρωστική D35. Οι κυψελίδες διαφέρουν ως προς το φωτοηλεκτρόδιο. Συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 **Σχήμα 6.1:** Δομές του ανθρακικού αιθυλενίου (EC) και του ανθρακικού προπυλενίου (PC).

Σχήμα 6.2: Χαρακτηριστικά J-V διαγράμματα των DSSCs με βάση τα σύμπλοκα ρουθηνίου (αριστερά) και τις οργανικές χρωστικές (δεξιά) σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου.

Σχήμα 6.3: Σχηματική απεικόνιση της εστίασης στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης.

Σχήμα 6.4: Εκτεταμένα φάσματα Raman ($100 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) της N719 – κυψελίδας σε oc και sc συνθήκες. Το ένθετο στο φάσμα εστιάζει στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων (α), εκτεταμένα φάσματα Raman της DV51 – κυψελίδας σε oc και sc συνθήκες, με το ένθετο να εστιάζει στις χαμηλές συχνότητες (β), και κανονικοποιημένα φάσματα Raman ως προς την ισχυρή κορυφή του ανατάση στα 143 cm^{-1} για τη DV51 – κυψελίδα σε συνθήκες oc και sc με την εστίαση να γίνεται στην περιοχή εμφάνισης των ισχυρών δονήσεων των πυριδινών (γ).

Σχήμα 6.5: Εκτεταμένα φάσματα Raman ($100 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) DV42 – κυψελίδας σε oc και sc συνθήκες. Το ένθετο στο φάσμα εστιάζει στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων (α) και εστίαση στη φασματική περιοχή των ισχυρών δονήσεων των πυριδινικών υποκαταστατών (β).

Σχήμα 6.6: Φάσματα Raman του ηλεκτρολύτη και της FTO/Τιτανία//Ηλεκτρολύτης//Πλατίνα/FTO κυψελίδας (α), Φάσματα Raman των δομών FTO/Τιτανία/DV42, FTO/Τιτανία /DV42//Διαλύτης//Pt/FTO και της DV42 – κυψελίδας (FTO/ Τιτανία/DV42//Ηλεκτρολύτης//Πλατίνα/FTO) (β).

Σχήμα 6.7: Εκτενή φάσματα Raman της D35 – κυψελίδας σε oc και sc συνθήκες (α), Εκτενή φάσματα Raman της MK-2 – κυψελίδας σε oc και sc συνθήκες (β) και φάσματα των D35 και MK-2 – κυψελίδων στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων $100 - 500 \text{ cm}^{-1}$ σε oc συνθήκες (γ).

Σχήμα 6.8: Φάσματα Raman της N719 – κυψελίδας στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων σε συνθήκες ορθής και ανάστροφης πόλωσης (α), το ρεύμα (I) που διαρρέει την N719 – κυψελίδα και ο λόγος A_x/A_{143} (x είναι η κορυφή στα 112 ή τα 169 cm^{-1} αντίστοιχα) συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης vs Pt (ορθή πόλωση αυξανόμενη ανά 100 mV από τα 0 mV μέχρι -800 mV , μείωση στα -400 , επιστροφή στα 0 mV και ανάστροφη πόλωση μέχρι τα $+300 \text{ mV}$ vs Pt) (β).

Σχήμα 6.9: Φάσματα Raman της N719 – κυψελίδας στην περιοχή μεσαίων συχνοτήτων σε συνθήκες ορθής και ανάστροφης πόλωσης (α) και οι λόγοι των

εμβαδών των κορυφών στα 1474 και 1613 cm^{-1} ως προς την κορυφή αναφοράς στα 1547 cm^{-1} (β).

Σχήμα 6.10: Φάσματα Raman της DV51 – κυψελίδας στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων εφαρμόζοντας πόλωση από 0 mV μέχρι – 400 mV (βήμα 100 mV), επιστροφή στα 0 mV και εφαρμογή ανοδικού δυναμικού 100 και 200 mV vs Pt) (α) και το ρεύμα (I) που διαρρέει την DV51 – κυψελίδα και ο λόγος A_{169}/A_{143} συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης vs Pt (από 0 mV μέχρι –800 mV, ανά 100 mV, επιστροφή στα –400 και 0 mV και ανοδική πόλωση 100, 200 και 300 mV vs Pt) (β).

Σχήμα 6.11: Φάσματα Raman της DV51 – κυψελίδας στην περιοχή μεσαίων συχνοτήτων, εφαρμόζοντας ορθή πόλωση (0 mV μέχρι – 400 mV, με βήμα 100 mV), επιστροφή στα 0 mV και ανάστροφη πόλωση στα 100 και 200 mV vs Pt.

Σχήμα 6.12: Φάσματα Raman της DV42 – κυψελίδας στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων εφαρμόζοντας ορθή πόλωση (0 mV μέχρι – 400 mV, με βήμα 100 mV), επιστροφή στα 0 mV και ανάστροφη πόλωση 100 και 200 mV vs Pt (α) και το ρεύμα (I) που διαρρέει τη DV42 – κυψελίδα και ο λόγος A_{169}/A_{143} συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης vs Pt (από 0 mV μέχρι –800 mV, ανά 100 mV, επιστροφή στα –400 και 0 mV και ανοδική πόλωση 100, 200 και 300 mV vs Pt) (β).

Σχήμα 6.13: Φάσματα Raman της DV42 – κυψελίδας στην περιοχή μεσαίων συχνοτήτων εφαρμόζοντας ορθή πόλωση (0 mV μέχρι –400 mV, με βήμα 100 mV), επιστροφή στα 0 mV και ανάστροφη πόλωση 100 και 200 mV vs Pt (α), και οι λόγοι των εμβαδών των κορυφών στα 112, 169 και 1604 cm^{-1} ως προς την κορυφή στα 143 cm^{-1} συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης (β).

Σχήμα 6.14: Φάσματα Raman της MK-2 – κυψελίδας στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων σε συνθήκες ορθής και ανάστροφης πόλωσης (α), το ρεύμα (I) που διαρρέει τη MK-2 – κυψελίδα και ο λόγος A_{169}/A_{143} συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης (β).

Σχήμα 6.15: Φάσματα Raman της MK-2 – κυψελίδας στην περιοχή μεσαίων συχνοτήτων σε συνθήκες ορθής και ανάστροφης πόλωσης (α) και οι λόγοι εμβαδών ισχυρών δονήσεων της χρωστικής ως προς το εμβαδόν της ισχυρότερης στα 1423 cm^{-1} , A_x/A_{1423} ως συνάρτηση της πόλωσης (β).

Σχήμα 6.16: Το ρεύμα (I) που διαρρέει τη D35 – κυψελίδα και ο λόγος A_{169}/A_{143} συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης vs Pt (από 0 mV μέχρι –800 mV, ανά 100 mV, επιστροφή στα –400 και 0 mV και ανοδική πόλωση 100, 200 και 300 mV vs Pt).

Σχήμα 6.17: Φάσματα Raman της D35 – κυψελίδας στην περιοχή μεσαίων συχνοτήτων σε συνθήκες ορθής και ανάστροφης πόλωσης.

Σχήμα 6.18: Ο λόγος της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής στα 169 cm^{-1} ως προς την αντίστοιχη της τιτανίας στα 143 cm^{-1} , A_{169}/A_{143} συναρτήσει της ισχύος του λέιζερ. Η ένταση της ισχύος αυξάνεται από το 0.5% στο 100 % και έπειτα μειώνεται πάλι στο 0.5%.

Σχήμα 6.19: Ο λόγος της επιφάνειας της κορυφής στα 169 cm^{-1} ως προς την αντίστοιχη της τιτανίας στα 143 cm^{-1} , A_{169}/A_{143} συναρτήσει της ισχύος του λέιζερ.

Η ένταση της ισχύος αυξάνεται από το 0.5% στο 100 % και έπειτα μειώνεται πάλι στο 0.5%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 *Σχήμα 7.1:* Δομή του διαλύτη αίθυλο – ισοπρόπυλο σουλφόνιο, EiPS ($C_5H_{12}O_2S$).

Σχήμα 7.2: Δομή ανόδου των προ-βιομηχανικών ηλιακών κυψελίδων.

Σχήμα 7.3: (α) Χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος- τάσης (J-V) των βέλτιστων κυψελίδων πριν και μετά (3000 ώρες) την καταπόνηση σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου και β) τα αντίστοιχα διαγράμματα που ελήφθησαν στο σκοτάδι πριν την καταπόνηση.

Σχήμα 7.4: Μεταβολές των ηλεκτρικών παραμέτρων των DSSCs: J_{sc} , V_{oc} , FF και η , συναρτήσει του χρόνου καταπόνησης. Οι γραμμές στις γραφικές παραστάσεις σχεδιάζονται για να δείξουν την γενική τάση-εξάρτηση που παρουσιάζουν οι ηλεκτρικές παράμετροι (έντονη γραμμή – EiPS συστήματα, διακεκομμένη γραμμή – MPN σύστημα).

Σχήμα 7.5: Διαγράμματα βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης (LSV) υπό ακτινοβολήση 1 ήλιου (AM 1.5G) των MPN (a) και EiPS κυψελίδων: 0.05 (b), 0.10 (c), και 0.15 M I_2 (d).

Σχήμα 7.6: Αντιπροσωπευτικές εικόνες (α) μη ολοκληρωμένων κελιών (περιέχουν μόνο τον ηλεκτρολύτη) και (β) ολοκληρωμένων MPN και EiPS κελιών πριν και μετά τη θερμική καταπόνηση στους 85°C.

Σχήμα 7.7: Φάσματα διαπερατότητας μη ολοκληρωμένων MPN ή EiPS – κυψελίδων που περιέχουν μόνο τον ηλεκτρολύτη πριν και μετά τη θερμική καταπόνηση (0 και 3000 ώρες).

Σχήμα 7.8: (α) Η αντίσταση διάχυσης R_{diff} (α) των ιόντων και (β) η αντίσταση στη διεπιφάνεια πλατίνα/ηλεκτρολύτης, R_{pt} , συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης στις 0, 300, 1000 και 3000 ώρες θέρμανσης στους 85°C για τις κυψελίδες με βάση διαλύτη MPN.

Σχήμα 7.9: (α) Μεταβολή της χημικής χωρητικότητας (C_{μ}) συναρτήσει της τάσης V_F στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτροδίου ηλεκτρολύτη και (β) η αντίσταση επανασύνδεσης R_{rec} συναρτήσει της θέσης ισοδύναμης ζώνης V_{ECB} για τις ηλιακές κυψελίδες με διαλύτη MPN.

Σχήμα 7.10: (α) Η αντίσταση διάχυσης των ιόντων στον ηλεκτρολύτη, R_{diff} , για κυψελίδες με EiPS-0.05 M I_2 και (β) για EiPS-0.15 M I_2 κυψελίδες συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης στις 0, 300, 1000 και 3000 ώρες θέρμανσης στους 85°C.

Σχήμα 7.11: Η αντίσταση στη διεπιφάνεια πλατίνα / ηλεκτρολύτης, R_{pt} , συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης (α) για τις κυψελίδες με EiPS-0.05 M I_2 και (β) για EiPS-0.15 M I_2 στις 0, 300, 1000 και 3000 ώρες θέρμανσης στους 85°C.

Σχήμα 7.12: (α) Η μεταβολή της χημικής χωρητικότητας C_{μ} συναρτήσει της τάσης στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτροδίου/ ηλεκτρολύτης (V_F) και (β) η αντίσταση επανασύνδεσης (R_{rec}) συναρτήσει του ισοδύναμου δυναμικού της ζώνης αγωγιμότητας (V_{ECB}) για τις κυψελίδες με EiPS-0.05 M I_2 στις 0, 300, 1000 και 3000 ώρες θέρμανσης στους 85°C.

Σχήμα 7.13: Αντίστοιχα γραφήματα για τη μεταβολή της C_{μ} χωρητικότητας και της αντίστασης επανασύνδεσης (R_{rec}) για τις κυψελίδες με EiPS-0.15 M I_2 στις 0, 300, 1000 και 3000 ώρες θέρμανσης στους 85°C.

Σχήμα 7.14: Φάσματα Raman (514.4 nm) για μη ευαισθητοποιημένες κυψελίδες με βάση τους διαλύτες MPN ή EiPS πριν και μετά τη θέρμανσή τους στους 85°C που περιέχουν: (α) μόνο τον ηλεκτρολύτη, (β) το συμπαγές υπόστρωμα TiCl₄ και τον ηλεκτρολύτη και (γ) όλα τα στρώματα της τιτανίας και τον ηλεκτρολύτη.

Σχήμα 7.15: (α) φάσματα Raman σε μεγάλο φασματικό εύρος για κυψελίδα με διαλύτη MPN πριν τη θερμική της καταπόνηση και (β) για κυψελίδες με MPN και EiPS - 0.05 και 0.15 M I₂ πριν και μετά από τις 3000 ώρες. Όλα τα φάσματα ελήφθησαν από τη μεριά του αντίθετου ηλεκτροδίου.

Σχήμα 7.16: Φάσματα Micro-Raman των κυψελίδων με διαλύτη MPN και EiPS - 0.05 και 0.15 M I₂ που ελήφθησαν από τη μεριά του φωτοηλεκτροδίου στις 0 και στις 3000 ώρες καταπόνησης. Τα φάσματα διορθώθηκαν ως προς το υπόβαθρο φωτοφωταύγειας.

Σχήμα 7.17: (α) Σχετική ένταση της κορυφής στα 169 cm⁻¹ και (β) της ισχυρότερης δόνησης της χρωστικής στα 1540 cm⁻¹, με αναφορά την κορυφή της τιτανίας στα 143 cm⁻¹, συναρτήσει του ρεύματος βραχυκύκλωσης πριν (σημεία εντός κύκλων) και μετά από 3000 ώρες θέρμανσης των κελιών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 **Σχήμα 8.1:** Διάγραμμα περίθλασης ακτινών-X σε σκόνη κολλοειδούς γραφίτη.

Σχήμα 8.2: Φάσμα Raman των πρώτης και δεύτερης τάξης σκέδασης δονήσεων της σκόνης κολλοειδούς γραφίτη.

Σχήμα 8.3: (αριστερά) Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) υμενίων κολλοειδούς γραφίτη σε μεγέθυνση x20.000 και x50.000 (ένθετο) και (δεξιά) εικόνα κάθετης τομής SEM για το υμένιο CG4-7.

Σχήμα 8.4: Γραμμικά βολταμογραφήματα των συμμετρικών κελιών με CG_{n1-n2} και Pt ηλεκτρόδια με ταχύτητα σάρωσης 10 mV s⁻¹.

Σχήμα 8.5: Διαγράμματα Tafel των CG_{n1-n2} και Pt συμμετρικών κυψελίδων με ταχύτητα σάρωσης 10 mV s⁻¹.

Σχήμα 8.6: (α) Ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των συμμετρικών κελιών και τα διαγράμματα Nyquist των Pt και των (b) CG2-n₂, (c) CG4-n₂ και (d) CG8-n₂ αντίθετων ηλεκτροδίων. Οι ένθετες εικόνες εστιάζουν στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων. Οι ενιαίες γραμμές αντιστοιχούν στην προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) με βάση το ισοδύναμο κύκλωμα.

Σχήμα 8.7: (αριστερά) Οπτικά φάσματα διαπερατότητας των CG_{n1-n2} ηλεκτροδίων και (δεξιά) οπτική απορρόφηση στα 550nm (-logT₅₅₀) των CG_{n1-n2} ηλεκτροδίων συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής, j_o (EIS).

Σχήμα 8.8: (α) Κυκλικά βολταμογραφήματα (CV) των Pt, CG2-7 και CG4-1 αντίθετων ηλεκτροδίων και (β) 1^{ος} και 300^{ος} CV κύκλος των CG2-7 ηλεκτροδίων με ταχύτητα σάρωσης 50 mV s⁻¹.

Σχήμα 8.9: Χαρακτηριστικά J-V γραφήματα των DSSCs που αποτελούνται από τα CG_{n1-n2} ηλεκτρόδια και το ηλεκτρόδιο αναφοράς, Pt.

Σχήμα 8.10: Χαρακτηριστικά J-V γραφήματα των DSSCs που αποτελούνται από τα Pt, CG2-7 και CG4-1 ηλεκτρόδια σε συνθήκες ακτινοβολήσεως 1, 0.5, 0.23 και 0.10 ήλιοι.

Σχήμα 8.11: Διαγράμματα της πυκνότητας φωτορεύματος βραχυκύκλωσης, J_{sc} συναρτήσει της προσπίπτουσας πυκνότητας φωτεινής ισχύος (ροής), P_{in}, για τις

βέλτιστες σε απόδοση DSSCs, με βάση τα αντίθετα ηλεκτρόδια Pt, CG2-7 και CG4-1.

Σχήμα 8.12: Ενεργειακό διάγραμμα της νανοδομημένης τιτανίας ευαισθητοποιημένης με την οργανική χρωστική D35, σε επαφή με το $\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3}$ οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη.

Σχήμα 8.13: (αριστερά) Nyquist διαγράμματα της CG2-4 – κυψελίδας με εφαρμογή τάσης ίση με το V_{oc} σε συνθήκες 1 ήλιου και στο σκοτάδι. Στο ένθετο δίνεται το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε. (δεξιά) τα αντίστοιχα Bode διαγράμματα. Οι ενιαίες γραμμές αντιστοιχούν στην προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) με βάση το ισοδύναμο κύκλωμα.

Σχήμα 8.14: (αριστερά) Nyquist και (δεξιά) Bode διαγράμματα των CG2-4 και CG4-1 – κυψελίδων με εφαρμογή τάσης ίση με το V_{oc} σε συνθήκες 1 ήλιου. Στο ένθετο αριστερά δίνεται έμφαση στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων. Οι ενιαίες γραμμές αντιστοιχούν στην προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) με βάση το ισοδύναμο κύκλωμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Σχήμα 9.1: Χαρακτηριστικά $J - V$ διαγράμματα για DSSCs με HTM τον περοβσκίτη $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ (με ή χωρίς πρόσθετα) και διαφορετικούς ευαισθητοποιητές (N719, Z907, MK-2 και D35) σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου.

Σχήμα 9.2: Η πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης, J_{sc} συναρτήσει της προσπίπτουσας πυκνότητας ισχύος, P_{in} , για τις βέλτιστες σε απόδοση Z907 και MK-2 DSSCs.

Σχήμα 9.3: Μέτρηση μονοχρωματικής κβαντικής απόδοσης για Z907 – κυψελίδες με βάση τον περοβσκίτη $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ ή το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- , συναρτήσει του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Σχήμα 9.4: Nyquist διαγράμματα των $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ – κυψελίδων με βάση τις Z907, N719, MK-2 και D35 χρωστικές σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου (α) και στο σκοτάδι (β). Στα ένθετα δίνεται έμφαση στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων. Παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα (σύμβολα) και η ανάλυση τους με γραμμές, καθώς και το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δεδομένων (γ).

Σχήμα 9.5: (α) Bode διαγράμματα των $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ – κυψελίδων με βάση τις Z907, N719, MK-2 και D35 χρωστικές σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου και (β) στο σκοτάδι.

Σχήμα 9.6: Χαρακτηριστικά $J - V$ διαγράμματα των DSSCs με βάση τον περοβσκίτη Cs_2SnI_6 και τις Z907, N719, MK-2 και D35 χρωστικές σε συνθήκες 1 ήλιου.

Σχήμα 9.7: Χαρακτηριστικά $J - V$ διαγράμματα των Z907 – DSSCs με βάση τους περοβσκίτες Cs_2SnI_6 , Cs_2SnCl_6 και Cs_2SnBr_6 , σε συνθήκες 1 ήλιου.

Σχήμα 9.8: Χαρακτηριστικά $J - V$ διαγράμματα των Z907 – DSSCs με βάση τον περοβσκίτη Cs_2SnI_6 σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου.

Σχήμα 9.9: Nyquist διαγράμματα των Cs_2SnX_6 – κυψελίδων ευαισθητοποιημένων με τη χρωστική Z907 σε συνθήκες σκότους. Παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα (σύμβολα) και η ανάλυση τους (γραμμές) (α), το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση των Nyquist διαγραμμάτων (β), Bode

διαγράμματα σε συνθήκες σκότους των Cs_2SnX_6 – κυψελίδων βάση τη χρωστική Z907 (γ) και (δ).

Σχήμα 9.10: Χαρακτηριστικά J – V διαγράμματα σε συνθήκες 1 ήλιου για σφραγισμένες ηλιακές κυψελίδες με βάση τον περοβσκίτη Cs_2SnI_6 ως HTM και τη Z907 χρωστική για διαφορετικούς χρόνους αποθήκευσης (μέχρι 200 ώρες) στους 40 °C στο σκοτάδι.

Σχήμα 9.11: Nyquist διαγράμματα σε συνθήκες 1 ήλιου των Cs_2SnI_6 – κυψελίδων ευαισθητοποιημένων με τη χρωστική Z907. Παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα (σύμβολα) και η ανάλυση τους (γραμμές) και στο ένθετο το ισοδύναμο κύκλωμα.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1** *Πίνακας 1.1:* Ρεκόρ φωτοβολταϊκών αποδόσεων ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων με βάση χρωστικές ρουθηνίου με κωδική ονομασία N3, N719 και N749 [50].
- ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3** *Πίνακας 3.1:* Η εμπέδηση και η αγωγιμότητα για διάφορα δομικά στοιχεία.
- ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5** *Πίνακας 5.1:* Μονοστρωματικά και πολυστρωματικά υμένια και τα αντίστοιχα πάχη τους, όπως μετρήθηκαν με το προφίλομετρο.
- Πίνακας 5.2:* Ηλεκτρικές παράμετροι των DSSCs με δομή FTO/TiO₂/Z907//H-I1//Pt_sp, όπου TiO₂: DSP, NRT – WER2 και NRT – WER4.
- Πίνακας 5.3:* Ηλεκτρικές παράμετροι των κυψελίδων με δομή FTO/TiO₂/Z907//H-I1//PEDOT, όπου TiO₂: DSP, NRT – WER2 και NRT – WER4.
- Πίνακας 5.4:* Ηλεκτρικές παράμετροι των κυψελίδων με δομή FTO/TiO₂/Z907//H-I2//Pt_sp ή PEDOT, όπου TiO₂ διάφοροι συνδυασμοί από πάστες τιτανίας.
- Πίνακας 5.5:* Ηλεκτρικές παράμετροι των κυψελίδων με δομή: FTO/TiO₂/N719//H-I1//Pt_sp, όπου TiO₂: DSP, NRT – WER2 και NRT – WER4.
- Πίνακας 5.6:* Ηλεκτρικές παράμετροι των κυψελίδων με δομή: FTO/TiO₂/N719//H-I2//Pt_sp. Οι κωδικοί αριστερά των υμενίων δίνονται λόγω συντόμευσης.
- Πίνακας 5.7:* Ηλεκτρικές παράμετροι των MK-2 κυψελίδων με τα διαφορετικά υμένια, σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου.
- Πίνακας 5.8:* Ηλεκτρικές παράμετροι των κυψελίδων με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Co^{2+/3+} και τη χρωστική D35 με τα διαφορετικά υμένια, σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου.
- Πίνακας 5.9:* Ηλεκτρικές παράμετροι (J_{sc}, V_{oc}, FF και η) των κυψελίδων με δομή FTO/HP/D35//H-Co1//Pt_sp σε διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολήσης.
- ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6** *Πίνακας 6.1:* Δομές και χαρακτηριστικά των συμπλόκων ρουθηνίου και των οργανικών χρωστικών που ενσωματώθηκαν σε σφραγισμένες DSSCs.
- Πίνακας 6.2:* Ηλεκτρικές παράμετροι (J_{sc}, V_{oc}, FF και η) των DSSCs με βάση τα σύμπλοκα ρουθηνίου και τις οργανικές χρωστικές σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου.
- Πίνακας 6.3:* Ο λόγος των εντάσεων των χαρακτηριστικών κορυφών στα 1358, 1478, 1545 και 1603 cm⁻¹ ως προς την κορυφή αναφοράς (1478 cm⁻¹) σε συνθήκες οσ και σε συνθήκες ορθής (0 mV μέχρι -400 mV vs Pt) και ανάστροφης πόλωσης (0 mV μέχρι +200 mV vs Pt) των κυψελίδων.
- Πίνακας 6.4:* Ο λόγος των εντάσεων των χαρακτηριστικών κορυφών της D35 χρωστικής ως προς την κορυφή αναφοράς (1585 cm⁻¹) εφαρμόζοντας ορθή

πόλωση (0, -200 και -400 mV vs Pt), επιστροφή στα 0 mV και εφαρμογή ανάστροφης πόλωσης 100 mV vs Pt).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 *Πίνακας 7.1:* Ηλεκτρικές παράμετροι (μέσες τιμές και αποκλίσεις) των DSSCs πριν τη θερμική καταπόνησή τους, όπως υπολογίστηκαν από τα J-V διαγράμματα των ηλιακών κυψελίδων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 *Πίνακας 8.1:* Πάχος των υμενίων κολλοειδούς γραφίτη που κατασκευάστηκαν, όπως μετρήθηκαν από τις εικόνες κάθετης τομής SEM.

Πίνακας 8.2: Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, j_o και η αντίσταση μεταφοράς των ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια αντίθετο ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης, $R_{CT,S}$, όπως υπολογίστηκαν από τα Tafel διαγράμματα.

Πίνακας 8.3: Ηλεκτροχημικές παράμετροι (E_p)_a, (E_p)_c, ΔE_{pp} και E_{1/2}, όπως προσδιορίστηκαν από τα αντίστοιχα κυκλικά βολταμογραφήματα.

Πίνακας 8.4: Ηλεκτρικές παράμετροι των DSSCs που αποτελούνται από τα CG_{n1-n2} ηλεκτρόδια και το ηλεκτρόδιο αναφοράς, Pt.

Πίνακας 8.5: Φωτοβολταϊκές παράμετροι (J_{sc}, V_{oc}, FF και η) των DSSCs με αντίθετα ηλεκτρόδια Pt, CG2-7 και CG4-1 υπό διάφορες συνθήκες ακτινοβολήσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 *Πίνακας 9.1:* Ηλεκτρικές παράμετροι των DSSCs με HTM τον περοβσκήτη Cs₂SnI₃Br₃ (με ή χωρίς πρόσθετα) και τους ευαισθητοποιητές N719, Z907, MK-2 και D35.

Πίνακας 9.2: Ηλεκτρικές παράμετροι των DSSCs με βάση τον περοβσκήτη Cs₂SnI₃Br₃ (με πρόσθετα) και τις χρωστικές Z907 και MK-2 σε διαφορετικές εντάσεις ακτινοβολήσης.

Πίνακας 9.3: Τιμές των R_s, R_{PV/HTM}, R_{rec}, R_{HTM} αντιστάσεων και του χρόνου ζωής των ηλεκτρονίων πριν την επανασύνδεσή τους, τ_e, όπως προσδιορίστηκαν από την ανάλυση των δεδομένων της EIS μεθόδου για όλα τα υπό συζήτηση συστήματα.

Πίνακας 9.4: Ηλεκτρικές παράμετροι των DSSCs με βάση τον περοβσκήτη Cs₂SnI₆ και τις Z907, N719, MK-2 και D35 χρωστικές σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου.

Πίνακας 9.5: Ηλεκτρικές παράμετροι σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου των Z907 – DSSCs με HTM τον περοβσκήτη Cs₂SnI₆ και διαφορετικό υμένιο.

Πίνακας 9.6: Τιμές των αντιστάσεων R_s, R_{PV/HTM}, R_{rec} και R_{HTM} όπως προσδιορίστηκαν από την ανάλυση των δεδομένων της EIS μεθόδου για τα συστήματα που διαφέρουν ως προς το HTM.

Πίνακας 9.7: Ηλεκτρικές παράμετροι σφραγισμένων DSSCs (1 ήλιο) με βάση τον περοβσκήτη Cs₂SnI₆ και τη Z907 χρωστική - μέχρι 200 ώρες αποθήκευσης στο σκοτάδι στους 40 °C.

Πίνακας 9.8: Τιμές των αντιστάσεων R_{PV/HTM}, R_{rec} και R_{HTM} για τις Cs₂SnI₆-κυψελίδες μετά από διάφορες ώρες αποθήκευσής τους στους 40°C στο σκοτάδι.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

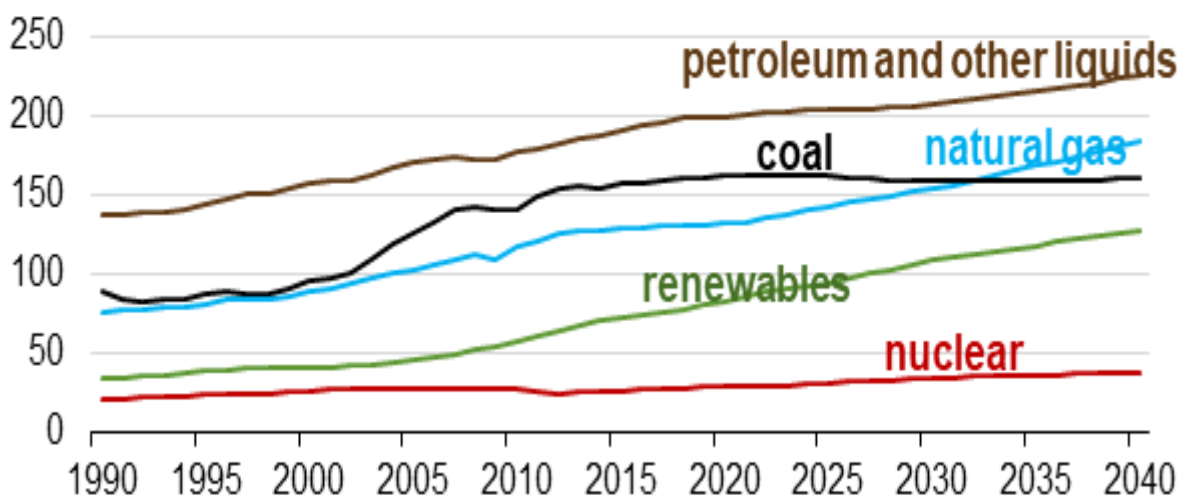
Κάθε ανθρώπινη δραστηριότητα είναι συνυφασμένη με την έννοια της ενέργειας. Η αύξηση του βιοτικού επιπέδου και η πρόοδος της οικονομίας κάθε χώρας εξαρτώνται άμεσα από αυτή. Ο άνθρωπος, μετά τη βιομηχανική επανάσταση και την εξέλιξη του τεχνολογικού πολιτισμού, εκμεταλλεύτηκε αρχικά τις πρωτογενείς μορφές ενέργειας. Σε αυτές περιλαμβάνονται η ηλιακή ενέργεια και τα ορυκτά στερεά, υγρά ή αέρια καύσιμα, τα οποία έχουν σχηματιστεί σε παλαιότερες γεωλογικές περιόδους και βρίσκονται αποθηκευμένα στο υπέδαφος, σε μικρότερα ή μεγαλύτερα βάθη και σε πεπερασμένες, μη ανανεώσιμες ποσότητες. Τα ορυκτά καύσιμα αντιπροσωπεύουν σήμερα την κυριότερη πηγή ενέργειας, όχι μόνο για την παραγωγή ηλεκτρισμού, αλλά και για χρήσεις σε άλλους τομείς, όπως στις μεταφορές, τη βιομηχανία και την οικιακή θέρμανση [1].

Η όλο και αυξανόμενη κατανάλωση ενέργειας φέρνει στο προσκήνιο και τις αρνητικές επιπτώσεις από την παραγωγή ή/ και τη χρήση της. Αυτές συνοψίζονται κυρίως στο κόστος παραγωγής, τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που συνήθως επιφέρει η παραγωγή της, και την εξαντλησιμότητα των καυσίμων. Η τελευταία αναφορά βαραίνει κυρίως τα συμβατικά καύσιμα, δηλαδή τον γαιάνθρακα, το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο, αλλά και τα πυρηνικά καύσιμα. Το Ενεργειακό Πρόβλημα όπως διατυπώθηκε στις αρχές της δεκαετίας του '50, συνειδητοποιήθηκε κυρίως με τις ενεργειακές κρίσεις της δεκαετίας του 1970, και αναμένεται να ενταθεί τα επόμενα χρόνια κυρίως λόγω της αλματώδους αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού. Οι πηγές ενέργειας διαχωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: τα ορυκτά καύσιμα, τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και την πυρηνική ενέργεια [2].

1. Ενεργειακό Πρόβλημα

Φορείς, όπως η Παγκόσμια Εταιρία Ενέργειας (International Energy Agency, IEA), η Αμερικάνικη Διαχείριση Ενεργειακών Πληροφοριών (U.S. Energy Information Administration, EIA) και ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος (European Environment Agency, EEA) καταγράφουν και δημοσιεύουν δεδομένα σχετικά με τα ενεργειακά ζητήματα. Στο σχήμα 1 δίνεται η ενεργειακή κατανάλωση από το 1990 μέχρι το 2040 ανά πηγή καυσίμου, σύμφωνα με την EIA. Η παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση εξακολουθεί να παρουσιάζει ανοδική τάση λόγω των ολοένα και αυξανόμενων ανθρώπινων αναγκών, κυρίως για τις

ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, το φυσικό αέριο και την πυρηνική ενέργεια, που έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της βιομηχανίας και του τομέα μεταφορών. Η παγκόσμια κατανάλωση σε γαιάνθρακα παραμένει σχεδόν στάσιμη από το 2012 και έπειτα. Το ζήτημα σαφώς που προκύπτει σχετίζεται με την αβεβαιότητα της επάρκειας και της σταθερότητας της ενεργειακής τροφοδοσίας, καθώς και με τη μελλοντική εξάντλησή τους [3].



Σχήμα 1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή καυσίμου από το 1990 ως το 2040 (σε quadrillion Btu). Πηγή: <https://www.eia.gov>.

Η περιβαλλοντική επιβάρυνση εξαιτίας της αυξημένης ενεργειακής κατανάλωσης καθρεπτίζεται στην αέρια ρύπανση, το φαινόμενο του θερμοκηπίου, την όξινη βροχή και τη καταστροφή των θαλάσσιων και χερσαίων οικοσυστημάτων. Αέρια που εκλύονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα, όπως οι υδροφθοράνθρακες (HFC), οι πλήρως φθοριωμένοι υδρογονάνθρακες ή υπερφθοράνθρακες (PFC) και το εξαφθοριούχο θείο (SF_6) συγκαταλέγονται στα αέρια του θερμοκηπίου [4]. Στη λίστα προστίθενται οι υδρατμοί (H_2O), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το μεθάνιο (CH_4), το όζον (O_3) και το νιτρώδες οξείδιο (N_2O) που υπάρχουν στη γήινη ατμόσφαιρα.

Διεθνείς πολιτικές και στρατηγικές σχεδιάζονται για τη μείωση των ρύπων, τη διασφάλιση του ενεργειακού εφοδιασμού και την εξασφάλιση της ανταγωνιστικότητας. Το Πρωτόκολλο του Κιότο αποτελεί μια παγκόσμια συμφωνία, επέκταση της σύμβασης-πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών για τις κλιματικές μεταβολές (UNFCCC). Όλα τα συμβαλλόμενα μέρη της συμφωνίας, δεσμεύονται για μείωση των εκπομπών των αερίων θερμοκηπίου. Αποδέχονται κυρίως ότι οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, που προκύπτουν από την ανθρώπινη

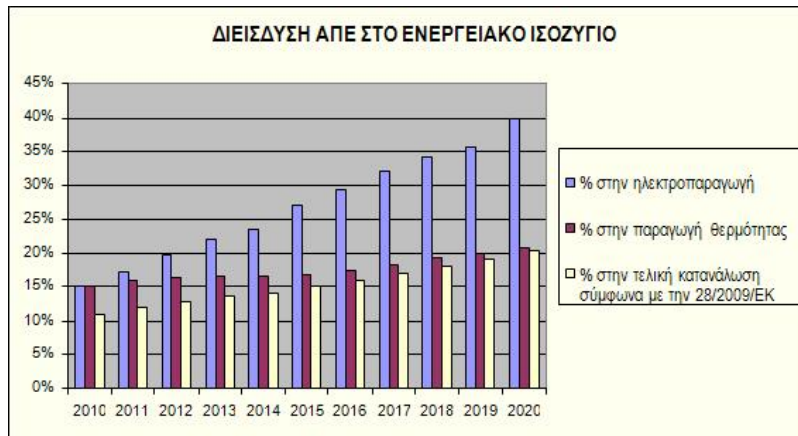
δραστηριότητα, είναι ένα παγκόσμιο πρόβλημα καθώς οι ρύποι που εκπέμπονται σε μια χώρα επηρεάζουν το περιβάλλον και την ευημερία άλλων χωρών ή και ολόκληρου του πλανήτη. Κύριος ενεργειακός στόχος της συμφωνίας αποτελεί η μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά 20% ως το 2020 με έτος αναφοράς το 1990 [5]. Τα αέρια που πραγματεύεται το Πρωτόκολλο του Κιότο είναι τα έξι προαναφερθέντα αέρια του θερμοκηπίου.

2. Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Ο όρος Ανανεώσιμη Ενέργεια (ΑΕ) αναφέρεται στις μορφές δυναμικής ενέργειας, οι οποίες είναι πρακτικά ανεξάντλητες, ανανεώνονται σε σταθερό ρυθμό και σχετικά γρήγορα με τη χρήση τους. Στις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) περιλαμβάνονται οι κάτωθι, όπως ορίζονται από τους οργανισμούς ΕΙΑ και ΙΕΑ [3, 6]: ο ήλιος, το νερό – υδατοπτώσεις, ο άνεμος, ο ωκεανός, η γεωθερμική ενέργεια και η βιομάζα.

Ο ήλιος αποτελεί την απόλυτη πηγή ενέργειας. Παρέχει στη Γη θερμότητα σε ημερήσια βάση, με την εκπεμπόμενη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε μια αλληλουχία δράσεων που οδηγούν σε παραγωγή ενέργειας από τη βιομάζα, το νερό, τον άνεμο, τα κύματα και τα θαλάσσια ρεύματα. Το σύνολο αυτών των μορφών ενέργειας χαρακτηρίζονται ως ηλιακή ενέργεια. Τέτοιες μορφές είναι το φως ή αλλιώς φωτεινή ενέργεια, η θερμότητα και η ενέργεια ακτινοβολίας. Η ηλιακή ενέργεια είναι πρακτικά ανεξάντλητη, χωρίς χωρικούς και χρονικούς περιορισμούς ως προς την εκμετάλλευσή της και είναι φιλική προς το περιβάλλον.

Βασικά χαρακτηριστικά του συνόλου των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι ότι είναι εγχώριες οπότε και ενισχύουν την ενεργειακή ανεξαρτητοποίηση σε εθνικό επίπεδο, είναι διάσπαρτες και οδηγούν στην αποκέντρωση του ενεργειακού συστήματος και έχουν χαμηλό λειτουργικό κόστος, συγκριτικά με τις συμβατικές πηγές ενέργειας. Επιπλέον καλύπτουν ανάγκες σε μικρή και μεγάλη κλίμακα.



Σχήμα 2: Εθνικοί δεσμευτικοί στόχοι και εκτίμηση διείσδυσης ΑΠΕ.

Στο σχήμα 2 παρουσιάζονται οι εθνικοί μας στόχοι σχετικά με τη διείσδυση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο ενεργειακό ισοζύγιο [7].

3. Ηλιακή ακτινοβολία

Ο Ήλιος, ο αστέρας του ηλιακού μας συστήματος, αποτελεί την απόλυτη πηγή ενέργειας για τη Γη. Η μάζα του αποτελείται κατά 74% από υδρογόνο, 25% από ήλιο και 1% από μείγμα με περισσότερα από 100 χημικά στοιχεία. Το υδρογόνο αποτελεί το κύριο καύσιμο για τις θερμοπυρηνικές αντιδράσεις που παράγουν την ενέργεια που ακτινοβολεί, ενώ το ήλιο προέρχεται κυρίως από τα προϊόντα της πυρηνικής σύντηξης του υδρογόνου. Οι αντιδράσεις γίνονται στο εσωτερικό του σε θερμοκρασίες περίπου $8 - 40 \times 10^6$ K και πιέσεις 100 δισεκατομμύρια bar. Η ενέργεια παράγεται στο κέντρο του, το οποίο καταλαμβάνει μόλις το 2% του όγκου του και το 40% της μάζας του. Η ενέργεια που παράγεται στον πυρήνα μεταφέρεται στην επιφάνειά του, στη ζώνη της φωτόσφαιρας, με θερμοκρασία περίπου 6000 K, και αποτελεί την πηγή της εκπεμπόμενης ηλιακής ακτινοβολίας [8]. Η ηλιακή ενέργεια διαδίδεται στο σύμπαν κυρίως με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλλά και με σωματιδιακή μορφή. Έχει προσδιοριστεί πως ο Ήλιος, κάθε δευτερόλεπτο, εκπέμπει τόση ενέργεια όση θα έδινε μια έκρηξη 4 δισεκατομμυρίων βομβών υδρογόνου των 100 μεγατόνων η κάθε μία. Αποτέλεσμα αυτού είναι η Γη να δέχεται τεράστιες ποσότητες ενέργειας σε μορφή ακτινοβολίας που άμεσα ή έμμεσα είναι υπεύθυνη για τη διατήρηση στη ζωή όλων των ζωντανών οργανισμών. Η ετήσια ηλιακή ενέργεια με ακτινοβολία έχει προσδιοριστεί της τάξης του 173×10^{15} W. Η ποσότητα αυτή είναι περίπου η διπλάσια από αυτή που θα μπορέσει ποτέ να ληφθεί από το σύνολο των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και περισσότερη από αυτή που καταναλώνει σήμερα ο άνθρωπος σε ένα έτος [9].

Η ηλιακή ακτινοβολία και η χωρική σχέση Ήλιου – Γης καθορίζουν μια σχεδόν σταθερή ένταση ηλιακής ακτινοβολίας έξω από την ατμόσφαιρα της Γης. Όταν η ηλιακή ακτινοβολία εισέλθει στην ατμόσφαιρα, αλληλοεπιδρά με διάφορα συστατικά της. Το ένα μέρος της απορροφάται από τα αέρια της ατμόσφαιρας, όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το όζον (O_3) και τους υδρατμούς (H_2O) και το άλλο μέρος της σκεδάζεται από μόρια αέρα, νερού και σκόνης. Το μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στη Γη απευθείας από τον ήλιο χωρίς να σκεδαστεί στην ατμόσφαιρα ονομάζεται άμεση ακτινοβολία και εξαρτάται από την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα, το ύψος και την απόσταση του ήλιου, το υψόμετρο της θέσης και την κλίση της επιφάνειας. Η ακτινοβολία που φθάνει στη Γη έπειτα από ανακλάσεις ή σκέδαση στην ατμόσφαιρα, και αλλάζει διεύθυνση ονομάζεται διάχυτη και εξαρτάται από την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα, το ύψος του ήλιου, το υψόμετρο της θέσης, την ανακλαστικότητα του εδάφους, το ποσό και το είδος των νεφών, τη σύνθεση των σωματιδίων και των αερίων της ατμόσφαιρας.

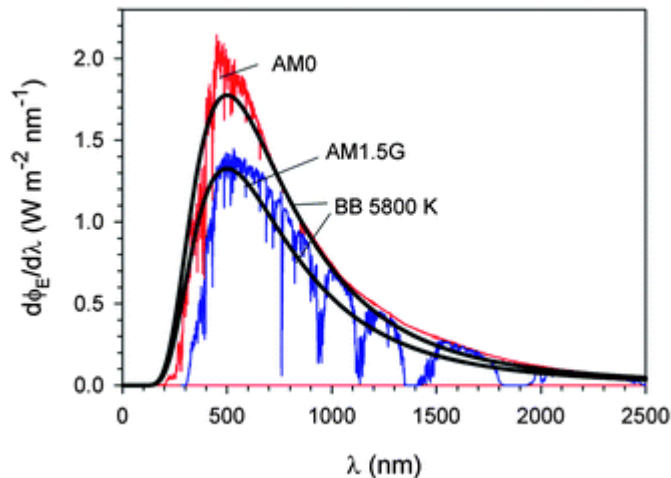
Το ποσό της ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει κάθετα σε μονάδα επιφανείας που βρίσκεται στη μέση απόσταση Γης – Ήλιου στο όριο της ατμόσφαιρας, είναι κατά μέσον όρο 1367 W/m^2 . Λόγω του φιλτραρίσματος που δέχεται η ακτινοβολία από τα διάφορα στρώματα της ατμόσφαιρας, η ισχύς που αποδίδεται στο γήινο περιβάλλον είναι περίπου 1000 W m^{-2} , θεωρώντας ότι η μέρα είναι ηλιόλουστη και οι ακτίνες προσπίπτουν κάθετα στην επιφάνεια της γης [10].

4. Πρότυπο Αέριος Μάζα

Για διαφορετικές καιρικές συνθήκες και γωνία πρόσπτωσης της ηλιακής ακτινοβολίας μεταβάλλεται η τιμή της ισχύος που αποδίδεται στο γήινο περιβάλλον. Για τον σκοπό αυτό ορίζουμε το πρότυπο Αέριος Μάζα (Air Mass, m) [11]. Αέριος μάζα είναι ο λόγος της οπτικής διαδρομής της άμεσης ακτινοβολίας μέσα στην ατμόσφαιρα προς την οπτική διαδρομή, αν ο ήλιος βρισκόταν στο ζενίθ (δηλαδή, άμεσα από πάνω). Για γωνίες ζενίθ, θ_z , $0^\circ \leq \theta_z \leq 70^\circ$, στο επίπεδο της θάλασσας ισχύει: $m = \frac{1}{\cos\theta_z}$, ενώ για $\theta_z > 70^\circ$ η επίδραση της καμπυλότητας της γης είναι σημαντική και πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Έξω από την ατμόσφαιρα ισχύει $m = 0$.

Για τις μετρήσεις των ηλιακών κυψελίδων έχει καθιερωθεί το πρότυπο AM 1.5 το οποίο αντιστοιχεί σε ζενιθιακή γωνία $\theta_z = 48.19^\circ$ και σύμφωνα με το οποίο η τιμή ισχύος της ακτινοβολίας στην επιφάνεια της γης είναι ίση με 1000 W m^{-2} [12].

Στο σχήμα 3 παρουσιάζεται η ηλιακή ενεργειακή φασματική κατανομή, η οποία είναι η κατανομή τιμών της πυκνότητας ισχύος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, ϕ_E ($\text{W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$) που εκπέμπεται από την επιφάνεια του μέλανος σώματος ανά μονάδα μήκους κύματος, σε κάθε μήκος κύματος λ , όπως έχει καθιερωθεί από το Παγκόσμιο Κέντρο Ακτινοβολίας. Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας προσομοιώνεται συχνά με την ακτινοβολία ενός μέλανος σώματος θερμοκρασίας 5800 K, θερμοκρασία σχεδόν ίση με εκείνη της φωτόσφαιρας του ηλίου. Από αυτή, το 5% εκπέμπεται στο υπεριώδες (κάτω των $40\mu\text{m}$), το 43% στο ορατό ($0.40 - 0.77 \mu\text{m}$) και το υπόλοιπο 52% στο υπέρυθρο (άνω των $0.77 \mu\text{m}$) κομμάτι του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [13].



Σχήμα 3: Φασματική κατανομή της ηλιακής ακτινοβολίας.

Η ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να αξιοποιηθεί μέσω ενεργητικών, παθητικών ηλιακών συστημάτων και τα φωτοβολταϊκά ηλιακά συστήματα [9]:

A. Ενεργητικά ηλιακά συστήματα

Τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα συλλέγουν την ηλιακή ακτινοβολία και με αρκετά απλή τεχνολογία, τη μεταφέρουν με τη μορφή θερμότητας σε νερό, αέρα ή σε κάποιο άλλο ρευστό. Η πλέον διαδεδομένη εφαρμογή των συστημάτων αυτών είναι οι γνωστοί ηλιακοί θερμοσίφωνες. Ενεργητικά ηλιακά συστήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν οπουδήποτε απαιτείται θερμότητα χαμηλής θερμοκρασιακής στάθμης. Έτσι, η χρήση της ηλιακής ενέργειας

για την παραγωγή ψύξης, τον κλιματισμό χώρων και άλλες εφαρμογές, πραγματοποιείται ακριβώς την εποχή που απαιτούνται τα ψυκτικά φορτία. Τέλος, μια άλλη εφαρμογή που έχει εξαπλωθεί στην ευρωπαϊκή αγορά είναι ο συνδυασμός παραγωγής ζεστού νερού χρήσης και θέρμανσης χώρων [14].

Β. Παθητικά ηλιακά συστήματα

Τα δομικά στοιχεία ενός κτιρίου που βοηθούν στην καλύτερη, άμεση ή έμμεση, εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας για τη θέρμανση ή τον δροσισμό του κτιρίου, καλούνται παθητικά ηλιακά συστήματα. Η αρχή λειτουργίας των παθητικών συστημάτων θέρμανσης βασίζεται στο "φαινόμενο του θερμοκηπίου", ενώ τα παθητικά συστήματα δροσισμού βασίζονται στην προστασία του κτιρίου από τον ήλιο, δηλαδή στην παρεμπόδιση της εισόδου των ανεπιθύμητων, κατά τη θερινή περίοδο, ηλιακών ακτινών στο κτίριο.

Γ. Φωτοβολταϊκά ηλιακά συστήματα

Τα φωτοβολταϊκά ηλιακά συστήματα (Φ/Β) μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία (Φ/ΒΣ ή αλλιώς ηλιακά κύτταρα ή φωτοστοιχεία) αποτελούν τα κύρια συστατικά των φωτοβολταϊκών συστημάτων μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική και κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την πολυπλοκότητά τους:

- Τα απλά, όπου τα φωτοστοιχεία τοποθετούνται σε σταθερά επίπεδα.
- Τα συστήματα των οποίων τα Φ/ΒΣ είναι κινητά πλαίσια. Παρακολουθούν την πορεία του ήλιου με σκοπό να δέχονται κάθετα την ηλιακή ακτινοβολία κατά τη διάρκεια της ημέρας και συνεπώς να επιτυγχάνεται αύξηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας μέχρι 50%.
- Τα συστήματα στα οποία η ηλιακή ακτινοβολία συγκεντρώνεται στα φωτοστοιχεία με τη χρήση φακών ή κατόπτρων.

Η ηλεκτροπαραγωγή από φωτοβολταϊκά έχει το πλεονέκτημα να αποδίδει τη μέγιστη ισχύ της κατά τη διάρκεια της ημέρας που παρουσιάζεται η μέγιστη ζήτηση. Ανάλογα με τη χρήση του παραγόμενου ρεύματος, τα Φ/Β κατατάσσονται σε αυτόνομα, όπου η παραγόμενη ενέργεια καταναλώνεται επιτόπου και εξολοκλήρου, και στα διασυνδεδεμένα στα οποία η παραγόμενη ενέργεια διοχετεύεται στο ηλεκτρικό δίκτυο για να μεταφερθεί και να καταναλωθεί αλλού.

Ορισμένα πλεονεκτήματα των ηλιακών συστημάτων είναι το μηδενικό κόστος παραγωγής ενέργειας, η μηδενική ρύπανση, η αθόρυβη λειτουργία, η αξιοπιστία και η μεγάλη διάρκεια ζωής, ενώ χρειάζονται ελάχιστη συντήρηση. Επιπλέον, δεν απαιτούνται εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας καθώς Φ/Β μπορούν να εγκατασταθούν σε κάθε σπίτι ή επιχείρηση ή σχολείο και να παράγουν ισχύ. Στα μειονεκτήματα, η ηλιακή ακτινοβολία δεν τροφοδοτεί σταθερά αλλά με αυξομειώσεις μεταξύ μιας μέγιστης και της μηδενικής τιμής. Επίσης, μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ανακλάται στην επιφάνεια του στοιχείου και διαχέεται πάλι προς το περιβάλλον, ενώ από την ακτινοβολία που διεισδύει, ένα μέρος της συμβάλει στην εκδήλωση του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Τέλος, το υψηλό κόστος κατασκευής και η έλλειψη κινήτρων (π.χ. με επιδοτήσεις) συμβάλλουν στη μη εξάπλωση της χρήσης των Φ/Β.

5. Αντικείμενο και δομή της παρούσας διατριβής

Αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής αποτελεί η ανάπτυξη και η μελέτη προηγμένων υλικών για εφαρμογή σε φωτοβολταϊκές διατάξεις ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών.

Στην εισαγωγή δίνεται συνοπτικώς η έννοια της ενέργειας, του ενεργειακού προβλήματος και οι τρόποι κάλυψης των ενεργειακών αναγκών με συμβατικές και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, εστιάζοντας στην ηλιακή ακτινοβολία και τις εφαρμογές της. Στο Κεφάλαιο 1 παρουσιάζεται η εξέλιξη των φωτοβολταϊκών διατάξεων και οι θεμελιώδεις αρχές λειτουργίας τους. Έμφαση δίνεται στην ιστορική αναδρομή των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων. Στο Κεφάλαιο 2 δίνεται η δομή και η λειτουργία των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων καθώς και αναλυτική περιγραφή των μερών που τις απαρτίζουν, όπως το φωτοηλεκτρόδιο, τη χρωστική, τον ηλεκτρολύτη και το αντίθετο ηλεκτρόδιο. Επιπλέον, τίθεται και το θέμα της σταθερότητας των ηλιακών κυψελίδων, που σε συνδυασμό με τη φωτοβολταϊκή απόδοση, καθορίζει το μέλλον τους. Τέλος, γίνεται και μια σύντομη αναφορά και στις περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες που αποτελούν σημείο εξέλιξης και ανάπτυξης.

Ακολουθεί το πειραματικό μέρος όπου περιγράφονται οι διατάξεις και οι τεχνικές χαρακτηρισμού των ηλιακών κυψελίδων (Κεφάλαιο 3) και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε μέρος της διατριβής (Κεφάλαιο 4). Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται βήμα – βήμα η κατασκευή ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων υψηλής φωτοβολταϊκής απόδοσης. Στο

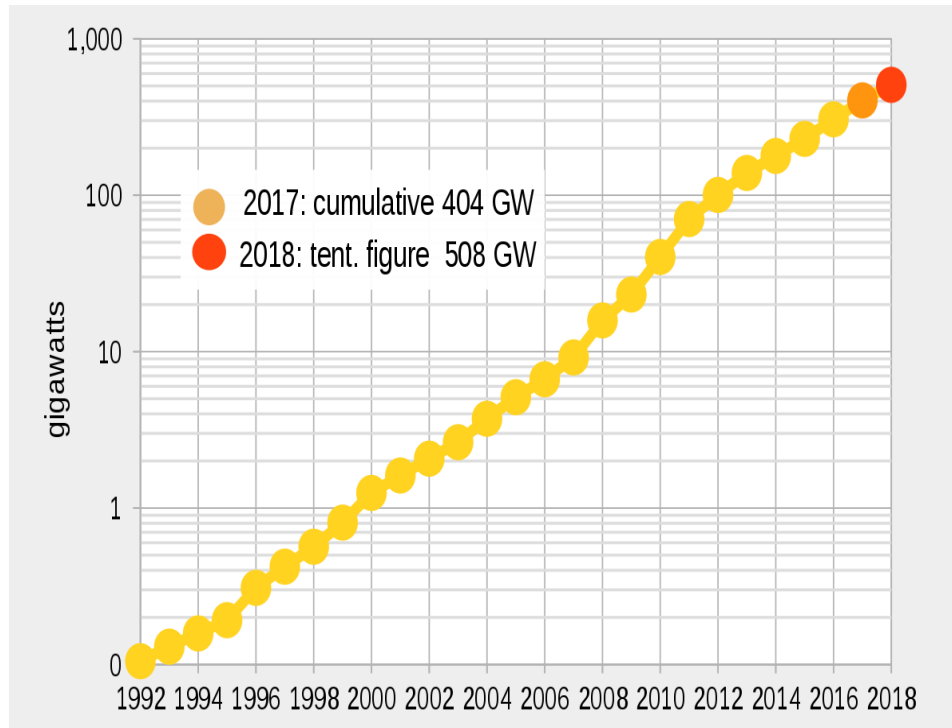
6^ο Κεφάλαιο μελετάται με φασματοσκοπία Raman η αλληλεπίδραση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους με τον ευαισθητοποιητή. Στο Κεφάλαιο 7, παρουσιάζεται διεξοδική μελέτη σταθερότητας προ – βιομηχανικών ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων που υπόκεινται σε θερμική καταπόνηση (85°C) για 3000 ώρες. Στο κεφάλαιο 8 παρουσιάζεται η παρασκευή αντίθετων ηλεκτροδίων κολλοειδούς γραφίτη, που χαρακτηρίζονται και ενσωματώνονται σε ηλιακές κυψελίδες. Στο Κεφάλαιο 9 της διατριβής, οι περοβσκίτες Cs₂SnI₃Br₃ και Cs₂SnX₆ (X=Cl, Br, I) χρησιμοποιούνται ως υλικά μεταφοράς οπών σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες. Στο τέλος, παρουσιάζεται σε πρωταρχικό στάδιο μελέτη σταθερότητας των κυψελίδων με βάση τον περοβσκίτη Cs₂SnI₆. Στο τελευταίο μέρος της διατριβής, Κεφάλαιο 10, παρατίθενται τα βασικότερα αποτελέσματα – συμπεράσματα, όπως και μερικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

1.1 Ιστορική αναδρομή

Η λειτουργία των φωτοβολταϊκών διατάξεων, με τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, βασίζεται στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, που ανακαλύφθηκε το 1839, από τον Γάλλο επιστήμονα Edmond Becquerel [15]. Πιο συγκεκριμένα, ο Becquerel παρατήρησε εμφάνιση ρεύματος και τάσης με τη βύθιση μεταλλικού ηλεκτροδίου πλατίνας σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα όταν αυτό φωτιζόταν με ηλιακό φως. Η ροή του ρεύματος αυξανόταν με την έκθεση στον ήλιο. Το 1883 ο Charles Fritz παράγει το πρώτο φωτοβολταϊκό στοιχείο με απόδοση 1–2% χρησιμοποιώντας κρύσταλλο από σελήνιο (Se), χωρίς τη χρήση χημικών διαλυμάτων. Ο Albert Einstein παρουσιάζει το 1904 την πληρέστερη ερμηνεία του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Για αυτήν την εργασία τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ το 1921. Το 1918 ο Jan Czochralski κατασκευάζει το πρώτο στοιχείο μονοκρυσταλλικού πυριτίου, ενώ το 1932 παρατηρείται το φωτοβολταϊκό φαινόμενο στο σουλφίδιο του καδμίου (CdS), το οποίο αποτελεί σήμερα πολύ σημαντικό υλικό παραγωγής φωτοβολταϊκών στοιχείων. Η θεωρία γύρω από το φαινόμενο ολοκληρώνεται με τη μελέτη του Schottky το 1930, ο οποίος ασχολήθηκε με τον σχηματισμό των ημιαγωγών. Ακολούθως, το 1946 κατασκευάστηκε η πρώτη ηλιακή κυψελίδα από πυρίτιο από τον μηχανικό Russel Ohl, ο οποίος εισήγαγε τη θεωρία της σύνδεσης p–n κρυστάλλων στη δομή του ηλεκτροδίου [16]. Το 1954 στα εργαστήρια της εταιρίας Bell Laboratories and Bell Telephone Laboratories (σήμερα Nokia Bell Labs), κατασκευάζεται από τους Chapin, Fuller και Pearson η πρώτη φωτοβολταϊκή κυψέλη πυριτίου (Si) με απόδοση 6% [17]. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία κέρδισαν την προσοχή με την ενσωμάτωσή τους στον δορυφόρο Vanguard I (1958). Στο «σώμα» του δορυφόρου είχαν εγκατασταθεί 6 ηλιακά στοιχεία για την παροχή βοηθητικής πηγής ενέργειας. Το 1959 παράγονται φωτοβολταϊκά με απόδοση 10%, ενώ το 1960 αγγίζουν το 14% σε απόδοση. Η πρώτη μεγάλη διάταξη κατασκευάστηκε το 1963 στην Ιαπωνία, όπου φωτοβολταϊκά εγκαθίστανται σε φάρους. Μια νέα επανάσταση στο χώρο των φωτοβολταϊκών ήταν η χρήση του άμορφου πυριτίου. Οι Calson και Wronski κατασκεύασαν το 1976 το πρώτο φωτοβολταϊκό από άμορφο πυρίτιο με απόδοση μόλις 0.01% [18]. Στο σχήμα 1.1 απεικονίζεται η αλματώδης ανάπτυξη της εγκατεστημένης δυναμικότητας των φωτοβολταϊκών συστημάτων σε GW από το 1992 μέχρι και το 2018 [19].

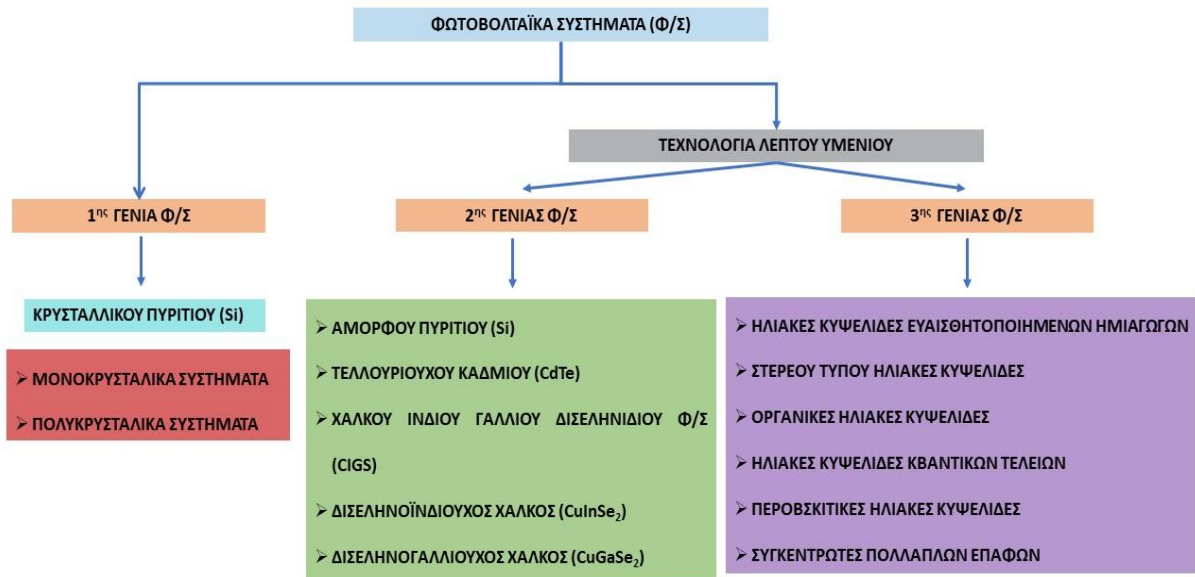


Σχήμα 1.1: Εγκατεστημένη δυναμικότητα των φωτοβολταϊκών συστημάτων σε GW, για το διάστημα 1992 – 2017 [19].

Το 2002 η συνολική παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύ σε φωτοβολταϊκά φτάνει τα 2 GW. Αξίζει να σημειωθεί πως η συνολική εγκατεστημένη δυναμικότητα έχει αυξηθεί κατά 65 φορές από το 2000 και έχει υπερτετραπλασιαστεί από το 2010.

1.2 Κατηγορίες φωτοβολταϊκών διατάξεων

Τα ηλιακά στοιχεία κατηγοριοποιούνται σε πρώτης, δεύτερης και τρίτης γενιάς με βάση τα απαιτούμενα υλικά για τη σύνθεσή τους, τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται αλλά και τις εμπορικές προοπτικές τους (σχήμα 1.2) [20].



Σχήμα 1.2: Κατηγοριοποίηση των φωτοβολταϊκών συστημάτων.

Τα πρώτης γενιάς φωτοβολταϊκά στοιχεία αποτελούνται από τα μονοκρυσταλλικά και πολυκρυσταλλικά p–n κελιά πυριτίου (crystalline silicon solar cells) [21]. Το πυρίτιο, που υπάρχει σε αφθονία στη φύση, αποτελεί το βασικό υλικό της πρώτης γενιάς φωτοβολταϊκών συστημάτων. Η υψηλότερη φωτοβολταϊκή απόδοση μετατροπής ισχύος για ηλιακά στοιχεία πυριτίου είναι περίπου 25% για απλά ηλιακά στοιχεία και 22% για πλαίσια, με την απόδοση να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα του πυριτίου που χρησιμοποιείται. Βασικές απαιτήσεις για βέλτιστη απόδοση των εγκαταστάσεων είναι η υψηλή καθαρότητα και η δομική τελειότητα του υλικού προς αποφυγή της επανασύνδεσης των φορέων, λόγω της μεγάλης διαδρομής που έχουν να διανύσουν. Επιπρόσθετα, οι διατάξεις των φωτοβολταϊκών πυριτίου παρουσιάζουν αξιοπιστία καθώς είναι σταθερές εκ φύσεως.

Η ευθραυστότητα του υλικού, το υψηλό κόστος παραγωγής και η μειωμένη απόδοση των διατάξεων σε υψηλές θερμοκρασίες, αποτελούν προβλήματα προς επίλυση για τις επόμενες γενιές φωτοβολταϊκών συστημάτων.

Τα δεύτερης γενιάς φωτοβολταϊκά κελιά βασίζονται στην τεχνολογία επιστρώσεως λεπτών υμενίων (thin films), που δημιουργούνται από αντιδράσεις ατόμων, ιόντων και μορίων πάνω σε ένα υπόστρωμα. Οι ιδιότητες των προϊόντων τέτοιων αντιδράσεων εξαρτώνται σημαντικά από ένα μεγάλο αριθμό παραμέτρων, όπως τη μέθοδο εναπόθεσης και το τελικό πάχος του υμενίου. Συνήθως, τα στρώματα απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας είναι της

τάξης του 1 μm , σε αντίθεση με της πρώτης γενιάς που φτάνουν και τα 350 μm [22]. Το ημιαγωγίμο υπόστρωμα εναποτίθεται πάνω σε χαμηλού κόστους υποστρώματα, όπως το γυαλί. Οι θερμοκρασίες που απαιτούνται κατά τον σχηματισμό των λεπτών υμενίων είναι 200 – 600°C, ενώ των κρυσταλλικών κυμαίνονται στους 1500°C. Η χαμηλότερη κατανάλωση σε υλικό και ενέργεια, καθώς και η ικανότητα για μια ιδιαίτερα αυτοματοποιημένη παραγωγή, καθιστούν την τεχνολογία αυτή σημαντικά πιο συμφέρουσα σε σύγκριση με τη συμβατική τεχνολογία κρυσταλλικού πυριτίου [23]. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι το τελλουριούχο κάδμιο (CdTe), το άμορφο πυρίτιο, ο δισεληνοϊνδιούχος χαλκός (CuInSe_2), δισεληνογαλλιούχος χαλκός (CuGaSe_2) και η ένωση Cu(InGa)Se_2 . Το πολυστρωματικό CIGS, που αποτελείται από χαλκό, ίνδιο, γάλλιο και σελήνιο φτάνει σε απόδοση το 19%. Η τεχνολογία της δεύτερης γενιάς υπερτερεί – συγκριτικά πάντα με την πρώτη γενιά – ως προς την ευκολία και το χαμηλό κόστος κατασκευής, που επέφερε η μείωση στο πάχος των ημιαγωγών και η δυνατότητα χρήσης ποικίλων υλικών ως υποστρώματα. Ωστόσο, οι χαμηλότερες αποδόσεις και η μικρή διάρκεια ζωής των διατάξεων, αλλά και η σπανιότητα του ακατέργαστου τελλουρίου και η τοξικότητα του καδμίου, οδήγησαν στην ανάπτυξη και τον σχεδιασμό διαφορετικών φωτοβολταϊκών διατάξεων.

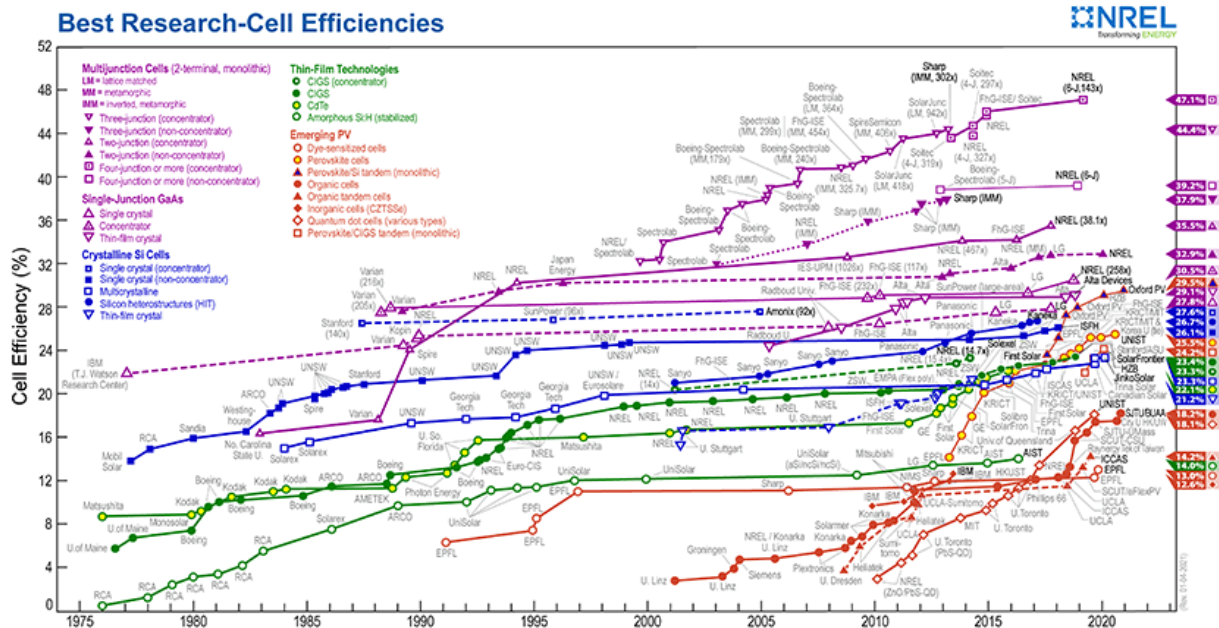
Η τρίτη γενιά φωτοβολταϊκών συστημάτων βασίζεται σε οργανικές (ή υβριδικές, οργανικές-άνοργανες) επαφές. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι ευαισθητοποιημένες μέσω χρωστικών ουσιών ηλιακές κυψελίδες (Dye Sensitized Solar Cells) [24], οι στερεού τύπου κυψελίδες (Solid State Solar Cells), οι ευαισθητοποιημένες μέσω ανόργανων ημιαγωγίμων υλικών υπό μορφή κβαντικών τελειών κυψελίδες (Quantum Dot Sensitized Solar Cells) [25], οι οργανικές (Polymer based solar cells) [26] και οι περοβσκιτικές (Perovskite Solar Cells) ηλιακές κυψελίδες. Επιπλέον, στα τρίτης γενιάς φωτοβολταϊκά ανήκουν και οι συγκεντρωτές πολλαπλών επαφών (Multi-Junction Concentrators), που αποτελούνται από δυο ή περισσότερες p-n επαφές που έχουν ημιαγωγούς με ενεργειακό διάκενο κατάλληλο να απορροφούν διαφορετικά τμήματα του ηλιακού φάσματος. Οι διατάξεις αυτές κατασκευάζονται από ημιαγωγούς υψηλής απόδοσης όπως το αρσενικούχο γάλλιο (GaAs). Κελιά με πολλαπλά στρώματα Ge/GaAs παρουσιάζουν μέγιστες αποδόσεις μετατροπής ισχύος (άνω του 40%) με τα ανώτερα στρώματα να απορροφούν στο μπλε, τα μεσαία στο πράσινο και τα τελευταία στην κόκκινη περιοχή του φάσματος [27].

Τα ευαισθητοποιημένα ηλιακά στοιχεία βασίζονται στη χρήση χρωστικών ουσιών, που προσροφώνται σε υποστρώματα κατάλληλων ημιαγωγών, σχηματίζοντας ενεργό υπόστρωμα απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας. Για τη λειτουργία τους απαιτείται ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος, που περιέχεται σε ένα συνήθως οργανικό διαλύτη (υγρού τύπου κυψελίδα). Η πρώτη φωτοευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα κατασκευάστηκε, το 1988 από την εργαστηριακή ομάδα του Grätzel. Μέχρι σήμερα η μέγιστη απόδοση είναι 14.3 %, καθιστώντας ιδιαίτερα ανταγωνιστικές αυτές τις δομές [28]. Η μελέτη του μηχανισμού λειτουργίας και η ανάπτυξη αποδοτικών ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων ακολουθεί σε επόμενη ενότητα. Η αντικατάσταση του ηλεκτρολύτη με αγωγίμα ή ημιαγωγίμα οργανικά πολυμερή αφορά τα στερεού τύπου ηλιακά κελιά.

Ο κβαντικές τελείες, που αποτελούν σημαντικό παρακλάδι της τρίτης γενιάς φωτοβολταϊκών διατάξεων, χρησιμοποιούνται ως ευαισθητοποιητές σε υγρού και στερεού τύπου ηλιακές κυψελίδες.

Τα οργανικά ηλιακά κελιά βασίζονται σε οργανικά πολυμερή ή μικρά οργανικά μόρια για την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας, των οποίων οι χημικές αλυσίδες αποτελούνται από μονούς και διπλούς δεσμούς άνθρακα. Σημαντικά πλεονεκτήματα αποτελούν το χαμηλό κόστος παραγωγής, οι υψηλοί συντελεστές απορρόφησης των οργανικών μορίων, η ευελιξία στον σχεδιασμό τους (για παράδειγμα το μήκος της αλυσίδας) και η μηχανική ευκαμψία των διατάξεων. Στα μειονεκτήματά τους συγκαταλέγονται οι χαμηλές αποδόσεις, η μη ικανοποιητική σταθερότητα και η χαμηλή αντοχή συγκριτικά με τα φωτοβολταϊκά πυριτίου.

Τέλος, οι περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες, τεχνολογία που εμφανίστηκε μόλις το 2009 με αρχική απόδοση μόλις 3.8% [29], παρουσιάζει αλματώδη εξέλιξη με απόδοση άνω του 22% [30]. Οι εξαιρετικά υψηλές αποδόσεις τους οφείλονται στις ιδιότητες των υλικών και το μεγάλο εύρος των τεχνικών που χρησιμοποιούνται για την ευαισθητοποίηση του ημιαγωγού.



Σχήμα 1.3: Απεικόνιση της εξέλιξης των φωτοβολταϊκών συστημάτων [31].

Η εξέλιξη των φωτοβολταϊκών συστημάτων από το 1975 μέχρι και σήμερα απεικονίζεται στο σχήμα 1.3.

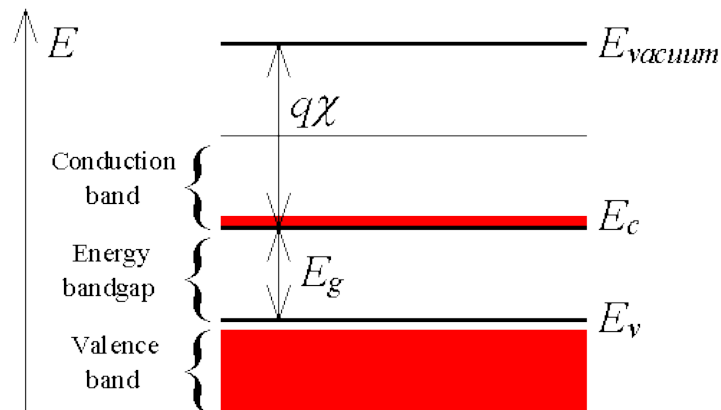
1.3 Θεμελιώδεις αρχές φωτοβολταϊκών διατάξεων

1.3.1 Ημιαγωγοί

Η ιδέα για την ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών διατάξεων οφείλεται στην ιδιότητα των ημιαγωγών να απορροφούν κλάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας και να μεταφέρουν μέρος της ενέργειας των απορροφούμενων φωτονίων στους φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος, τα ηλεκτρόνια και τις οπές. Ο «πυρήνας» ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι μια ένωση ημιαγωγών p-n.

Οι ημιαγωγοί αποτελούν υλικά στερεάς κατάστασης, και σε ατομικό επίπεδο η δομή τους είναι κρυσταλλική. Η συγκέντρωση των φορέων ηλεκτρικής ενέργειας στους καθαρούς ημιαγωγούς είναι πολύ μικρή με αποτέλεσμα τα συγκεκριμένα υλικά να λειτουργούν περισσότερο ως μονωτές παρά ως αγωγοί. Η τιμή της ειδικής αντίστασης ενός ημιαγωγού κυμαίνεται από 10^{-2} έως $10^9 \Omega \text{ cm}$. Ανάλογα με τη χημική τους σύνθεση κατηγοριοποιούνται σε ενδογενείς και εξωγενείς (ή αλλιώς ημιαγωγοί προσμίξεων) ημιαγωγούς. Οι πρώτοι χαρακτηρίζονται από την ίδια στοιχειακή σύνθεση σε όλη την έκτασή τους, ενώ οι εξωγενείς από την παρουσία αταξιών στο κρυσταλλικό τους πλέγμα, που δημιουργούνται από τη νόθευση με άτομα άλλου στοιχείου.

Στον σχηματισμό ενός κρυσταλλικού στερεού όπου N άτομα συνδέονται, η μεταξύ τους απόσταση ελαττώνεται καθώς εσωτερικές τροχιές αρχίζουν να υπερκαλύπτονται. Οι ενεργειακές στάθμες χωρίζονται, επίσης, σε N πολύ κοντά ταξινομημένες στάθμες, δημιουργώντας πλήθος ενεργειακών σταθμών για το σύστημα των N ατόμων. Ο αριθμός τους καθορίζεται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους σε ένα στερεό, και είναι της τάξης του αριθμού των ατόμων του, δηλαδή του αριθμού Avogadro $N_A=6.022 \times 10^{23}$. Κάθε ομάδα χωριστών ενεργειακών σταθμών ονομάζεται *ενεργειακή ζώνη*. Οι ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ενεργειακά χάσματα, δηλαδή απαγορευμένες τιμές ενέργειας στις οποίες δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι φορείς. Σε συνθήκες $T=0$ K, η ζώνη που είναι πλήρης καλείται *ζώνη σθένους* (E_V) και τα ηλεκτρόνια δεν συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του στερεού, αφού δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις, που μπορούν να τις καταλάβουν υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου. Η αμέσως επόμενη ζώνη που είναι κενή ή μερικώς πληρωμένη, είναι γνωστή ως *ζώνη αγωγιμότητας* (E_C) (σχήμα 1.4). Η διαφορά $E_C - E_V$ δίνει το ενεργειακό χάσμα, E_g , του στερεού.



Σχήμα 1.4: Απλοποιημένο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών ενδογενούς ημιαγωγού. Η γραμμή E_C ορίζει τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, ενώ η E_V την κορυφή της ζώνης σθένους. Το ενεργειακό χάσμα E_g ισούται με τη διαφορά $E_C - E_V$.

Οι κενές ζώνες δεν περιέχουν ηλεκτρόνια και δεν συμμετέχουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού. Μερικώς πληρωμένες ζώνες περιέχουν ηλεκτρόνια και έχουν διαθέσιμες ενεργειακές στάθμες σε λίγο υψηλότερες ενέργειες, επιτρέποντας στους φορείς να αποκτήσουν ενέργεια, όταν μετακινούνται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Η μετακίνηση των ηλεκτρονίων σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, γίνεται συνήθως με θερμική ή οπτική διέγερση με ελάχιστο ποσό ενέργειας ίσο με το ενεργειακό χάσμα του κρυστάλλου E_g .

Θεωρούμε την περίπτωση όπου ένα φωτόνιο ενέργειας $h\nu > E_g$ αλληλοεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη σθένους και απορροφάται από αυτό. Το ηλεκτρόνιο αποκτά ενέργεια ικανή για να ξεπεράσει το ενεργειακό χάσμα E_g , να φθάσει στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστεί ελεύθερο. Η μετακίνηση αυτή δημιουργεί μια ελεύθερη θέση στη ζώνη σθένους, θετικά φορτισμένη, την οπή, h^+ . Η οπή μετακινείται ελεύθερα στον κρύσταλλο καθώς ένα γειτονικό ηλεκτρόνιο μπορεί να καλύψει τη θέση της δημιουργώντας μια καινούργια ελεύθερη θέση. Αυτό ισοδυναμεί με κίνηση της οπής προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή του ηλεκτρονίου. Έτσι και τα ηλεκτρόνια και οι οπές με φορτία $-e$ και $+e$ αντίστοιχα, συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού.

Η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων και τη συνάρτηση κατανομής ενέργειας $F(E, T)$ των ελεύθερων ηλεκτρονίων:

$$F(E, T) = \left[1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) \right]^{-1},$$

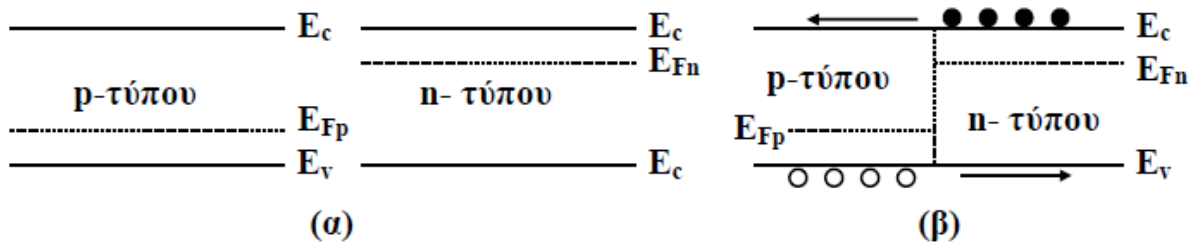
όπου k_B η σταθερά Boltzmann, T η θερμοκρασία (K) και E_F η ενέργεια Fermi. Η ενέργεια Fermi είναι μια τιμή της ενέργειας στην οποία η πιθανότητα να καταληφθεί μια ενεργειακή κατάσταση είναι 1/2. Πιο απλά, η στάθμη Fermi αποτελεί ένα δείκτη στο κατά πόσο υπάρχουν συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και συγκεντρώσεις οπών στη ζώνη σθένους [32].

Τα συνηθέστερα ημιαγώγιμα υλικά ή ενώσεις, που χρησιμοποιούνται στις φωτοβολταϊκές διατάξεις, είναι το κρυσταλλικό, πολυκρυσταλλικό ή άμορφο πυρίτιο (Si), το αρσενικούχο γάλλιο (GaAs) και το τελλουριούχο κάδμιο (CdTe). Χαρακτηριστικό αυτών των υλικών είναι η πλήρης ζώνη σθένους, που όμως, απέχει λίγο από τη ζώνη αγωγιμότητας. Πλεονέκτημα αυτού είναι η εύκολη μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, με την απορρόφηση ενέργειας υπό τη μορφή θερμότητας ή ακτινοβολίας.

1.3.2 Δημιουργία επαφής p-n

Συγκεκριμένα στοιχεία, που χαρακτηρίζονται ως δότες και λήπτες, προστίθενται (νόθευση) σε ενδογενείς ημιαγωγούς για τη μετατροπή τους σε p-τύπου ή n-τύπου, αντίστοιχα. Έπειτα, οι δύο τύποι έρχονται σε επαφή για τον σχηματισμό της επαφής p-n (σχήμα 1.5). Για παράδειγμα, η νόθευση του κρυσταλλικού πυριτίου, Si (IV ομάδα του περιοδικού πίνακα),

μπορεί να γίνει με ένταξη φωσφόρου, P στο πλέγμα του (V ομάδα του περιοδικού πίνακα) δημιουργώντας περίσσεια ηλεκτρονίων (n-τύπου ημιαγωγός). Αντίθετα, η νόθευση με στοιχείο μικρότερου σθένους (III ομάδα του περιοδικού πίνακα), όπως το βόριο, B, δημιουργεί μια θετικά φορτισμένη οπή δίνοντας έναν p-τύπου ημιαγωγό. Η παρουσία των ατόμων πρόσμιξης οδηγεί στην εμφάνιση πρόσθετων ηλεκτρονίων αγωγιμότητας (n-τύπου ημιαγωγός) ή οπών στη ζώνη σθένους (p-τύπου ημιαγωγός), με την προσθήκη μιας επιπλέον ενεργειακής στάθμης, τη στάθμη πρόσμιξης, που βρίσκεται αντίστοιχα πολύ κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ή τη ζώνη σθένους. Η αγωγιμότητα των εξωγενών ημιαγωγών εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων της πρόσμιξης και για μια ορισμένη περιοχή θερμοκρασιών παραμένει σχεδόν σταθερή, σε αντίθεση με τους ενδογενείς ημιαγωγούς που η αγωγιμότητα τους επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των ατόμων πρόσμιξης είναι μικρές. Τυπικά αντιστοιχεί 1 άτομο πρόσμιξης σε περίπου 1.000.000 άτομα καθαρού υλικού (τυπική πυκνότητα καθαρού υλικού π.χ. $\text{Si}:5 \times 10^{22}/\text{cm}^3$).

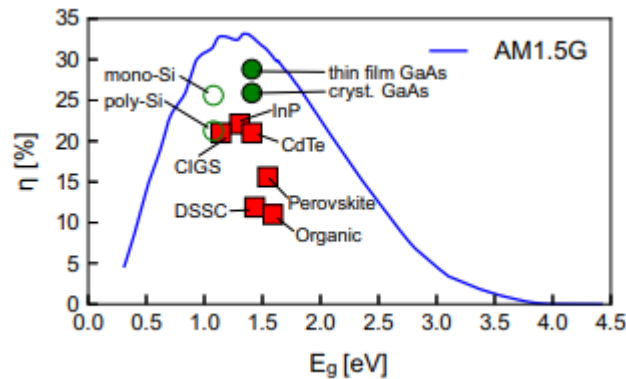


Σχήμα 1.5: Ενεργειακό διάγραμμα επαφής p-n (α) πριν και (β) μετά την ένωση των περιοχών n- και p-τύπου.

Στην περίπτωση ανοιχτού κυκλώματος, με την ένωση των περιοχών n- και p-τύπου, τα ηλεκτρόνια διαχέονται προς την p περιοχή και επανασυνδέονται με τις οπές που είναι φορείς πλειοψηφίας. Αντίστοιχα, οι οπές διαχέονται από την p προς την n περιοχή και επανασυνδέονται με τα ηλεκτρόνια. Με αυτήν τη διαδικασία της διάχυσης, δημιουργείται εκατέρωθεν της επαφής μια περιοχή απογυμνωμένη από ελεύθερους φορείς, που καλείται *ζώνη αποκοπής ή απογύμνωσης*. Η ζώνη απογύμνωσης δημιουργεί φραγμό στη μετακίνηση των ηλεκτρονίων διαμέσου αυτής και υπάρχει ένα ελάχιστο δυναμικό, έστω V_0 που χρειάζεται να υπερπηδήσουν (δυναμικό φραγμού). Με την εφαρμογή ορθής πόλωσης, η περιοχή απογύμνωσης μειώνεται, άρα και το δυναμικό φραγμού. Η αντικατάσταση των φορέων στις περιοχές μετά τη διάχυσή τους γίνεται μέσω εξωτερικής πηγής. Αντίστοιχα, στην ανάστροφη πόλωση, το δυναμικό φραγμού ενισχύεται και ρεύμα ανάστροφο διαρρέει το κελί [32].

Αφού δημιουργηθεί μια κατάλληλη επαφή p–n, με την πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας (δηλαδή φωτονίων με κατάλληλη ενέργεια) παράγεται απευθείας ηλεκτρική ενέργεια. Όταν η ενέργεια του φωτονίου είναι μεγαλύτερη ή ίση του ενεργειακού χάσματος, υφίσταται κίνηση ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους προς τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Τα ζεύγη των φορέων (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές) οφείλονται στη θερμική διάσπαση των ατόμων, που προκαλείται από το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Στην περίπτωση που η ενέργεια είναι μεγαλύτερη συμβαίνει και θέρμανση του υλικού. Τα ζεύγη των φορέων διαρρέουν το εσωτερικό του κελιού, και εφόσον δεν επανασυνδεθούν, φτάνουν στην επαφή p–n. Τα μεν ελεύθερα ηλεκτρόνια κατευθύνονται προς την n–τύπου επαφή και οι οπές προς την p–τύπου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες της δίοδου άρα και ηλεκτρικού ρεύματος.

Όμως, για μια επαφή p–n, δεν είναι δυνατή η μετατροπή του συνόλου της ηλιακής ακτινοβολίας, που προσπίπτει στην επιφάνειά της σε ηλεκτρική ενέργεια,. Το 1960 υπολογίστηκε το θεωρητικό όριο των Shockley– Queisser, δηλαδή η μέγιστη θεωρητική τιμή της απόδοσης των φωτοβολταϊκών συστημάτων, για μια μονοστρωματική επαφή p–n ίση με 30% (1.1 eV) [33]. Πρόσφατοι υπολογισμοί καθόρισαν το όριο της μέγιστης απόδοσης σε 33.7% (1.34 eV) [34] σε συνθήκες ακτινοβολίας 1 ήλιου (1000 W m^{-2}) (σχήμα 1.6).



Σχήμα 1.6: Θεωρητικό όριο Shockley–Queisser, που ορίζει τη μέγιστη θεωρητική απόδοση μιας φωτοβολταϊκής διάταξης με p–n επαφή, ανάλογα με το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού [34].

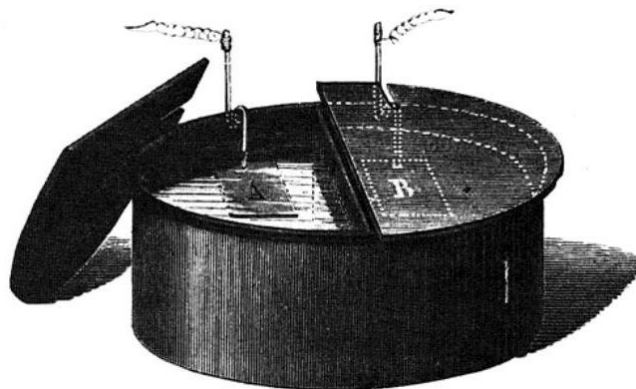
Τα σύγχρονα φωτοβολταϊκά συστήματα πυριτίου (ημιαγωγός με ενεργειακό διάκενο 1.1 eV) πετυχαίνουν αποδόσεις 24%. Οι απώλειες οφείλονται κυρίως στο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας που ανακλάται από την επιφάνεια των στοιχείων και διαχέεται στο περιβάλλον ή/και την παρεμπόδιση του από μέρη της διάταξης να απορροφηθεί. Επιπλέον, μόνο φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, απορροφώνται. Ένα μέρος

αυτών συμβάλει στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, ενώ το υπόλοιπο συνεισφέρει στη θέρμανση του υλικού.

1.4 Ιστορική αναδρομή των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων

Η ιστορία της ευαισθητοποίησης των ημιαγωγών σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από το αντίστοιχο ενεργειακό τους χάσμα, προκύπτει από τις αρχές των επιστημών της φωτοηλεκτροχημείας και της φωτογραφίας, που βασίζονται στο φωτοεπαγόμενο διαχωρισμό ηλεκτρικού φορτίου σε διεπιφάνεια στερεού/ηλεκτρολύτη.

Έχει ήδη αναφερθεί η ανακάλυψη του φωτοβολταϊκού φαινομένου από τον Edmond Becquerel, το 1830, με την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από χημικές διεργασίες [15]. Τα καινοτόμα φωτοηλεκτροχημικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε διατάξεις υγρού και όχι στερεού (σχήμα 1.7) τύπου. Η έρευνά του υποκινήθηκε από τις τότε ραγδαίες εξελίξεις στον τομέα της φωτογραφίας, με τον Louis Daguerre να εφευρίσκει τη γκαγκεροτυπία και τον Fox Talbot τη χρήση του αρνητικού, που επιτρέπει την αναπαραγωγή των καλλοτυπιών χρησιμοποιώντας αλογονούχο άργυρο.



Σχήμα 1.7: Πρώτο φωτοηλεκτρικό στοιχείο από τον Edmond Becquerel, 1839.

Η ευαισθητοποίηση των φωτογραφικών φιλμ είχε ήδη ξεκινήσει με κόκκους αλογονιδίων αργύρου (AgBr) παρουσιάζοντας απορρόφηση μόνο στην μπλε περιοχή του ορατού φάσματος (κάτω των 460 nm) λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος (2.7 – 3.2 eV) του ημιαγωγού [24]. Έπειτα, ακολούθησε η ευαισθητοποίηση τους με μόρια χρωστικής ουσίας. Το 1883 ο Γερμανός χημικός Hermann Vogel ανακάλυψε ότι μέσω της ευαισθητοποίησης των κολλοειδών ουσιών με χρωστικές, όπως χρησιμοποιούνταν στη φωτογραφία, ενισχύεται η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η χρήση μικρών ποσοτήτων της

αρωματικής οργανικής ένωσης, ανιλίνη, επέκτεινε την απορρόφηση προς την ερυθρή περιοχή του οπτικού φάσματος [24]. Τέσσερα χρόνια αργότερα, ο James Moser χρησιμοποίησε την αρχή της ευαισθητοποίησης στα φωτοηλεκτροχημικά κελιά χρησιμοποιώντας μόρια ερυθροζίνης σε ηλεκτρόδια Ag/AgX (X=αλογόνο). Η παράλληλη χρήση μορίων χρωστικής στη φωτοηλεκτροχημεία και τη φωτογραφία και ο μηχανισμός λειτουργίας της φωτοευαισθητοποίησης δεν είχαν αναγνωριστεί μέχρι και τα τέλη του 1960 [35]. Η άμεση συσχέτιση των δυο φαινομένων ήρθε το 1964 στο Διεθνές Συνέδριο Φωτοευαισθητοποίησης Στερεών από τους Namba και Hishiki, όπου παρουσίασαν ευαισθητοποιημένα οξείδια μετάλλου (ZnO) [36].

Συστηματικές μελέτες ωστόσο πραγματοποιήθηκαν την ίδια εποχή, κυρίως από τους Gerischer και Memming, για τους μηχανισμούς ηλεκτρονιακής μεταφοράς που συμπεριλαμβάνουν την επαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη [35], [37]. Επιπλέον, τονίζεται η ανάγκη για μονοστρωματική απορρόφηση της χρωστικής πάνω σε ημιαγώγιμη επιφάνεια για επίτευξη της μέγιστης απόδοσης [38], [39]. Το 1972 ο Tributsch μελετά τη χρήση μορίων χλωροφύλλης σε ηλεκτροχημικά κελιά με τη βοήθεια ημιαγώγιμων ηλεκτροδίων και το υποθετικό ανάλογο του μηχανισμού της φωτοσύνθεσης [40]. Την ίδια περίοδο παρουσιάζεται από τους Fujishima και Honda, η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο με τη χρήση διοξειδίου του τιτανίου ως φωτοκαταλύτη [41].

Οι πρώτες αποδοτικές ευαισθητοποιημένες κυψελίδες παρασκευάστηκαν μόλις έγινε αντιληπτό ότι η χρωστική μπορεί δράσει πιο αποτελεσματικά όταν χημειοροφηθεί ισχυρά στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Σε συνθήκες ηλιακού φωτισμού παρήγαγαν φωτόρευμα πυκνότητας $0.5 - 1 \text{ mA cm}^{-2}$, τιμή που ισοδυναμούσε με ολική απόδοση μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική της τάξεως του 0.5 % [42]. Το 1976, η ευαισθητοποίηση πορωδών ηλεκτροδίων πολυκρυσταλλικού ψευδαργύρου με τη χρωστική ρόδο της Βεγγάλης οδήγησε στον τριπλασιασμό της απόδοσης [43], [44]. Το 1980, η χρήση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους ιώδιο/τριϊώδιο (I^-/I_3^-) αύξησε την απόδοση στο 2.5% [45]. Η πρώτη φορά που ευαισθητοποιημένα λεπτά υμένια τιτανίας (TiO_2) χρησιμοποιήθηκαν σε μια φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα ήταν το 1978 από τον Deb στο NREL [46].

Από τις αρχές της δεκαετίας του '80 και έπειτα, χρησιμοποιήθηκαν πολλές χρωστικές ως ευαισθητοποιητές. Ενδεικτικά χρησιμοποιήθηκαν κυανίδια μετάλλων μετάπτωσης όπως τα

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Re}(\text{CN})_7^{4-}$, $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Os}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ και $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$. Ηλεκτρόδια τιτανίας ευαισθητοποιήθηκαν με κυανίδια μετάλλων μετάπτωσης και με χρήση υδατικού ηλεκτρολύτη, η κβαντική απόδοση (μετατροπή φωτονίων σε ηλεκτρική ενέργεια) των συστημάτων υπολογίστηκε σε 37% με ακτινοβολία στο μέγιστο απορρόφησης των χρωστικών, ~420 nm [47], [48]. Με χρήση πορωδών πολυκρυσταλλικών ηλεκτροδίων τιτανίας ευαισθητοποιημένα με τη χρωστική ρουθηνίου tris(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II), “RuL₃” και υδατικό ηλεκτρολύτη με οξειδοαναγωγικό ζεύγος το I^-/I_3^- , η κβαντική απόδοση αυξήθηκε στο 73% στο μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης της χρωστικής. Αντίστοιχη τιμή κβαντικής απόδοσης για φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες με βάση το ζεύγος Br_2/Br^- σε υδατικό διαλύτη είναι το 56%.

Η μεγάλη εξέλιξη στο χώρο των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων προήλθε από το εργαστήριο του Καθ. M. Grätzel το 1991. Η χρήση νανοδομημένης τιτανίας με αυξημένη ενεργό επιφάνεια (πάχους 10 μm) σε συνδυασμό με ένα σύμπλοκο του ρουθηνίου (N3) που χημειοροφήθηκε ισχυρά στην επιφάνειά της, αποτέλεσαν τα δύο μυστικά της επιτυχίας για επίτευξη φωτοβολταϊκής απόδοσης 7.1%. Η ισχυρή χημική προσρόφηση της χρωστικής επετεύχθη με χρήση οργανικών ηλεκτρολυτών [49].

Πίνακας 1.1: Ρεκόρ φωτοβολταϊκών αποδόσεων ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων με βάση χρωστικές ρουθηνίου με κωδική ονομασία N3, N719 και N749 [50].

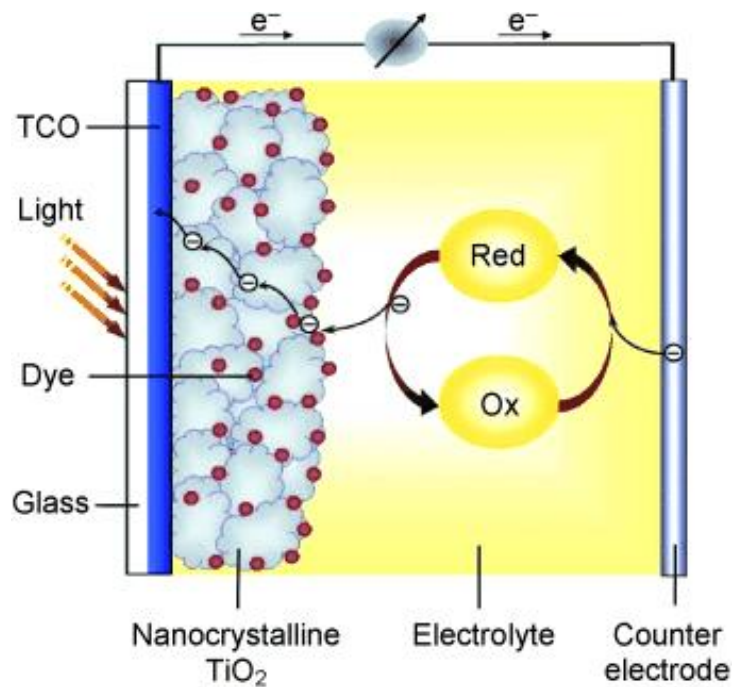
No.	Dye	Surface (cm ²)	η (%)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)
1	N-719	<1	11.2	0.84	17.73	74
2	N-749	0.219	11.1	0.736	20.9	72
3	N-749	1.004	10.4	0.72	21.8	65
4	N-719	1.310	10.1	0.82	17.0	72
5	N-3	2.360	8.2	0.76	15.8	71

Τα χρόνια που ακολούθησαν συντέθηκαν νέες μέταλλο-οργανικές χρωστικές, όπως η N719 και η N749 (black dye), φτάνοντας σε αποδόσεις το 11% – πίνακας 1.1 [51], [52].

ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

2.1 Δομή των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων

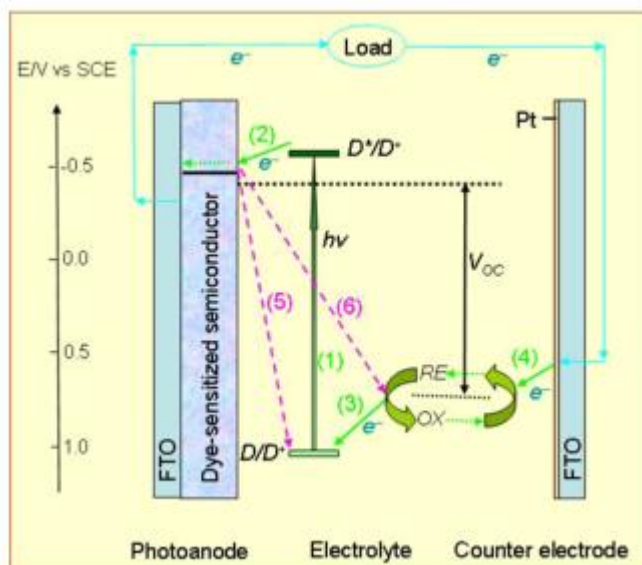
Η διάταξη μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας (DSSC) είναι στρωματικού τύπου (σχήμα 2.1). Στο κέντρο της διάταξης είναι το λεγόμενο φωτοηλεκτρόδιο ή αλλιώς άνοδος, ένα μεσοπορώδες υμένιο ημιαγωγού αποτελούμενο από νανοσωματίδια που έχουν συσσωματωθεί για να άγουν ηλεκτρικό ρεύμα. Συνήθη ημιαγωγία υποστρώματα είναι το διοξειδίου του τιτανίου, το οξείδιο του ψευδαργύρου ή του κασσιτέρου. Τυπικά, το πάχος του υμενίου του ημιαγωγού κυμαίνεται από 4 – 15 μm και η διάμετρος των νανοσωματιδίων ποικίλει από 10 – 30 nm, παρουσιάζοντας εν τέλει μεγάλο ανάπτυγμα επιφάνειας (1000 cm^2 πραγματικής επιφάνειας ανά 1 cm^2 γεωμετρικής επιφάνειας) και σημαντικό πορώδες (50 – 60%) [53]. Το ημιαγωγίο στρώμα εναποτίθεται σε διάφανο αγώγιμο γυάλινο ή πλαστικό υπόστρωμα. Μονομοριακό στρώμα χρωστικής ουσίας προσροφάται χημικά στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Ο ρόλος της χρωστικής ουσίας είναι να απορροφήσει το ορατό φως και να εγχύσει ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Η χρωστική επανέρχεται στη βασική της κατάσταση από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη, που δρα ως δότης ηλεκτρονίων. Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα, όπως το ζεύγος ιώδιο/τριϊώδιο, που περιέχεται συνήθως σε έναν οργανικό διαλύτη και εμπεριέχεται μεταξύ της ανόδου και του άλλου άκρου της διάταξης που κλείνει το κύκλωμα, και ονομάζεται αντίθετο ηλεκτρόδιο (ή κάθοδος). Το αντίθετο ηλεκτρόδιο αποτελείται από ένα αγώγιμο υπόστρωμα (γυάλινο ή πλαστικό) με επίστρωση καταλύτη που χρησιμεύει για την αναγέννηση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη. Σύνηθες υλικό επίστρωσης είναι η πλατίνα, Pt.



Σχήμα 2.1: Δομή ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας (DSSC) [54].

Η λειτουργία της ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας διαφέρει από τις κυψελίδες πρώτης και δεύτερης γενιάς, καθώς βασίζεται στο φαινόμενο της φωτοσύνθεσης όπου η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και η μεταφορά των φορτίων πραγματοποιείται από διαφορετικά μέρη του κελιού (σχήμα 2.2): η φωτοδιέγερση της χρωστικής (D^*) επιτυγχάνεται από την ακτινοβολία της ηλιακής κυψελίδας από τη μεριά του φωτοηλεκτροδίου με αποτέλεσμα την έγχυση ενός ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου, αφήνοντας την σε οξειδωμένη κατάσταση (D^+). Το φωτοδιεγειρόμενο ηλεκτρόνιο κινείται στο οξείδιο με έναν μηχανισμό αναπήδησης και συλλέγεται στο φωτοηλεκτρόδιο, όπου μέσω εξωτερικού φορτίου μεταφέρεται στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η χρωστική μένει στην οξειδωμένη της μορφή ενώ επανέρχεται στη βασική κατάσταση (D) μέσω αντίδρασης με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση του ζεύγους ιώδιο/τριϊώδιο, η πολύ γρήγορη (μέσα σε ns) αναγέννηση της χρωστικής από το ανιόν I^- μειώνει την πιθανότητα επανασύνδεσης του ηλεκτρονίου της ζώνης αγωγιμότητας με την οξειδωμένη χρωστική. Τα ιόντα I_3^- που παράγονται από την οξείδωση του I^- διαχέονται μέσω του ηλεκτρολύτη (διασχίζοντας απόσταση μικρότερη των 50μm) προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο, όπου εκεί ο κύκλος της αναγέννησης κλείνει με την αναγωγή των I_3^- ιόντων. Η αναγεννητική φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα παράγει ηλεκτρική ενέργεια, χωρίς να υφίσταται καμία μόνιμη χημική μετατροπή.

Καμιά από τις συμμετέχουσες χημικές ουσίες δεν καταναλώνεται ή παράγεται καθ' όλη την διάρκεια ακτινοβολήσης της κυψελίδας.



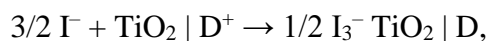
Σχήμα 2.2: Βασικές διεργασίες και λειτουργία της ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας.

Η αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει τις ακόλουθες διεργασίες [49], [55]. Δίνεται ως παράδειγμα το ζεύγος ιώδιο/τριϊώδιο):

(1) απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας και ενεργοποίηση της λειτουργίας της κυψελίδας: $\text{TiO}_2 | \text{D} \rightarrow \text{TiO}_2 | \text{D}^*$,

(2) έγχυση των ηλεκτρονίων στο ημιαγώγιο υπόστρωμα και συλλογή τους στο φωτοηλεκτρόδιο: $\text{TiO}_2 | \text{D}^* \rightarrow \text{TiO}_2 | \text{D}^+ + \text{e}^- (\text{TiO}_2)$, $\text{e}^- (\text{TiO}_2) \rightarrow \text{e}^- (\text{FTO})$,

(3) αναγέννηση της χρωστικής από τα ιόντα του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη και επαναφορά της στην αρχική της κατάσταση:



(4) αναγωγή των I_3^- ιόντων στο αντίθετο ηλεκτρόδιο (π.χ. Pt) μέσω των ηλεκτρονίων του εξωτερικά εφαρμοζόμενου κυκλώματος: $\text{I}_3^- + 2 \text{e}^- (\text{Pt}) \rightarrow 3\text{I}^-$,

(5) επανασύνδεση των εγχόμενων ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό με την οξειδωμένη χρωστική,

(6) επανασύνδεση των εγχόμενων ηλεκτρονίων του ημιαγώγιμου υποστρώματος με τον αποδέκτη ηλεκτρονίων του ηλεκτρολύτη, και τέλος

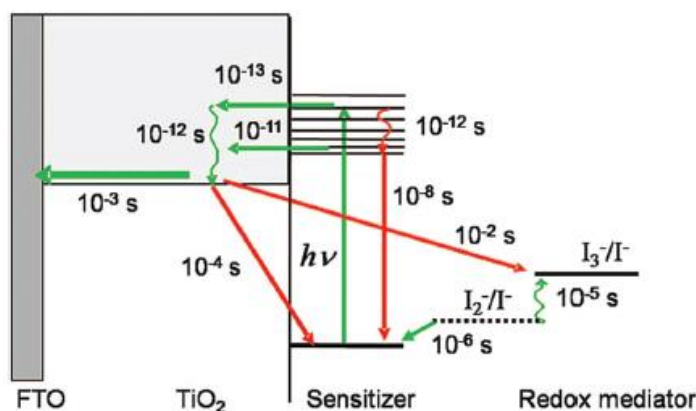
(7) επαναφορά της χρωστικής στη βασική της κατάσταση (άμεση επανασύνδεση), που σχετίζεται με τη διάρκεια ζωής της διεγερμένης κατάστασης της χρωστικής.

Στο σχήμα 2.2 δηλώνεται και η τάση ανοικτού κυκλώματος που παράγεται κατά την ακτινοβολία της ηλιακής κυψελίδας, η οποία αντιστοιχεί στη διαφορά του ηλεκτροχημικού δυναμικού στα δύο ηλεκτρόδια, δηλαδή στη διαφορά μεταξύ του επιπέδου Fermi του ημιαγωγού και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του ηλεκτρολύτη.

Η κατανόηση των αρχών λειτουργίας της ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας και η χημική πολυπλοκότητα που διέπει τη διάταξη, πρέπει να γίνουν πλήρως κατανοητά για την κατασκευή βέλτιστων κυψελίδων.

2.2 Κινητική – Μεταφορά φορτίου σε DSSCs

Η κυψελίδα ακτινοβολείται, συνήθως, από τη μεριά του φωτοηλεκτροδίου. Η πρώτη βασική διεργασία που συμβαίνει είναι η έγχυση των φωτοδιεγειρόμενων ηλεκτρονίων (1) προς τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού (2). Είναι γενικότερα αποδεκτό πως η διεργασία της έγχυσης συμβαίνει σε κλάσματα pico - femtosecond, σε κυψελίδα με βάση χρωστική ρουθηνίου. Το ενεργειακό επίπεδο των χαμηλότερων μη κατειλημμένων μοριακών τροχιακών (LUMO) της χρωστικής οφείλει να είναι ευθυγραμμισμένο με το αντίστοιχο της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού, για να είναι ταχύτερος ο ρυθμός της έγχυσης των ηλεκτρονίων από τη διαδικασία άμεσης επανασύνδεσης της χρωστικής (7). Ο ρυθμός εξαρτάται κυρίως από την αποτελεσματική χημική πρόσδεση της χρωστικής πάνω στον ημιαγωγό και τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των επιπέδων LUMO της χρωστικής και E_c του ημιαγωγού [55].



Σχήμα 2.3: Οι διεργασίες και οι τυπικοί χρόνοι τους για μια φωτοευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα με σύμπλοκο ρουθηνίου και ηλεκτρολύτη με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I_3^-/I^- υπό ακτινοβολία.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.3, εφόσον ο ρυθμός της ηλεκτρονιακής έγχυσης (1) είναι πολύ ταχύτερος του ρυθμού της άμεσης επανασύνδεσης της χρωστικής (7), η κβαντική απόδοση της έγχυσης (Φ_{inj}) πλησιάζει τη μονάδα, χωρίς να δημιουργεί απώλειες στη συμπεριφορά της κυψελίδας. Τυπικά, για σύμπλοκα ρουθηνίου ο χρόνος παραμονής στη διεγερμένη κατάσταση είναι 20 – 60 ns [56].

Η διεργασία (3) που αφορά στην επιστροφή της οξειδωμένης χρωστικής (D^+) στη βασική της κατάσταση (D) από τον δότη ηλεκτρονίων του ηλεκτρολύτη, συνηθέστερα το Γ^- , συμβαίνει σε χρόνους ms. Πρακτικά, για να πραγματοποιηθούν 10^8 κύκλοι οξείδωσης και αναγωγής της χρωστικής, που ισοδυναμούν με 20 χρόνια λειτουργίας της κυψελίδας σε εξωτερικές συνθήκες, ο χρόνος ζωής της οξειδωμένης χρωστικής πρέπει να είναι > 100 s, εάν ο χρόνος αναγέννησης είναι 1 μ s. Πράγματι, αυτοί οι ρυθμοί έχουν επιτευχθεί για τα αποδοτικότερα σύμπλοκα ρουθηνίου [57].

Η διεργασία (2) περιλαμβάνει και τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων στο μεσοπορώδες υμένιο για να συλλεχθούν τελικώς στο αγώγιμο υπόστρωμα. Το μεσοπορώδες υμένιο μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα σύνολο από ανεξάρτητα σωματίδια μέσα από το οποίο, τα ηλεκτρόνια αναπηδούν (hopping mechanism) από το ένα σωματίδιο στο άλλο.

Ο χρόνος για την επανασύνδεση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας, E_c , του ημιαγωγού με την οξειδωμένη χρωστική, δράση (5), είναι της τάξης των μ s με ms, και εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού και την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η επανασύνδεση των εγχέομενων ηλεκτρονίων με την οξειδωμένη χρωστική πρέπει να γίνεται με χαμηλότερο ρυθμό από την ηλεκτρονιακή έγχυση και τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ιόν Γ^- στην οξειδωμένη χρωστική για να έχουμε αποτελεσματικό διαχωρισμό του φορτίου.

Αντίστοιχα, η δράση (6) που αφορά στην επανασύνδεση των ηλεκτρονίων με τον αποδέκτη ηλεκτρονίων του ηλεκτρολύτη, συνηθέστερα το I_3^- , πραγματοποιείται σε 1-20 ms υπό συνθήκες 1 ήλιου. Ο χρόνος αυτός αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως χρόνος επανασύνδεσης (electron lifetime). Η επιτυχία του κλασσικού οξειδοαναγωγικού ζεύγους Γ^-/I_3^- έγκειται και στους μεγάλους χρόνους επανασύνδεσης (σχήμα 2.3).

Η μεταφορά του οξειδοαναγωγικού ζεύγους μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων γίνεται με διάχυση. Η διεργασία (4) πραγματοποιείται στο αντίθετο ηλεκτρόδιο, όπου το οξειδωμένο

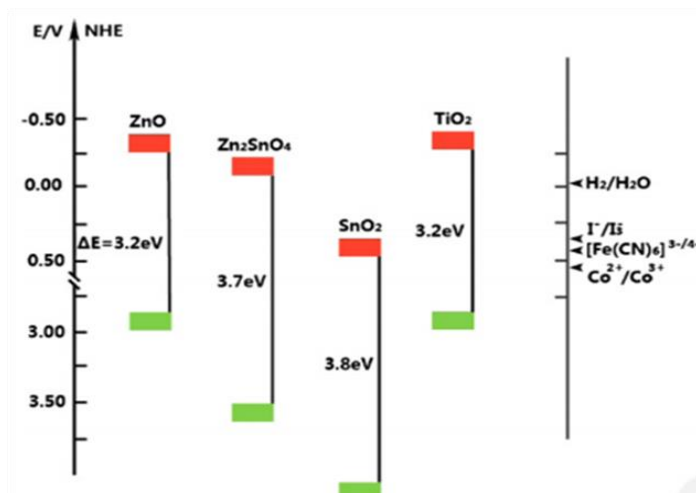
μέρος του οξειδοαναγωγικού ζεύγους ανάγεται στην επιφάνεια του καταλύτη. Η δράση μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια αντίθετο ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτη καθορίζει μια εν σειρά αντίσταση στην κυψελίδα.

2.3 Φωτοηλεκτρόδιο

Η πρώτη κυψελίδα της εργαστηριακής ομάδας του Grätzel αποτελούταν από ένα τραχύ υμένιο διοξειδίου του τιτανίου (με παράγοντα τραχύτητας ίσο με 200) ευαισθητοποιημένο με το σύμπλοκο ρουθηνίου RuL_3 , $L=4,4'$ -δικαρβόξυλο-2,2'-διπυριδίνη, υδατικό ηλεκτρολύτη με οξειδοαναγωγικό ζεύγος το Br_2/Br^- και αντίθετο ηλεκτρόδιο ένα πλέγμα πλατίνας κυλινδρικής μορφής. Στο μέγιστο απορρόφησης της χρωστικής (470 nm), η κβαντική απόδοση μετατροπής των προσπιπτόντων φωτονίων σε ηλεκτρικό ρεύμα έφτασε περίπου το 60 %. Η συνολική απόδοση μετατροπής ισχύος σε φυσικές συνθήκες φωτισμού, ήταν μόλις 1 με 2 % [58].

2.3.1 Χαρακτηριστικά φωτοηλεκτροδίου

Για την κατασκευή του φωτοηλεκτροδίου επιλέγεται ένας ημιαγωγός ευρέως ενεργειακού χάσματος. Προσπίπτον φωτόνιο με ενέργεια $h\nu$, ίση ή μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος E_g του ημιαγωγού, διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας μια οπή στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Η κίνηση των φορτίων μπορεί είτε να μεταφερθεί σε ένα εξωτερικό κύκλωμα για παροχή ηλεκτρικής ενέργειας είτε να χρησιμοποιηθεί για την κατάλυση μιας χημικής αντίδρασης [59].



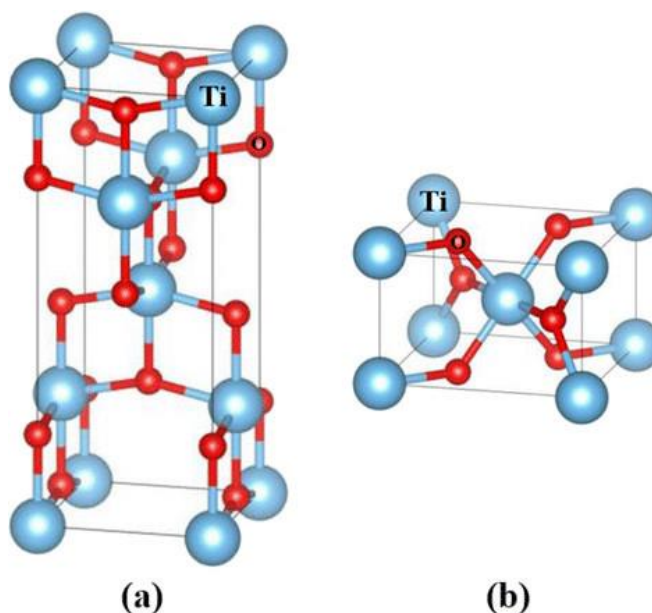
Σχήμα 2.4: Ενεργειακό διάγραμμα ζωνών αγωγιμότητας και σθένους ευρέως χρησιμοποιούμενων ημιαγωγών και τα δυναμικά μερικών οξειδοαναγωγικών ζευγών [60].

Συνήθως προτιμάται η κατηγορία των μεταλλικών οξειδίων, μεταξύ άλλων: το οξείδιο του κασσιτέρου (SnO_2) [61], το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) [62], το πεντοξείδιο του τανταλίου (T_2O_5) [63], το τριοξειδίου του βολφραμίου (WO_3) [64] (σχήμα 2.4). Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι το υλικό που χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή.

2.3.2 Διοξείδιο του τιτανίου

Το τιτάνιο ως στοιχείο ανακαλύφθηκε το 1791 από τον William Gregor, στην Αγγλία, ενώ πολύ αργότερα, το 1970, άρχισε να γίνεται εκτεταμένη έρευνα γύρω από τους ημιαγωγούς των οξειδίων, όπως η τιτανία. Το 1972 οι Fujishima και Honda ανακάλυψαν τη φωτοηλεκτροκαταλυτική διάσπαση του νερού από ηλεκτρόδια κρυσταλλικού διοξειδίου του τιτανίου για την παραγωγή υδρογόνου [41]. Από τότε μεγάλωσε ραγδαία το ενδιαφέρον των επιστημόνων και των μηχανικών για τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες της τιτανίας.

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι ένα χημικά και βιολογικά σταθερό, μη τοξικό οξείδιο, με υψηλό συντελεστή διάθλασης ($n = 2.4 - 2.5$), χαμηλό κόστος και με ευρεία χρήση σε καθημερινά προϊόντα (καλλυντικά, αντηλιακά, οδοντόκρεμες ακόμη και σε τρόφιμα) και σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας. Επιπλέον, είναι ανθεκτικό στη φωτοδιάβρωση και μπορεί να διεγερθεί είτε άμεσα με υπεριώδη ακτινοβολία είτε με ορατή.



Σχήμα 2.5: (α) Δομή του ανατάση και (β) δομή του ρουτηλίου. Οι σφαίρες με μπλε χρώμα και οι σφαίρες με κόκκινο απεικονίζουν τα ιόντα Ti^{4+} και O_2^- , αντίστοιχα.

Στη φύση συναντάται σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις (σχήμα 2.5): το ρουτήλιο (τετραγωνική φάση), τον ανατάση (τετραγωνική φάση) και τον μπρουκίτη (ορθορομβική φάση). Το ρουτήλιο είναι θερμοδυναμικά η πιο σταθερή φάση, σκεδάζει το φως αποτελεσματικά και είναι και χημικά σταθερό. Στις ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες προτιμάται η φάση του ανατάση λόγω του μεγαλύτερου ενεργειακού χάσματος (3.2 έναντι 3.0 eV του ρουτηλίου) και της λιγότερο θετικής -ενεργειακά- στάθμης αγωγιμότητας, E_c , που μπορεί να επιφέρει μεγαλύτερες τιμές τάσης ανοικτού κυκλώματος, V_{oc} .

Συγκριτικά, μελετήθηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες, ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες με βάση το ρουτήλιο και τον ανατάση. Σε ακτινοβολία 1 ήλιου, οι κυψελίδες έδειξαν παρόμοιες τιμές φωτοτάσης (V_{oc}), αν και η ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση είναι αρνητικότερη κατά 0.1 – 0.2 eV, ενώ οι κυψελίδες με βάση τον ανατάση παρουσίασαν 30 % αύξηση του ρεύματος βραχυκύκλωσης. Η διαφορά στο ρεύμα αποδόθηκε στο μεγαλύτερο μέγεθος των νανοσωματιδίων του ρουτηλίου, το μικρότερο ανάπτυγμα επιφάνειας και τη μειωμένη ποσότητα χρωστικής ουσίας που προσροφήθηκε στην επιφάνεια του υμενίου [65].

2.3.3 Μορφολογία του υμενίου

Τα υμένια αποτελούνται από ένα δίκτυο νανοσωματιδίων, που έχουν πυροσυσσωματωθεί πάνω σε αγωγίμο υπόστρωμα, σχηματίζοντας ένα εκτεταμένο τρισδιάστατο δίκτυο με αλληλοσυνδεδεμένους πόρους. Αυτό το μεσοπορώδες στρώμα παρουσιάζει πολύπλοκη μορφολογία, υψηλό παράγοντα τραχύτητας και πολύ μεγάλο ανάπτυγμα επιφάνειας, όντας ιδανικό υπόστρωμα για τη βέλτιστη προσρόφηση των μορίων της χρωστικής [60]. Για παράδειγμα, η ενεργός επιφάνεια ενός υμενίου πάχους 10 μm και με διάμετρο νανοσωματιδίων 20 nm, μεγεθύνεται κατά 1000 φορές (σε σχέση με τη γεωμετρική του επιφάνεια), επιτρέποντας τη συλλογή / εκμετάλλευση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από ένα και μοναδικό στρώμα χρωστικής. Επίσης, η πορώδης δομή μιας τέτοιας επιφάνειας λειτουργεί ως μεμβράνη για τη διάχυση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους και ενισχύει την ικανότητα εγκλωβισμού των φωτεινών ακτινών λόγω πολλαπλών ανακλάσεων του φωτός [66]. Συνεπώς, το εισερχόμενο φως διασχίζει εκατοντάδες συνεχόμενα μονοστρώματα χρωστικής, και η απορρόφηση του φωτός πλησιάζει το 100 %.

Ποιοτικά, η απορροφητικότητα A του ευαισθητοποιημένου υμενίου δίνεται από τον τύπο: $A = \Gamma \times \sigma$, όπου Γ (mol cm^{-2}) είναι η συγκέντρωση των μορίων της χρωστικής στην

επιφάνεια του υμενίου και σ ($\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) η ενεργός διατομή της οπτικής απορρόφησης του μορίου (δηλαδή, ο δεκαδικός συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας, ϵ , πολλαπλασιασμένος επί 1000). Σε ένα λείο υμένιο θα απαιτούνταν πολλά στρώματα χρωστικής προσροφημένα για να απορροφήσουν την κατάλληλη ποσότητα φωτός.

Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό του φωτοηλεκτροδίου για υψηλή φωτοβολταϊκή απόδοση, είναι ο γρήγορος ρυθμός μεταφοράς των ηλεκτρονίων στο υμένιο για εξασφάλιση υψηλής ηλεκτρονιακής συγκέντρωσης. Συνήθως χρησιμοποιείται υμένιο πάχους 10 μm , αποτελούμενο από ένα δίκτυο τυχαία διασκορπισμένων σφαιρικών νανοσωματιδίων τιτανίας [49]. Αυτό το δίκτυο νανοσωματιδίων αποδυναμώνει την κίνηση των ηλεκτρονίων, οδηγώντας σε αργή μεταφορά τους προς το υπόστρωμα συλλογής τους και σε αύξηση της επανασύνδεσης. Αποτέλεσμα αυτού είναι ο περιορισμός της ολικής απόδοσης μετατροπής των κυψελίδων [67].

2.3.4 Δομή ημιαγώγιμων επιστρώσεων

Η επίστρωση του ημιαγώγιμου υλικού γίνεται πάνω σε υποστρώματα, εύκαμπτα ή μη, πάνω στα οποία έχει προηγηθεί απόθεση ενός αγώγιμου διάφανου οξειδίου. Η διαφάνεια και η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι δυο βασικά χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων. Με διαφάνεια άνω του 80%, επιτρέπεται στο μέγιστο η διείσδυση της ηλιακής ακτινοβολίας στην ενεργό επιφάνεια, ενώ η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα διευκολύνει την αποδοτική μεταφορά των ηλεκτρονίων προς το υπόστρωμα [60].

Όσον αφορά στα άκαμπτα υποστρώματα, τα πιο συνηθισμένα είναι το οξείδιο του ινδίου με προσμίξεις κασσιτέρου $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (εμπορική ονομασία ITO) με διαφάνεια στην ορατή περιοχή του φάσματος άνω του 80% και αντίσταση επιφάνειας 18 Ωcm^{-2} , και το οξείδιο του κασσιτέρου με προσμίξεις ιόντων φθορίου $\text{SnO}_2:\text{F}$ (εμπορική ονομασία FTO) με διαφάνεια άνω του 75% και αντίσταση φύλλου 8.5 Ωcm^{-2} . Τα υποστρώματα FTO προτιμώνται λόγω της χαμηλής και θερμοκρασιακά σταθερής αντίστασης φύλλου, του χαμηλότερου κόστους και της χημικής σταθερότητας που παρουσιάζουν σε υψηλές θερμοκρασίες (450 – 500 °C) [68].

Πολυμερή, όπως το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET – polyethylene terephthalate) και το ναφθαλικό πολυαιθυλένιο (PEN – polyethylene naphthalate), είναι τα βασικά εύκαμπτα υποστρώματα πάνω στα οποία γίνεται εναπόθεση οξειδίου του ινδίου με προσμίξεις κασσιτέρου (ITO – indium tin oxide). Το χαμηλό κόστος και η ελαστικότητα είναι τα κυριότερα πλεονεκτήματα τους έναντι των άκαμπτων υποστρωμάτων. Σημαντική εφαρμογή έχουν σε

φορητές συσκευές, όπου το βάρος και η ευελιξία είναι επιθυμητά χαρακτηριστικά. Αντίθετα, η μη σταθερότητα των οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, όταν υπόκεινται σε διαδικασίες ανόπτησης σε θερμοκρασίες άνω των 150 °C (θερμική κατάπτωση), είναι βασικό τους μειονέκτημα [69]. Στην αγώγιμη επιφάνεια του υποστρώματος δημιουργείται επίστρωση από πορώδες υμένιο διοξειδίου του τιτανίου.

Στις ευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες χρησιμοποιείται συνήθως η κάτωθι δομή υμενίων τιτανίας, που φαίνεται να έχει φέρει λύσεις σε ζητήματα, όπως την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας, τη μεταφορά των ηλεκτρονίων, τη μείωση της επανασύνδεσης και τη βελτίωση των ενεργειακών των διεπιφανειών [55].

A. Λεπτό συμπαγές στρώμα διοξειδίου του τιτανίου, με πάχος ~ 50 nm, εναποτίθεται πάνω από στο υπόστρωμα για να εμποδίσει την επαφή του ηλεκτρολύτη με το FTO.

B. Μεσοπορώδες στρώμα διοξειδίου του τιτανίου πάχους ~10 μm και νανοσωματίδια διαμέτρου ~20 nm, εναποτίθεται για να προσφέρει μεγάλο ανάπτυγμα επιφάνειας για την προσρόφηση της χρωστικής και τη γρήγορη μεταφορά των φωτοδιεγερόμενων ηλεκτρονίων στο αγώγιμο υπόστρωμα.

Γ. Επιπλέον στρώμα διοξειδίου του τιτανίου, με πάχος ~3 μm και σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου (200–400 nm) εναποτίθεται για τη σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας.

Δ. Τέλος, ένα υπέρλεπτο στρώμα από διοξείδιο του τιτανίου εναποτίθεται συνήθως με βύθιση των υμενίων σε υδατικό διάλυμα τετραχλωριούχου τιτανίας (TiCl₄). Η χρήση του TiCl₄ καθιερώθηκε από το 1993 [70].

Για την εναπόθεση του διοξειδίου του τιτανίου έχουν αναπτυχθεί ποικίλες τεχνικές, μερικές εκ των οποίων: η τεχνική λύματος-πηκτής (sol - gel), η επίστρωση με περιστροφή (spin - coating), η εμβύθιση (dip - coating), η επίστρωση με λεπίδα (doctor - blade), η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition), ο ψεκασμός με πυρόλυση (spray pyrolysis) και η ηλεκτροχημική ανοδίωση. Κάθε μέθοδος εξυπηρετεί σε διαφορετική αρχιτεκτονική υμενίου, με δημιουργία νανοσωματιδίων ή διαφορετικών μορφών μονοδιάστατων νανοδομών, όπως είναι οι νανοράβδοι, οι νανοσωλήνες, τα νανοφύλλα, ή /και οι 3D δομές. Σε κάθε περίπτωση προσδίδονται τα επιθυμητά χαρακτηριστικά, όπως το πάχος του υμενίου ή το μέγεθος των νανοσωματιδίων.

2.4 Ευαισθητοποιητής

Όπως προαναφέρθηκε, το διοξείδιο του τιτανίου, λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος (3.2 eV), παρουσιάζει μέγιστο απορρόφησης στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Η επέκταση της απορρόφησης προς την ορατή περιοχή, κρίνεται απαραίτητη, και επιτυγχάνεται με τη διαδικασία της ευαισθητοποίησης του υμενίου μέσω κατάλληλης χρωστικής ουσίας. Οι ηλεκτροχημικές, φωτοφυσικές ιδιότητες και οι ενεργειακές καταστάσεις της βασικής και διεγερμένης στάθμης, διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη δυναμική μεταφοράς των ηλεκτρονίων προς το ημιαγώγιμο υπόστρωμα.

Μια χρωστική για να ενσωματωθεί σε μια ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα, πρέπει να παρουσιάζει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά μεταξύ των οποίων:

1. Απορρόφηση σε όλο το εύρος του ορατού φάσματος όπως και στο εγγύς υπέρυθρο. Ιδανικά να εκτείνεται μέχρι τα 920 nm για την παγχρωματική ευαισθητοποίηση του υμενίου. Το όριο προκύπτει από τη θερμοδυναμική, όπου η μέγιστη απόδοση μετατροπής ισχύος για φωτοβολταϊκά πυριτίου, με μονή ένωση p – n και διάκενο ζώνης 1.1 eV, είναι περίπου 33.7%.
2. Η χρωστική πρέπει να παρουσιάζει υψηλό συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας (ϵ), έτσι ώστε να απορροφά τη μέγιστη δυνατή ποσότητα ηλιακής ενέργειας με μονομοριακή κάλυψη του ημιαγωγού [71]. Κατά αυτόν τον τρόπο, το υπόστρωμα μπορεί να έχει μικρότερο πάχος, το οποίο με τη σειρά του μειώνει τις απώλειες από την επανασύνδεση των φορέων. Στα μεγάλα μήκη κύματος, η απορρόφηση μειώνεται σημαντικά και ένα σημαντικό ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας ‘χάνεται’. Η απορρόφηση μιας χρωστικής περιγράφεται από τον νόμο Beer – Lambert:

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon C d} \text{ ή } \log(I/I_0) = -\epsilon C d \quad (2.1),$$

όπου I_0 η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (W m^{-2}), ϵ ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), C η συγκέντρωση της χρωστικής (M) και d το πάχος του υποστρώματος (cm).

3. Η χρωστική ουσία πρέπει να φέρει φορείς πρόσδεσης για να εξασφαλιστεί σταθερό «δέσιμο» με το ημιαγώγιμο υπόστρωμα. Τυπικά, για φορείς πρόσδεσης

χρησιμοποιούνται καρβοξυλικές ή φωσφονικές ομάδες, που εξασφαλίζουν το αυθόρμητο δέσιμο και ταυτόχρονα τη δημιουργία μονομοριακού στρώματος κατά τη βύθιση του υμενίου στο διάλυμα της χρωστικής.

4. Για να είναι εφικτή και ταχύτερη η αναγέννηση της χρωστικής, η οξειδωμένη της μορφή πρέπει να έχει θετικότερο δυναμικό αναγωγής από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη.
5. Τα ενεργειακά τροχιακά της χρωστικής, δηλαδή τα επίπεδα των υψηλότερων κατειλημμένων μοριακών τροχιακών (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbitals) και των χαμηλότερων μη κατειλημμένων μοριακών τροχιακών (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbitals) πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένα για την εύρυθμη αναγέννησή της. Το επίπεδο LUMO πρέπει να είναι αρνητικότερο από την ενέργεια της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού (E_c), ενώ η HOMO κατάσταση να είναι θετικότερη από το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη. Η διαφορά των ενεργειών $\Delta E = E_c - E_{HOMO}$, περιγράφει την ενθαλπιακή κινητήρια δύναμη (driving force) για την αντίδραση της επανασύνδεσης. Η ΔE αυξάνεται για την αναγωγή της οξειδωμένης μορφής της χρωστικής από ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας, ενώ η ταχύτητα ηλεκτρονιακής μεταφοράς μειώνεται τόσο που δεν δύναται να ανταγωνιστεί την αναγέννηση της χρωστικής από τον ηλεκτρολύτη.
6. Τέλος, η χημική σταθερότητα της χρωστικής αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό για τη μακροπρόθεσμη λειτουργία μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας. Οι 10^8 κύκλοι αναγέννησης (οξείδωσης και αναγωγής) μιας χρωστικής, ισοδυναμούν με περίπου 20 χρόνια έκθεσης της διάταξης σε ηλιακή ακτινοβολία χωρίς μεταβολή των χημικών ιδιοτήτων της χρωστικής [72], [73]. Ιδανικά, η ηλεκτρονιακή έγχυση και η αναγέννηση της χρωστικής είναι απολύτως αντιστρεπτές αντιδράσεις. Ο ρυθμός αποσύνθεσης (k) της χρωστικής δίνεται από την εξίσωση:

$$k = -\ln\left(\frac{C_{dye,lifetime}}{C_{dye,0}}\right) \times lifetime,$$

όπου k ο ρυθμός αποσύνθεσης από τη βασική κατάσταση (s^{-1}), $C_{dye,0}$ η αρχική συγκέντρωση της χρωστικής (M), $C_{dye,lifetime}$ η συγκέντρωση της χρωστικής μετά

από κάποιο χρόνο 't' (M), *lifetime* είναι ο χρόνος ζωής του κελιού (για παράδειγμα τα 20 έτη αντιστοιχούν σε 6.3×10^8 s) [74]. Υπό ακτινοβόληση, η αποσύνθεση λαμβάνει χώρα από τη διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής ή από την οξειδωμένη της μορφή. Εξαιτίας της πολύ γρήγορης έγχυσης του ηλεκτρονίου, θεωρείται ότι η αποσύνθεση λόγω της ακτινοβολίας συμβαίνει στην οξειδωμένη της κατάσταση. Η μη αντιστρεπτή αποσύνθεση της οξειδωμένης μορφής της χρωστικής ανταγωνίζεται την αναγέννηση από τον ηλεκτρολύτη.

Η φωτοβολταϊκή απόκριση μιας ηλιακής κυψελίδας εξαρτάται σημαντικά και από τη μοριακή δομή του ευαισθητοποιητή. Αναλόγως τη δομή λοιπόν, διακρίνονται δυο βασικές κατηγορίες: οι ανόργανοι και οι οργανικοί ευαισθητοποιητές. Στους ανόργανους συμπεριλαμβάνονται τα σύμπλοκα μετάλλου, μόρια φθαλοκυανινών, πορφυρινών, κουμαρινών και οι ανόργανες κβαντικές τελείες. Στους οργανικούς ευαισθητοποιητές συμπεριλαμβάνονται φυσικές και συνθετικές οργανικές χρωστικές.

2.4.1 Μέταλλο – οργανικές χρωστικές με βάση το σύμπλοκο δισθενούς ρουθηνίου

Οι πιο αποδοτικές και ευρέως χρησιμοποιούμενες χρωστικές για ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες βασίζονται σε μεικτά πολυπυριδινικά σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης, όπως του δισθενούς ρουθηνίου.

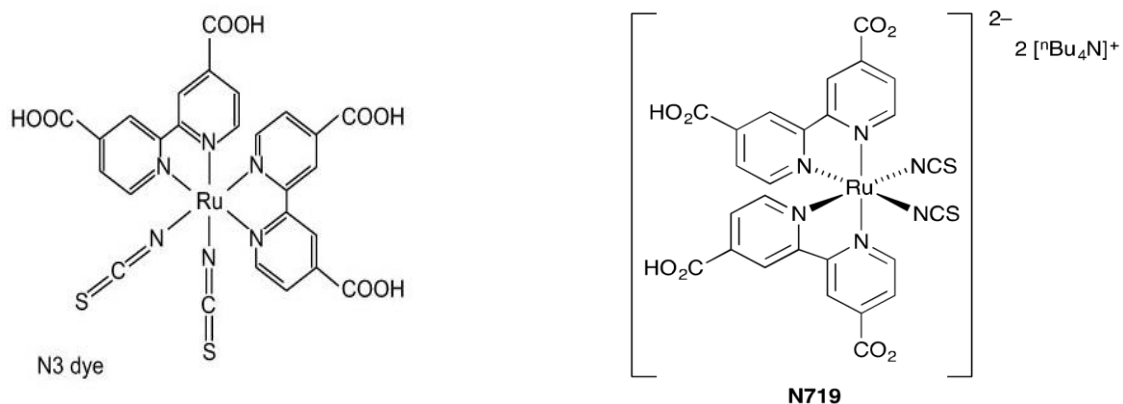
Τα σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης αποτελούνται από τις περιφερειακές ομάδες (ancillary ligands), που δεν προσδέονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού αλλά συντονίζουν τις συνολικές ιδιότητες των συμπλόκων, και τις ομάδες πρόσδεσης (anchoring ligands) οι οποίες είναι υπεύθυνες για την προσρόφιση του μορίου στο ημιαγωγίμο υπόστρωμα [75]. Στα πλεονεκτήματά τους είναι η υψηλή χημική σταθερότητα, η εξαιρετική απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική λόγω της ευρείας απορρόφησης που παρουσιάζουν από το υπεριώδες μέχρι και το εγγύς υπέρυθρο ($\Delta\lambda = 350$ nm) και τα κατάλληλα ενεργειακά επίπεδα ως προς το ημιαγωγίμο υπόστρωμα της τιτανίας και το οξειδοαναγωγικό ζεύγος ιωδίου/τριϊωδίου.

Η βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των χρωστικών πραγματοποιείται με συστηματικές παραμετροποιήσεις στις παραπάνω ομάδες ή / και στο μέταλλο μετάπτωσης. Έχουν συντεθεί χρωστικές με βάση τα μέταλλα: Ru [70], [76], [77], Os [78], [79], Pt [80], [81],

Cu [82], και Fe [83], [84]. Η αντικατάσταση του ρουθηνίου (Ru) με το χημικό στοιχείο όσμιο (Os) έχει αποδειχθεί επιτυχής σε κυψελίδες με ημιαγωγίμο υπόστρωμα TiO_2 [74], [85] κυρίως λόγω της επέκτασης της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Σχετικά με τους περιφερειακούς υποκαταστάτες μελετήθηκαν μονοδοντικοί βοηθητικοί ανιοντικοί, όπως η CN-ομάδα ή η θειοκυανομάδα (SCN-) που μετατοπίζουν την απορρόφηση προς την ερυθρή περιοχή του φάσματος [56]. Επίσης, η θειοκυανομάδα σταθεροποιεί την οπή που παράγεται στο μέταλλο, μετά την έγχυση του ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού [51]. Σχετικά με τις ομάδες πρόσδεσης, οι βέλτιστες είναι οι καρβοξυλικές (-COOH) και οι φωσφονικές ομάδες (P(O)(OH)₂) [66] που σχηματίζουν εστερικούς δεσμούς ανάμεσα στη χαρακτηριστική ομάδα πρόσδεσης και σε ένα επιφανειακό υδροξύλιο του διοξειδίου του τιτανίου. Παρόλα αυτά οι καρβοξυλικές ομάδες παρουσιάζουν αστάθεια σε υδατικά συστήματα στα οποία ‘ταιριάζουν’ οι φωσφονικές [86], [87]. Επιπλέον έχουν μελετηθεί υδροξαμικές [88], κατεχολικές [89] και ακετυλονικές ομάδες [90].

Σύμπλοκα ρουθηνίου με υψηλή απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική αλλά και σταθερότητα, έχουν τη γενική δομή $\text{ML}_2(\text{X})_2$, όπου το M αντιστοιχεί στο μέταλλο του ρουθηνίου (Ru), το L στο 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid και το X σε υποκαταστάτες όπως: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- ή το H_2O . Το πρώτο επιτυχημένο σύμπλοκο ήταν το cis-RuL₂(NCS)₂, εμπορικά γνωστό ως N3 (σχήμα 2.6), που συντέθηκε το 1993. Η χρωστική N3 ήταν το παράδειγμα πάνω στο οποίο βασίστηκαν πολλά εργαστήρια για τη σύνθεση νέων χρωστικών [70]. Η πλήρως πρωτονιωμένη N3 παρουσιάζει μέγιστα απορρόφησης στα 380 και 518 nm, με συντελεστές απορρόφησης 1.33 και $1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Το σύμπλοκο εκπέμπει στα 750 nm με χρόνο ημιζωής 60 ns [56]. Η οπτική μετάβαση είναι MLCT τύπου (μετάβαση δηλαδή από το μέταλλο προς τους περιφερειακούς υποκαταστάτες) και τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται σε femto με pico seconds στη ζώνη αγωγιμότητας της τιτανίας [91]. Η N3 συνδυάστηκε επιτυχώς με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος ιώδιο/τριϊώδιο διαλυμένο σε έναν οργανικό διαλύτη ή ιοντικό υγρό και η απόδοση των ηλιακών κυψελίδων έφτασε το 10%. Μοναδικό μειονέκτημα της χρωστικής είναι η αναντιστοιχία μεταξύ του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του ζεύγους (περίπου 0.15V vs SCE) και της βασικής κατάστασης της N3 (περίπου 0.85V versus SCE για την πρωτονιωμένη κατάσταση της χρωστικής). Αποτέλεσμα αυτού είναι η κατανάλωση περίπου 0.7 eV για την αναγέννηση της χρωστικής, αποτελώντας την ισχυρότερη απώλεια για τη λειτουργία της κυψελίδας. Τυπική τιμή απαιτούμενης ενέργειας για

την αναγέννηση της χρωστικής σε αρκετά γρήγορο ρυθμό και για να αναχαιτίσει την επανασύνδεση με το ηλεκτρόνιο, που βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού με την οξειδωμένη χρωστική είναι τα 0.2 – 0.3 eV. Ένας τρόπος αντιμετώπισης αυτού του θέματος είναι η αντικατάσταση του οξειδοαναγωγικού μέσου, κάτι που θα συζητηθεί στη συνέχεια. Εξέλιξη της N3 αποτελεί η χρωστική με την εμπορική ονομασία N719 (αποπρωτονιωμένο σύμπλοκο N3 από κατιόντα τετραβούτυλο-αμμωνίου, σχήμα 2.6). Ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες με την N719 παρουσίασαν αποδόσεις ίσες με 11.18% [92]. Η N719 παρουσιάζει κβαντική απόδοση πάνω από 80% στο μέγιστο απορρόφησης στα 535 nm ($\epsilon = 13,600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Επίσης, συγκριτικά με την N3, η κβαντική της απόδοση ξεπερνά το 50% πάνω από τα 700nm .



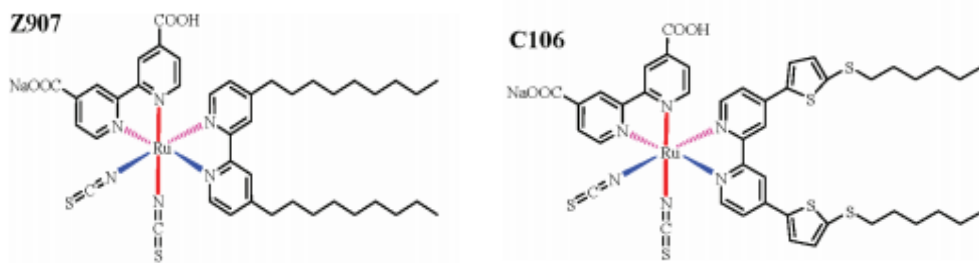
Σχήμα 2.6: Συντακτικοί τύποι των ευαισθητοποιητών N3 και N719.

Το 2001, επιτυγχάνεται απόδοση μετατροπής ισχύος 10.4% (σε συνθήκες 1 ήλιου, AM 1.5G) σε φωτοβολταϊκά κελιά ευαισθητοποιημένα με τη χρωστική tri(cyanato)-2,2',2''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylate)Ru(II) με εμπορική ονομασία N749 ή 'black dye' με υποκαταστάτη μια καρβοξυλιωμένη τριπυριδίνη. Η N749 καλύπτει τις περισσότερες απαιτήσεις για μια αποδοτική χρωστική καθώς παρουσιάζει εξαιρετική φωτοαπόκριση στο εγγύς υπέρυθρο (μέχρι τα 920 nm), και συνεπώς υψηλότερες τιμές φωτορεύματος, ενώ έχει χαμηλό μοριακό συντελεστή απορρόφησης ($\epsilon = 7,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στο $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$) [51]. Η N749 όμως δεν χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό λόγω της συσσωμάτωσης των μορίων της στο υμένιο της τιτανίας και της μη θερμικής σταθερότητας που παρουσιάζει συγκριτικά με τη χρωστική N3 [66].

Η ανάγκη βελτιστοποίησης της σταθερότητας των κυψελίδων με σκοπό τη βιομηχανοποίησή τους, οδήγησε στη σύνθεση της χρωστικής με την εμπορική ονομασία Z907

($\epsilon = 12,200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 521 nm), το 2003. Η αρχική απόδοση των κυψελίδων ξεπέρασε μόλις το 6% ενώ παρουσίασαν σημαντική σταθερότητα στους 55 °C (1000 ώρες) υπό ακτινοβολία (100 mW cm^{-2}) και έπειτα από θερμική καταπόνηση στους 80°C [93]. Η δομή της Z907 είναι διαφορετικής φιλοσοφίας από τις προαναφερθείσες καθώς έχει υδρόφοβες αλκυλομάδες σε έναν από τον υποκαταστάτες διπυριδίνης και κατά αυτόν τον τρόπο «κρατά» σε απόσταση μόρια νερού από τους δεσμούς ανάμεσα στη χρωστική και το υμένιο της τιτανίας.

Οι χαμηλές τιμές του συντελεστή απορρόφησης (ϵ) των χρωστικών που συζητήθηκαν μέχρι τώρα, οδήγησαν στην κατασκευή ‘παχύτερων’ υμενίων για την απορρόφηση περισσότερων φωτονίων αλλά και την παρασκευή ετεροληπτικών ενώσεων ρουθηνίου (heteroleptic). Στις ετεροληπτικές ενώσεις ένας περιφερειακός υποκαταστάτης περιλαμβάνει θειοφαίνια για βελτίωση των οπτικών ιδιοτήτων της χρωστικής και αλκυλομάδες για την προστασία της τιτανίας από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη. Βασικότερες εξ’ αυτών είναι η C101 ($17,500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 547 nm) [94] και η C106 ($18,700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 550 nm) [95], [96]. Ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με τις παραπάνω χρωστικές παρουσίασαν, όχι μόνο αποδόσεις άνω του 11%, αλλά και εξαιρετική διατήρηση της απόδοσής τους κατά 95% έπειτα από ακτινοβολία στους 60°C για 1000 ώρες [94]. Στην ίδια κατηγορία συμπεριλαμβάνονται και οι C103 και C107 ετεροληπτικές ενώσεις με αντίστοιχους συντελεστές απορρόφησης, $\epsilon=20,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 550 nm και $27,400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 559 nm. Οι αποδόσεις μετατροπής ισχύος των κυψελίδων ευαισθητοποιημένων με τις δυο χρωστικές ήταν περίπου 11 % [97].



Σχήμα 2.7: Δομές των ευαισθητοποιητών Z907 και C106.

Επιπλέον, για την ενίσχυση της σταθερότητας των χρωστικών, ακολούθησαν συνθέσεις εναλλακτικών πολυδοντικών περιφερειακών υποκαταστατών, πέρα από την ευρέως χρησιμοποιούμενη θειοκυανομάδα. Η θειοκυανομάδα μειονεκτεί λόγω της εύκολης ανταλλαγής της με τον διαλύτη, το οξειδοαναγωγικό ζεύγος ή και τα πρόσθετα που

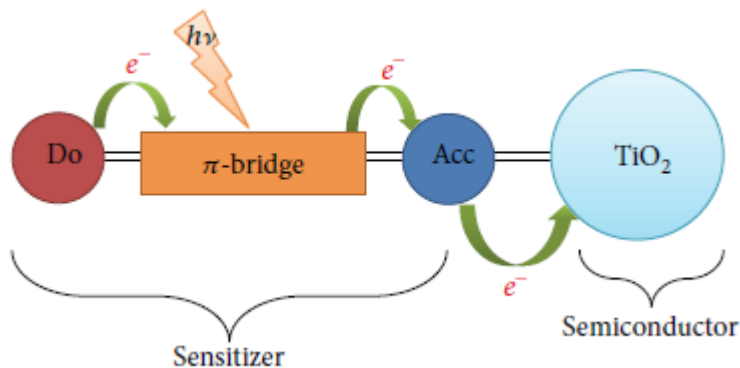
εμπεριέχονται στον ηλεκτρολύτη, σε συνθήκες ακτινοβολήσης. Χρωστικές ρουθηνίου που δεν περιέχουν θειοκυανομάδα στη δομή τους, παρουσιάζουν αξιόλογη απόδοση της τάξης του 10% [98].

Βέβαια, η στασιμότητα που παρουσιάστηκε τα τελευταία χρόνια, στην απόδοση μετατροπής ισχύος των κυψελίδων, οι σχετικά χαμηλές τιμές του μοριακού συντελεστή απορρόφησης ($10,000 - 20,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) των συμπλόκων ρουθηνίου αλλά και το κόστος τους, οδήγησαν στη σύνθεση νέων τύπων αμέταλλων ή/και οργανικών ευαισθητοποιητών [99], [100], όπως οι κουμαρίνες [101], οι σκουαραίνες [102], οι ινδολίνες [103], [104], [105], [106], [107], οι πορφυρίνες [108] και οι φθαλοκυανίνες [109].

2.4.2 Οργανικές χρωστικές

Οι οργανικές χρωστικές τα τελευταία χρόνια αποτελούν σημαντική εναλλακτική λύση έναντι των μέταλλο-οργανικών χρωστικών ρουθηνίου. Οι υψηλοί συντελεστές απορρόφησης ($50,000 - 200,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), το χαμηλό κόστος λόγω της μη χρήσης μετάλλου και η ευελιξία στο σχεδιασμό των φωτοφυσικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων τους είναι τα βασικότερα πλεονεκτήματά τους. Η μη σταθερότητα που παρουσιάζουν σε υψηλές θερμοκρασίες αποτελεί το σημαντικότερο μειονέκτημα των οργανικών ενώσεων.

Η πλειοψηφία των οργανικών χρωστικών είναι της μορφής D-π-A. Αποτελούνται από τρία τμήματα: μια ομάδα δότη ηλεκτρονίων D (Donor), η οποία συνδέεται με μια ομάδα δέκτη A (Acceptor) μέσω μιας γέφυρας, που περιλαμβάνει ένα εκτεταμένο π-συζυγιακό σύστημα (σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: Σχηματική απεικόνιση της D-π-A μορφής των οργανικών χρωστικών [110].

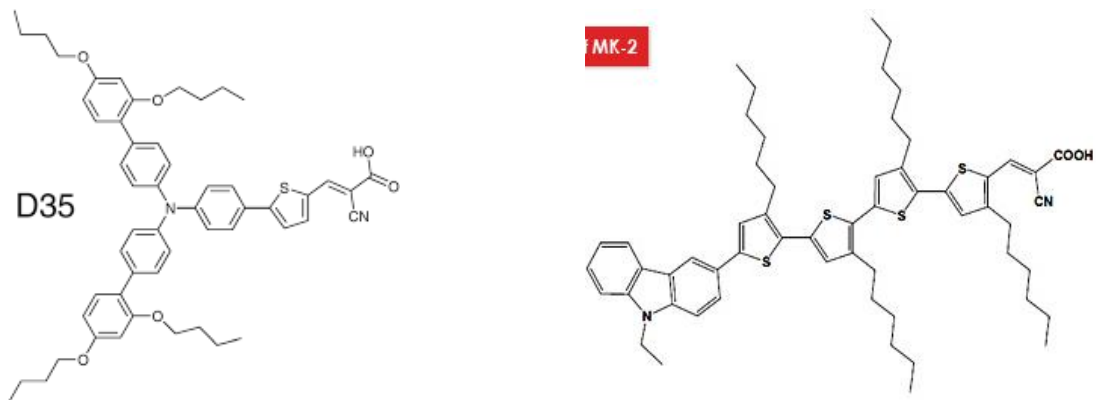
Η απορρόφηση των φωτονίων από μια χρωστική τύπου D-π-A αποδίδεται σε ενδομοριακή μεταφορά φορτίου, με αποτέλεσμα την επιτυχή μεταφορά ηλεκτρονίων της διεγερμένης χρωστικής μέσω της ομάδας του δέκτη ηλεκτρονίων (συνήθως χρησιμοποιείται καρβοξυλική ομάδα) προς τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Η μεταφορά του φορτίου μεταξύ των απομακρυσμένων ομάδων D και A κατά τη διέγερση της χρωστικής μπορεί να διευκολύνει την ταχεία έγχυση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Συνεπώς, αναμένεται αποτελεσματικός διαχωρισμός του κατιοντικού φορτίου στην επιφάνεια του TiO_2 με παράλληλο περιορισμό της επανασύνδεσης μεταξύ των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και της οξειδωμένης χρωστικής. Ο έλεγχος των ενεργειακών επιπέδων HOMO και LUMO μπορεί να ενισχύσει τον διαχωρισμό του φορτίου.

Στην περίπτωση των οργανικών χρωστικών λόγω των εξαιρετικών οπτικών ιδιοτήτων, είναι εφικτή η χρήση λεπτότερου πάχους τιτανίας (4–10 μm) για παραγωγή μέγιστου φωτορεύματος και κβαντικής απόδοσης. Αποτέλεσμα αυτού είναι η προτίμησή τους σε ηλιακές κυψελίδες στερεού τύπου, όπου το ιδανικό πάχος υμενίου κυμαίνεται στα 2–3 μm [111].

Η συμβατότητα των οργανικών χρωστικών και με άλλα οξειδοαναγωγικά ζεύγη εκτός του ιωδίου/τριϊωδίου, οδήγησε σε υψηλότερης απόδοσης ηλιακές κυψελίδες. Το 2010 οι Sun και Hagfeldt [112] τροποποιώντας την τριφαινυλαμίνη (TPA) του δότη (D) με έναν λιγότερο δοτικό, συνέθεσαν τη χρωστική με την εμπορική ονομασία D35 ($\epsilon = 31,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 500 nm), όπου σε συνδυασμό με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του κοβαλτίου, κατάφεραν απόδοση 6.7%. Η χρωστική D35 (σχήμα 2.9) εκμεταλλεύεται την ηλιακή ακτινοβολία μέχρι τα 620 nm, περιορίζοντας σε σημαντικό βαθμό τα φωτορεύματα των κυψελίδων. Με την αλλαγή της ομάδας γέφυρας (cyclopentadithiophene, CPDT), επετεύχθη σημαντική επέκταση του φάσματος απορρόφησης προς το υπέρυθρο. Με τη νέα χρωστική με την εμπορική ονομασία Y123 ($\epsilon = 48,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 530 nm) η απόδοση έφτασε το 10% [113].

Στην κατηγορία των οργανικών αμέταλλων ενώσεων ανήκουν και οι χρωστικές καρβαζόλης. Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν μοναδικές οπτικές, ηλεκτρικές και χημικές ιδιότητες, ενώ είναι μη-επίπεδες με αποτέλεσμα να βελτιώνουν την μεταφορά των οπών και να αποτρέπουν τη συσσωμάτωση της χρωστικής πάνω στο υμένιο. Η χρωστική MK-2 (σχήμα 2.9) που περιέχει αλκυλομάδες στη δομή της παρουσιάζει μέγιστο στα 480 ($\epsilon = 38400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με την παραπάνω ένωση παρουσιάζουν βελτίωση στην

απόδοση και στην τιμή της φωτοτάσης, λόγω της αύξησης του χρόνου που απαιτείται για την επανασύνδεση του ηλεκτρονίου με την οξειδωμένη χρωστική [114]. Επιπλέον, διατάξεις ευαισθητοποιημένες με τη MK-2 χρωστική έχουν μελετηθεί σε συνδυασμό με διάφορα οξειδοαναγωγικά ζεύγη, με υγρό ή και ηλεκτρολύτη γέλης [115] ή με ιοντικά υγρά [116] και παρουσιάζουν σημαντική σταθερότητα.



Σχήμα 2.9: Δομές των ευαισθητοποιητών D35 και MK-2.

2.4.3 Φυσικές χρωστικές

Ποικιλία φυσικών χρωστικών, όπως η χλωροφύλλη [117], [118], [119], η ανθοκυανίνη [120], [121], η τανίνη [122] και η καροτίνη [123] έχουν ενσωματωθεί επιτυχώς σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες. Οι φυσικές χρωστικές είναι μη τοξικές, φιλικές προς το περιβάλλον και πλήρως βιοδιασπώμενες. Όμως, η αδύναμη αλληλεπίδρασή τους με το ημιαγωγίμο υπόστρωμα οδηγεί τελικά σε αρκετά χαμηλές αποδόσεις [124]. Η πρώτη απόπειρα ευαισθητοποίησης υμενίου της τιτανίας με φυσική χρωστική ήταν με παράγωγα χλωροφύλλης από το εργαστήριο του Grätzel [117].

2.4.4 Κβαντικές τελείες

Μια άλλη πολλά υποσχόμενη κατηγορία ευαισθητοποιητών για εφαρμογή σε ηλιακές κυψελίδες είναι οι ανόργανοι ημιαγωγιμοί νανοκρύσταλλοι, κατασκευασμένοι από ανόργανα υλικά μεγέθους μερικών νανομέτρων, οι οποίοι ονομάζονται κβαντικές τελείες (QDs). Οι κβαντικές τελείες είναι μικροσκοπικά κρυσταλλικά σωματίδια, μεγέθους 1 και 100 nm, που παρουσιάζουν οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες εξαρτώνται από το μέγεθός τους. Αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά τους είναι η ευελιξία στον καθορισμό του ενεργειακού χάσματος, η δυνατότητα παραγωγής πολλαπλών εξιτονίων, η φωτοσταθερότητα και ο υψηλός συντελεστής απορρόφησης που διαθέτουν αλλά και το χαμηλό τους κόστος [125].

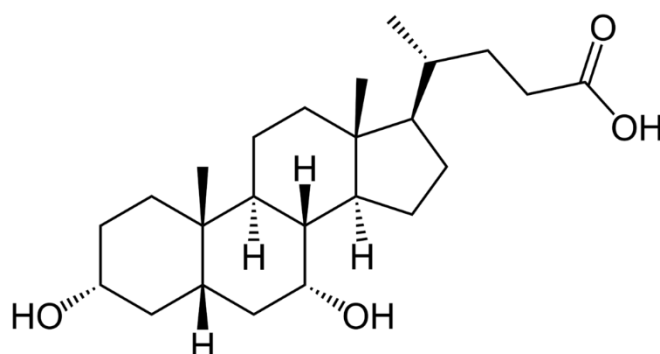
Τα κυρίαρχα υλικά για την ευαισθητοποίηση του υμενίου της τιτανίας είναι τα χαλκογενίδια του καδμίου (CdS, CdSe και CdTe με αντίστοιχα ενεργειακά χάσματα 2.25 eV, 1.73 eV και 1.49 eV) ή τα χαλκογενίδια του μολύβδου (PbS ή PbSe) ή/και συνδυασμοί αυτών [126]. Οι τιμές των αποδόσεων περιορίζονται κυρίως από τη γρήγορη επανασύνδεση των ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια TiO₂/QD/ηλεκτρολύτης.

2.4.5 Χρήση του συνροφητή στο διάλυμα της χρωστικής

Ο πιο επιτυχημένος τρόπος αντιμετώπισης των δράσεων της επανασύνδεσης και της συσσωμάτωσης της χρωστικής στο ημιαγωγίμο υπόστρωμα, είναι μέχρι και σήμερα οι συνροφητές. Οι συνροφητές είναι ενώσεις που απορροφώνται από το υμένιο της τιτανίας ταυτόχρονα και ανταγωνιστικά ως προς τη χρωστική ουσία, καταλαμβάνοντας κενές θέσεις στην επιφάνεια του ημιαγωγού [127]. Συνήθως είναι οργανικά μόρια που περιέχουν μια καρβοξυλική ή φωσφονική ομάδα στο ένα άκρο και αλκυλομάδες στο άλλο. Η χημειορόφηση στη μεσοπορώδη επιφάνεια της τιτανίας επιτυγχάνεται μέσω της καρβοξυλικής ή φωσφονικής ομάδας ταυτόχρονα με τη χημειορόφηση των μορίων της χρωστικής, δίνοντας μια πιο συμπαγή μονομοριακή στοιβάδα, σε σχέση με αυτή που δημιουργεί η χρωστική από μόνη της, μπλοκάροντας ουσιαστικά τις κενές θέσεις στην επιφάνεια του υμενίου της τιτανίας. Η αλκυλομάδα, αποτελεί το υδρόφοβο άκρο του συνροφητή, που προστατεύει το ημιαγωγίμο στρώμα της τιτανίας από τον ηλεκτρολύτη, αποτρέποντας τόσο την επανασύνδεση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού στον ηλεκτρολύτη [128], [117], όσο και την προσέγγιση των μορίων του νερού. Κατά αυτόν τον τρόπο βελτιώνεται η μακροπρόθεσμη σταθερότητα της συσκευής. Επιπλέον, οι συνροφητές αποτρέπουν τη συσσωμάτωση των μορίων της χρωστικής, προωθώντας ένα περισσότερο ευνοϊκό «πακετάρισμα» του υμενίου της τιτανίας [129], [130].

Τα δεοξυχολικά οξέα είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι συνροφητές. Η αρχή έγινε το 1993, όταν οι Kay και Grätzel δημοσίευσαν παράγωγα του χολικού οξέος ως συνροφητές σε ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με χλωροφύλλη και φυσικές πορφυρίνες. Η απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική βελτιώθηκε με την αύξηση της τάσης και του φωτορεύματος των κυψελίδων [117]. Παράδειγμα αυτής της οικογένειας των συνροφητών αποτελεί το χηνοδεοξυχολικό οξύ (με κωδική ονομασία CDCA,

Chenodeoxycholic acid, σχήμα 2.10), που έχει χρησιμοποιηθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες με ποικίλους ευαισθητοποιητές [131].



Σχήμα 2.10: Η δομή του συνροφητή χηνοδεοξυχολικό οξύ ($C_{24}H_{40}O_4$).

2.5 Ηλεκτρολύτης

Ο ηλεκτρολύτης μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας περιέχει το οξειδοαναγωγικό ζεύγος διαλυμένο σε έναν διαλύτη με ή χωρίς την προσθήκη διαφόρων ουσιών (πρόσθετα), που βελτιώνουν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ηλιακών κυψελίδων. Ο ηλεκτρολύτης «γεμίζει» τους πόρους του υμενίου, οπότε είναι σε άμεση επαφή με τα νανοσωματίδια της τιτανίας όπως επίσης και με το καταλυτικό υλικό του αντίθετου ηλεκτροδίου. Μείζων ρόλος του ηλεκτρολύτη σε μια ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα είναι η αναγέννηση της χρωστικής μετά την έγχυση ενός ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Η βέλτιστη λειτουργία και σταθερότητα μιας ηλιακής κυψελίδας βασίζεται στις ιδιότητες του ηλεκτρολύτη, ο οποίος ιδανικά περιγράφεται από τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- να μην παρουσιάζει υψηλή απορρόφηση στο ορατό για να μην παρεμποδίζει την απορρόφηση των φωτονίων από τη χρωστική ουσία.
- να παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα διάχυσης φορτίων ώστε να μεταφέρει υψηλή ποσότητα ηλεκτρικών ρευμάτων. Η ικανότητα αυτή σχετίζεται άμεσα με το ιξώδες του διαλύτη που χρησιμοποιείται για τη μεταφορά των ιόντων, η οποία πρέπει να είναι ταχεία. Η αγωγιμότητα του πρέπει να είναι της τάξης $\sim 10 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$.
- να υφίσταται σε ιδανική συγκέντρωση ώστε να αναγεννά με υψηλή ταχύτητα την οξειδωμένη μορφή της χρωστικής μετά την ηλεκτρονιακή έγχυση.

- το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ζεύγους που περιέχεται σε αυτόν, να έχει όσο το δυνατόν αρνητικότερη τιμή από τη HOMO της οξειδωμένης χρωστικής, για την εύκολη αναγωγή της.
- το ηλεκτροχημικό δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους που περιέχεται σε αυτόν, να έχει όσο το δυνατόν πιο θετική τιμή συγκριτικά με την ενέργεια Fermi του ημιαγωγού, για την παραγωγή μέγιστης φωτοτάσης, και τέλος
- να μην προκαλεί εκρόφηση ή / και αποσύνθεση της χρωστικής του υμενίου ή / και καταστροφή του καταλύτη του αντίθετου ηλεκτροδίου.

2.5.1 Ο ρόλος του διαλύτη

Οι ηλεκτρολύτες κατηγοριοποιούνται σε τρεις τύπους: τον υγρό, τον στερεό και τον ημιστερεό. Οι υγροί ηλεκτρολύτες χωρίζονται με τη σειρά τους, ανάλογα με τον διαλύτη που περιέχουν, σε εκείνους με οργανικό διαλύτη και σε αυτούς που βασίζονται στα ιοντικά υγρά. Τα φυσικά χαρακτηριστικά (διηλεκτρική σταθερά, ιξώδες, σημείο ζέσεως και τήξεως) των διαλυτών επηρεάζουν την απόδοση των ηλιακών κυψελίδων [132].

Το 1991, διαλύτης από μίξη αιθυλικού αιθυλενίου (EC) και ακετονιτριλίου (ACN) χρησιμοποιήθηκε στις πρώτες ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες [49]. Μέχρι σήμερα έχουν ενσωματωθεί διάφοροι οργανικοί διαλύτες, όπως αλκοόλες, αιθυλικό προπυλένιο, γ-βουτυρολακτόνη, N, N – διμεθυλοφορμαμίδιο, το νερό [133], [134], [135] και διάφοροι τύποι νιτριλίων (ακετονιτρίλιο, προπιονιτρίλιο, βαλερονιτρίλιο, κα.) [136], [137]. Το ACN χρησιμοποιείται ευρέως λόγω των εξαιρετικών αποδόσεων των διατάξεων στις οποίες χρησιμοποιείται, παρουσιάζει χαμηλό ιξώδες (0.34 cp, 25 °C), και καλή διαλυτότητα των πρόσθετων και του οξειδοαναγωγικού ζεύγους σε αυτό. Όμως, η ενσωμάτωση των οργανικών διαλυτών εγείρει ζητήματα σταθερότητας των διατάξεων, όταν λειτουργούν κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες. Λιγότερο πτητικοί οργανικοί διαλύτες, όπως το μεθόξυ –προπιονιτρίλιο, (MPN) έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί με σκοπό τη βελτίωση της σταθερότητας των ηλιακών κυψελίδων. Η υψηλότερη φωτοβολταϊκή απόδοση ηλιακών κυψελίδων με βάση το MPN είναι 9.6% [138], ελαφρώς χαμηλότερη των αντίστοιχων κυψελίδων με βάση το ACN, λόγω του σχετικά υψηλού ιξώδους του MPN. Άλλα νιτρίλια με υψηλό σημείο ζέσεως είναι το βουτυρονιτρίλιο (BN) και το βαλερονιτρίλιο (VAL). Ηλιακές κυψελίδες με το BN επιδεικνύουν υψηλές αποδόσεις και σημαντική σταθερότητα [139]. Βέβαια, σε υψηλές

θερμοκρασίες οι παραπάνω οργανικοί διαλύτες παρουσιάζουν υψηλή τάση ατμών, και ιδίως όταν βρίσκονται σε ένα τόσο περιορισμένο χώρο όσο ένα φωτοβολταϊκό κελί (για εργαστηριακή κυψελίδα η επιφάνεια είναι συνήθως μέχρι 1 cm^2). Με βάση τα παραπάνω, το σφράγισμα των ηλιακών κυψελίδων, που θα συζητηθεί στη συνέχεια, αποτελεί σημαντικό βήμα για τη βιομηχανοποίησή τους.

Ως διαλύτες σε ηλεκτρολύτες ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων χρησιμοποιούνται και τα ιοντικά υγρά, που αποτελούν τμήματα ιοντικών αλάτων που υπάρχουν σε υγρή κατάσταση σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών όπως και σε θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου. Τα οργανικά αυτά άλατα αποτελούνται γενικά από ένα οργανικό κατιόν και ένα οργανικό ή ανόργανο ανιόν. Η παρουσία ενός ογκώδους και δομικά ασύμμετρου κατιόντος οδηγεί σε χαμηλότερες συνεκτικές ενέργειες για κρυσταλλικές μορφές και εγγυάται την ιοντική κατάσταση της υγρής μορφής. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων που απαρτίζουν τα ιοντικά υγρά είναι ισχυρή και είναι υπεύθυνη για τη χημική και θερμική σταθερότητά τους. Επιπλέον, είναι μη εύφλεκτα, παρουσιάζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και το πιο σημαντικό, έχουν σχεδόν αμελητέα τάση ατμών. Οι παραπάνω ελκυστικές ιδιότητες, καθιστούν τα ιοντικά υγρά, σπουδαία εναλλακτική έναντι των κοινών οργανικών διαλυτών για χρήση σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες.

2.5.2 Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος

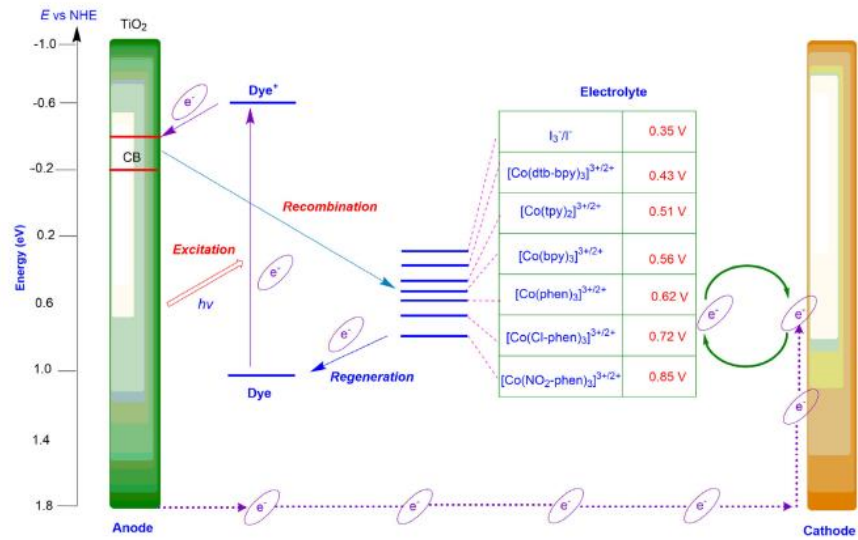
Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος αποτελεί σημαντικότατο συστατικό των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων. Έχει προαναφερθεί, πως τα ανηγμένα μέρη του ζεύγους αναγεννούν την οξειδωμένη μορφή της χρωστικής, επαναφέροντας την στη βασική της κατάσταση, ενώ τα οξειδωμένα μέρη, που δημιουργούνται, διαχέονται προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο, όπου και ανάγονται. Η τάση ανοικτού κυκλώματος της διάταξης εξαρτάται από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος αφού καθορίζει το ηλεκτροχημικό δυναμικό στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Επιπλέον, επηρεάζεται και το ηλεκτροχημικό δυναμικό του φωτοηλεκτροδίου μέσω της αντίδρασης επανασύνδεσης μεταξύ των ηλεκτρονίων της τιτανίας και των οξειδωμένων μερών του ζεύγους που περιέχονται στον ηλεκτρολύτη [140].

Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ιωδίου/τριϊωδίου (I^-/I_3^-) αποτέλεσε το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο ζεύγος από τις πρώτες μελέτες των DSSCs μέχρι και το 2010, οπότε και μελετήθηκαν νέα ζεύγη σε συνδυασμό με νέες χρωστικές [141]. Ιωδιούχα άλατα και το ιώδιο

(I) χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του ζεύγους I^-/I_3^- . Η φωτοβολταϊκή συμπεριφορά των κυψελίδων επηρεάζεται από τα κατιόντα των ιωδιούχων αλάτων καθώς και τη συγκέντρωση του ιωδίου και του τριϊωδίου στον ηλεκτρολύτη. Θεωρείται ιδανικό λόγω της καλής διαλυτότητας που παρουσιάζει σε κοινούς διαλύτες, αναγεννά την οξειδωμένη χρωστική γρήγορα [136], απορροφά μικρό μέρος της ορατής ηλιακής ακτινοβολίας (400 – 500 nm) και παρουσιάζει ιδανικό οξειδοαναγωγικό δυναμικό (0.35 V vs. NHE). Ξεχωρίζει από άλλα οξειδοαναγωγικά ζεύγη ως προς την πολύ αργή αντίδραση επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων του υμενίου της τιτανίας με τα οξειδωμένα μέρη του ζεύγους (I_3^-) [136]. Το ζεύγος δεν είναι ιδιαίτερα αδρανές και σταθερό καθώς οι ρίζες I^\bullet και $I_2^{\bullet-}$ που σχηματίζονται μπορεί να προκαλέσουν ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις με τη χρωστική, τον διαλύτη και τον καταλύτη στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Το βασικό μειονέκτημα του συγκεκριμένου ζεύγους είναι η μεγάλη αναντιστοιχία μεταξύ του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του ($E_0(I_3^-/I^-) \sim 0.35$ V vs. NHE) με το δυναμικό οξείδωσης μιας χρωστικής ρουθηνίου όπως η N3 ή η N719 ($E_0(S^+/S) \sim 1.0$ V vs NHE), με τις οποίες συχνά συνδυάζεται. Η μεγάλη αυτή διαφορά δικαιολογεί τις σχετικά χαμηλές τάσεις ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}) των συγκεκριμένων διατάξεων. Άλλα μειονεκτήματα, είναι η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας μέχρι και τα 430 nm από το τριϊώδιο, και η μη επιτυχής αναγέννηση χρωστικών που το φάσμα απορρόφησής τους επεκτείνεται στο ερυθρό.

Η εξέλιξη όμως στον τομέα των ευαισθητοποιητών, η χρήση δηλαδή των αμέταλλων οργανικών χρωστικών, οδήγησε σε συνδυασμούς με νέα οξειδοαναγωγικά ζεύγη, όπως τα σύμπλοκα: Fc/Fc^+ , $Cu(I/II)$ και το $Co(II/III)$. Ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στη χρήση $Co(II/III)$ συμπλόκων πολυπυριδίνης. Υπάρχουν 8 είδη αυτών, μεταξύ των οποίων $Co^{III/II}(bpy)_3$, $Co^{III/II}bis(terpyridine)$, $Co^{III/II}(tris)phenanthroline$, και $Co^{III/II}$ πυραζόλιο [142].

Το κυρίαρχο πλεονέκτημα αυτών των συμπλόκων είναι ο καθορισμός του οξειδοαναγωγικού δυναμικού με την κατάλληλη επιλογή των υποκαταστατών, δοτών ή αποδεκτών και των περιφερειακών ομάδων, για να «ταιριάζει» με το δυναμικό οξείδωσης του ευαισθητοποιητή. Κατά αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιείται η απώλεια ενέργειας από την αναγέννησή του και βελτιώνονται οι τιμές των ηλεκτρικών παραμέτρων όπως της φωτοτάσης (σχήμα 2.11). Επιπλέον, τα ζεύγη $Co(II/III)$ πολυπυριδινών παρουσιάζουν αμελητέα απορρόφηση στο ορατό και είναι λιγότερο διαβρωτικά ως προς τον καταλύτη του αντίθετου ηλεκτροδίου, συγκριτικά πάντα με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- .



Σχήμα 2.11: Ενεργειακό διάγραμμα ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας με οξειδοαναγωγικό ζεύγος το Co(II/III). Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους μεταβάλλεται ανάλογα με τον περιφερειακό υποκαταστάτη, που περιέχει.

Η επανασύνδεση των ηλεκτρονίων από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του Co(II/III) πραγματοποιείται με την ανταλλαγή ενός μόνο ηλεκτρονίου. Η δράση είναι πλέον ταχύτερη με αποτέλεσμα να απαιτούνται τρόποι ελαχιστοποίησής της, όπως συμβαίνει για παράδειγμα με τη χρήση συνροφητών στις χρωστικές. Από την άλλη, τα πολύ θετικότερα οξειδοαναγωγικά δυναμικά που εμφανίζουν τα ζεύγη κοβαλτίου, αντισταθμίζουν τις απώλειες, επιτυγχάνοντας εν τέλει υψηλότερες τιμές τάσης ανοικτού κυκλώματος. Αποτέλεσμα των ποικίλων μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί, είναι η επίτευξη της μέγιστης φωτοβολταϊκής απόδοσης ~ 13%, με τάση ανοικτού κυκλώματος άνω των 0.9 V σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου, για κυψελίδες με ηλεκτρολύτη Co(II/III) σε συνδυασμό με πορφυρίνες ως ευαισθητοποιητές [143], [144].

Η επανασύνδεση των ηλεκτρονίων στο υμένιο της τιτανίας με το Co(III), είναι η δράση που περιορίζει σημαντικά την κβαντική απόδοση (IPCE) αυτών των ηλεκτρολυτών. Έχει μελετηθεί πως η εναπόθεση του συμπαγούς υποστρώματος πριν την εναπόθεση της τιτανίας ή /και ενός υπέρλεπτου στρώματος οξειδίου του αργιλίου ή αλούμινα (Al_2O_3) μετά το μεσοπορώδες, μειώνει σημαντικά τον ρυθμό της επανασύνδεσης [145]. Επιπλέον, παχύτερα στρώματα τιτανίας, που όμως δεν μειώνουν την απόδοση έγχυσης των ηλεκτρονίων προς το ημιαγωγικό υπόστρωμα, ενδέχεται να κάνει τα σύμπλοκα με τα θετικότερα οξειδοαναγωγικά δυναμικά ($[Co(bpy)_3]^{3+/2+}$) πιο ανταγωνιστικά συγκριτικά με το κλασικό ζεύγος I^-/I_3^- .

Παρά την εκτεταμένη μελέτη των συμπλόκων Co(II/III) ως οξειδοαναγωγικά ζεύγη σε κυψελίδες με βάση ηλεκτρολύτες οργανικών διαλυτών, ελάχιστες αναφορές έχουν γίνει σχετικά με ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών [146]. Αυτό αποδίδεται κυρίως στη φτωχή διαλυτότητα των περισσότερων Co(II/III) συμπλόκων σε αυτά.

Επιπλέον, τα σύμπλοκα κοβαλτίου παρουσιάζουν απώλειες στο ρεύμα που συλλέγεται, κυρίως σε συνθήκες υψηλής ακτινοβολήσης, λόγω της αργής διάχυσης των ιόντων στο μεσοπορώδες διοξειδίου του τιτανίου. Σύμφωνα με τις μελέτες του εργαστηρίου του Grätzel, το πάχος του μεσοπορώδους, το μέγεθος των νανοσωματιδίων και το πορώδες του υμενίου, καθορίζονται χαρακτηριστικά από το υπέρλεπτο στρώμα του $TiCl_4$, που εναποτίθεται μετά το μεσοπορώδες. Η βελτιστοποίηση της εναπόθεσης αυτής ελαχιστοποιεί τα προβλήματα διάχυσης του $[Co(bpy)_3]^{3+/2+}$, ενώ ταυτόχρονα μεγιστοποιεί το ρεύμα βραχυκύκλωσης [147]. Η διάχυση των ιόντων του παραπάνω ζεύγους στον ηλεκτρολύτη διευκολύνεται από το μεγαλύτερο μέγεθος των πόρων και την αύξηση του πορώδους παρά το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Όσο το πάχος του υμενίου αυξάνεται, η τάση αυτή είναι καλύτερα αντιληπτή, αφού αυξημένοι σε μέγεθος πόροι και πορώδες απαιτούνται. Επίσης, μη ικανοποιητική (όχι βέλτιστη) εναπόθεση $TiCl_4$, να μην θα επηρεάσει θετικά τα χαρακτηριστικά του υμενίου και τη διάχυση των ιόντων, αλλά δεν θα βελτιώσει το ρεύμα βραχυκύκλωσης. Επομένως, η αύξηση των ηλεκτρικών παραμέτρων, στην περίπτωση αυτή, απαιτεί μια ισορροπημένη λύση μεταξύ του πάχους και των χαρακτηριστικών του υμενίου και της εναπόθεσης του $TiCl_4$ [148].

2.5.3 Πρόσθετα στον ηλεκτρολύτη

Οι πρόσθετες ουσίες (συγκεκριμένα κατιόντα ή ενώσεις) είναι άλλη μια σημαντική παράμετρος που καθορίζει σε σημαντικό βαθμό τις φωτοβολταϊκές παραμέτρους μιας ηλιακής κυψελίδας. Τα πρόσθετα στους ηλεκτρολύτες επιδρούν στην απόδοση των διατάξεων, επηρεάζοντας τον μηχανισμό της έγχυσης των ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο – ηλεκτρολύτης καθώς και τις τιμές του φωτορεύματος μέσω της αγωγιμότητας του ανιόντος Γ. Δύο είδη πρόσθετων ουσιών χρησιμοποιούνται συστηματικά σε DSSCs. Το ένα είδος αφορά σε συγκεκριμένα κατιόντα αλκαλίων (Li^+ , K^+ , Na^+) ή κατιόντα γουανιδινίου ($C(NH_2)^{+3}$) [149]. Τα μικρά κατιόντα προσροφώνται στην επιφάνεια του υμενίου μετατοπίζοντας τη ζώνη αγωγιμότητας σε θετικότερα δυναμικά, επηρεάζοντας την έγχυση των ηλεκτρονίων από τη διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής στην τιτανία και αυξάνοντας το ρεύμα βραχυκύκλωσης

(J_{sc}) [96]. Το δεύτερο είδος αφορά σε ετεροκυκλικές ενώσεις που περιέχουν άζωτο, όπως η τεταρτοταγής βούτυλο-πυριδίνη (4-TBP, tert-butylpyridine), που βελτιώνουν τις τιμές της φωτοτάσης (V_{oc}). Η επίδραση του πρόσθετου 4-TBP έχει μελετηθεί εκτεταμένα και διάφοροι μηχανισμοί έχουν προταθεί ως προς τη δράση του [150], [151]. Έχει προταθεί πως η σημαντική αύξηση του V_{oc} προέρχεται είτε από τη μείωση του ρεύματος σκότους (I_d) [70], [152], που προκύπτει από την αναγωγή των ιόντων τριϊωδίου από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας σύμφωνα με την ημι-αντίδραση: $I_3^- + 2e^- (TiO_2) \rightarrow 3I^-$, είτε τη μετατόπιση της ζώνης αγωγιμότητας προς αρνητικότερα δυναμικά [153] ή συνδυασμό των παραπάνω. Ανάλογα της πυριδίνης, παράγωγα των βενζιμιδαζολίων, όπως το μέθυλο-βενζιμιδαζόλιο (NMBI) χρησιμοποιούνται σαν πρόσθετα [154]. Το τελευταίο ενσωματώνεται κυρίως σε ηλεκτρολύτες με βάση τα ιοντικά υγρά και έχει παρόμοια επίδραση με το 4-TBP [155]. Ένα επιπλέον πρόσθετο, κυρίως σε ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών, που μπορεί να ενσωματωθεί και στο διάλυμα της χρωστικής, είναι το θειοκυανιούχο γουανιδίνιο (GuSCN), που αυξάνει την τάση ανοικτού κυκλώματος και το ρεύμα βραχυκύκλωσης [156], [157]. Μόρια GuSCN συσσωρεύονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού, αυξάνοντας την ηλεκτρονιακή έγχυση στον ημιαγωγό ενώ ταυτόχρονα μειώνουν το ρυθμό επανασύνδεσης σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος [158]

2.6 Αντίθετο ηλεκτρόδιο

Σε ένα αγωγίμο υπόστρωμα πραγματοποιείται επίστρωση ενός καταλυτικού υλικού. Η δράση του καταλύτη συνοψίζεται στα εξής [159], [160], [161]:

(i) ολοκληρώνει τη δράση αναγωγής των οξειδωμένων μερών του ηλεκτρολύτη με τα ηλεκτρόνια της επιφάνειας του αντίθετου ηλεκτροδίου, συντελώντας τελικώς στην αναγέννηση της χρωστικής μετά την έγχυση των ηλεκτρονίων προς το ημιαγωγίμο υπόστρωμα της τιτανίας,

(ii) αφού το αντίθετο ηλεκτρόδιο είναι θετικότερα φορτισμένο σε σχέση με την άνοδο της διάταξης, συλλέγει τα ηλεκτρόνια μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος και τα επαναφέρει ουσιαστικά πίσω στην κυψελίδα,

(iii) στην περίπτωση που ο καταλύτης λειτουργεί ως καθρέπτης (πχ. λευκόχρυσος), μέρος της ακτινοβολίας που δεν απορροφάται, ανακλάται, ενισχύοντας την «επαναχρησιμοποίηση» της [162].

Επομένως, ένας αποδοτικός καταλύτης είναι απαραίτητο να έχει μεγάλη ενεργό επιφάνεια, καλή καταλυτική ικανότητα και αγωγιμότητα, χημική και μηχανική σταθερότητα, κατάλληλα μορφολογικά χαρακτηριστικά (πορώδες, πάχος), να «ταιριάζει» ενεργειακά με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ηλεκτρολύτη αλλά και χαμηλό κόστος. Βασικές παράμετροι του ιδανικού αντίθετου ηλεκτροδίου είναι να παρουσιάζει 80% οπτική διαπερατότητα στα 550 nm, λιγότερο από $20 \Omega \text{ sq}^{-1}$ αντίσταση φύλλου (sheet resistance), και $2 - 3 \Omega \text{ cm}^2$ αντίσταση μεταφοράς φορτίου (R_{CT}). Η υπέρταση πρέπει να είναι χαμηλή σε πυκνότητες ρεύματος μέχρι και 20 mA cm^{-2} . Φυσικά, ένα υλικό δεν είναι δυνατό να πληροί όλες τις προϋποθέσεις. Για παράδειγμα, τα αντίθετα ηλεκτρόδια άνθρακα παρουσιάζουν πολύ χαμηλές τιμές αντιστάσεων, αλλά χαμηλή διαπερατότητα [163].

Υπάρχει ποικιλία τεχνικών για την παρασκευή των αντίθετων ηλεκτροδίων, μερικές εκ των οποίων: η θερμική διάσπαση (thermal decomposition), η ηλεκτροχημική εναπόθεση (electrochemical deposition), η χημική αναγωγή (chemical reduction), η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), η μέθοδος βομβαρδισμού σωματιδίων (sputter deposition) και ο in – situ πολυμερισμός [161]. Κάθε μέθοδος έχει σημαντική επίδραση στο μέγεθος των σωματιδίων του καταλυτικού υλικού, την ενεργό επιφάνεια και τη μορφολογία του ηλεκτροδίου, καθορίζοντας τις καταλυτικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητές του. Γενικότερα, τα μικρότερα σωματίδια και οι μεγάλες ενεργές επιφάνειες των ηλεκτροδίων, παρέχουν περισσότερα καταλυτικά σημεία, βελτιώνοντας την ηλεκτροκαταλυτική ικανότητα των ηλεκτροδίων [163].

Η επίστρωση του καταλύτη πραγματοποιείται, όπως και στην περίπτωση του φωτοηλεκτροδίου, σε ένα αγωγίμο υπόστρωμα. Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων, η βασική λειτουργία του αγωγίμου υποστρώματος είναι η συλλογή και η μεταφορά των ηλεκτρονίων. Το αγωγίμο υπόστρωμα πρέπει να είναι ένα υλικό υψηλής αγωγιμότητας και με υψηλή διαπερατότητα της ακτινοβολίας και ιδανική μηχανική σταθερότητα για να υποστηρίξει μια διάταξη. Τρία είδη υλικών χρησιμοποιούνται: αγωγίμο γυαλί (με επίστρωση διάφανων αγωγίμων οξειδίων, TCO), αγωγίμο πλαστικό (όπως PET ή PEN) ή μεταλλικά υποστρώματα (όπως, Ti, Co, Ni, Pt, Al).

2.6.1 Η χρήση της πλατίνας

Το ευγενές μέταλλο λευκόχρυσος ή αλλιώς πλατίνα (Pt) προτιμάται ως καταλύτης για το αντίθετο ηλεκτρόδιο. Είναι πυκνό, εύκαμπτο και όλκιμο, αδρανές και ακριβό μέταλλο

μετάπτωσης, που ανακαλύφθηκε το 1735 από τον Julius Scaliger. Η πλατίνα παρουσιάζει εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, καταλυτική ικανότητα και δεν διαβρώνεται εύκολα ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ανάμεσα στις διάφορες τεχνικές εναπόθεσης της πλατίνας, οι επικρατέστερες είναι η θερμική αποσύνθεση του εξαχλωρο-πλατινικού οξέος ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) σε ισοπροπανόλη ή αιθανόλη [159], η ηλεκτροαπόθεση [164], ο βομβαρδισμός νανοσωματιδίων πλατίνας [165] και η εναπόθεση ατμών [50].

Το αγώγιμο γυαλί (FTO) είναι ένα πολύ φτωχό καταλυτικό υλικό για χρήση ως αντίθετο ηλεκτρόδιο λόγω της πολύ υψηλής αντίστασης μεταφοράς φορτίου ($10^6 \Omega \text{ cm}^2$) όταν είναι σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη ιωδίου/τριϊωδίου. Με την επίστρωση της πλατίνας, που παρουσιάζει εξαιρετική ικανότητα ανταλλαγής ηλεκτρονίων ως προς το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- , κατασκευάζονται διάφανες ή ημιδιάφανες φωτοβολταϊκές διατάξεις. Η εξίσωση αναγωγής του I_3^- από αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας δίνεται από την αντίδραση:

$$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \xrightarrow{\text{Pt}} 3\text{I}^- \quad (2.2).$$

Η πλατίνα διαθέτει χαμηλή υπέρταση (E_0). Η υπέρταση απαιτείται για να γίνει η αντίδραση 2.2 σε μια ορισμένη πυκνότητα ρεύματος, J . Η δράση αυτή δημιουργεί μια εν σειρά αντίσταση στη διάταξη, τη λεγόμενη αντίσταση μεταφοράς φορτίου, R_{CT} . Σε χαμηλή υπέρταση, το δυναμικό η είναι γραμμικό με την πυκνότητα ρεύματος, J , και η R_{CT} ορίζεται από την εξίσωση: $R_{CT} = \frac{E_0}{J} = \frac{RT}{nFJ_0}$ (2.3),

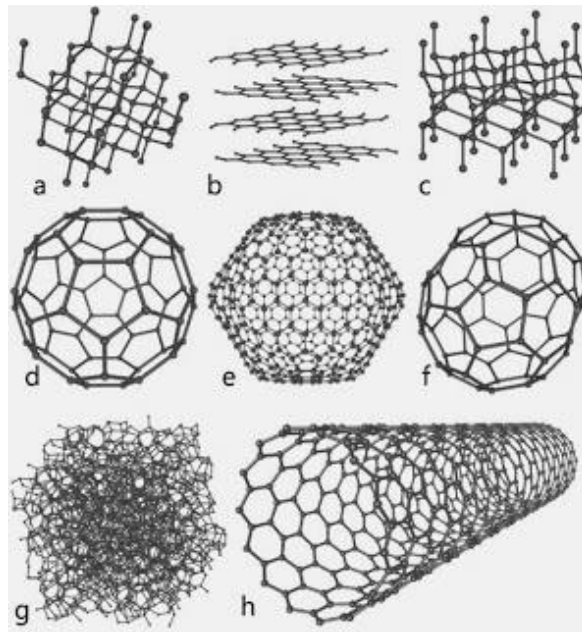
όπου $n = 2$ (στην περίπτωση του I^-/I_3^- ζεύγους) και J_0 η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Ιδανικά η τιμή της αντίστασης R_{CT} πρέπει να είναι μικρότερη από $1 \Omega \text{ cm}^2$ για την αποφυγή απωλειών. Ένα «φτωχά» καταλυτικό υλικό καθορίζει σημαντικά τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ηλιακών κυψελίδων, επηρεάζοντας άμεσα τον παράγοντα πλήρωσης (μορφή της καμπύλης). Μικρή ποσότητα υλικού, έστω $5\text{--}10 \text{ mg cm}^{-2}$, είναι αρκετή για την αναγωγή του I_3^- και την ανταλλαγή ηλεκτρονίων σε πυκνότητες ρεύματος μέχρι και 20 mA cm^{-2} [159]. Έχει επιβεβαιωθεί από μελέτες πως η καταλυτική δράση της πλατίνας μειώνεται με τον χρόνο με την αλληλεπίδρασή της με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- , παρά την εξαιρετική «συνεργασία» που παρουσιάζουν [166]. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται είτε στη μεταβολή των ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων της πλατίνας είτε στο «ξεφλούδισμα» του υλικού από το

αγώγιμο υπόστρωμα [159]. Η μείωση της ηλεκτροκαταλυτικής ικανότητας του αντίθετου ηλεκτροδίου επιφέρει σημαντική επιρροή στη συμπεριφορά μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας, αυξάνοντας την αντίσταση μεταφοράς φορτίου ως αποτέλεσμα της ανεπιτυχούς αναγωγής του I_3^- , μειώνοντας το ρεύμα βραχυκύκλωσης και τον παράγοντα πλήρωσης. Σημαντικό επίσης μειονέκτημα χρήσης της πλατίνας σε ευρεία κλίμακα, αποτελεί το υψηλό κόστος αυτής, που κυμαίνεται στα \$25.75 ανά γραμμάριο.

2.6.2 Εναλλακτικά υλικά για αντίθετα ηλεκτρόδια

Εναλλακτικά της πλατίνας, έχουν μελετηθεί και άλλα μέταλλα, όπως το ρουθίνιο (Ru), το παλλάδιο (Pd), ο χρυσός (Au) και ο άργυρος (Ag). Το ρουθίνιο που παρουσιάζει χαμηλές αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου, υψηλό έργο εξόδου και εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα και χημική σταθερότητα [167]. Η καταλυτική του ικανότητα εξαρτάται από τη μορφολογία της επιφάνειας του [168]. Μέγιστη απόδοση, 6.23%, επετεύχθη με τη χρήση ηλεκτροδίων από νανοϊνες ρουθινίου. Ο χρυσός και ο άργυρος είναι τα δυο βασικά μέταλλα που προτιμώνται στην περίπτωση των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων στερεού τύπου [169]. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των δύο είναι $4.5 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$ και $6.3 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$ στους 20°C , αντίστοιχα, τιμές υψηλότερες από την αντίστοιχη της πλατίνας, $0.9 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$ στους 20°C . Επιπλέον, και τα δύο παρουσιάζουν άριστη αντίσταση απέναντι στη διάβρωση, ενώ ο άργυρος υπερέχει σε θερμική αγωγιμότητα και ανακλαστικότητα. Ένα σημαντικό μειονέκτημα των παραπάνω υλικών είναι το κόστος τους και συνεπώς μελετώνται άλλα μέταλλα ή κράματα αυτών [170], [171], [172].

Μια άλλη επιλογή για αντίθετο ηλεκτρόδιο ηλιακής κυψελίδας αποτελεί και ο άνθρακας, ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο (C), που υπάρχει σε σχετική αφθονία στη Γη. Έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει τεράστια ποικιλία σταθερών οργανικών ενώσεων. Στην απλή μορφή του έχει 8 αλλοτροπικές μορφές (σχήμα 2.12): (a) την κρυσταλλική δομή του διαμαντιού, (b) την κρυσταλλική δομή του γραφίτη, (c) την κρυσταλλική δομή του εξαγωνικού διαμαντιού, (d) τη δομή του μορίου C_{60} , (e) τη δομή του μορίου C_{540} , (f) τη δομή του μορίου C_{70} , (g) τον άμορφο άνθρακα και (h) τον νανοσωλήνα άνθρακα (κυλινδρικό γραφένιο).



Σχήμα 2.12: Οι αλλοτροπικές μορφές του καθαρού άνθρακα.

Οι παραπάνω δομές αποτελούν σημαντική κατηγορία υλικών για αντικατάσταση της πλατίνης [160], λόγω του χαμηλού κόστους, ενώ παρουσιάζουν μεγάλη ενεργό επιφάνεια, υψηλή ηλεκτροκαταλυτική ικανότητα, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, θερμική σταθερότητα και ικανοποιητική αντίσταση διάβρωσης απέναντι στο κοινό οξειδοαναγωγικό ζεύγος ιωδίου/τριϊωδίου [173], [174], [175], [176], [177].

Τα αγώγιμα πολυμερή είναι οργανικά πολυμερή που άγουν ηλεκτρόνια και χρησιμοποιούνται ευρέως στις ευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες είτε ως επίστρωση στα υποστρώματα [178] ή σαν μεταφορείς οπών ή ως καταλύτες στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες, όπως υψηλή αγωγιμότητα, καλή σταθερότητα και καταλυτική ικανότητα για την αναγωγή του τριϊωδίου και παρασκευάζονται εύκολα. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των πολυμερών συντονίζονται από τη διαδικασία της σύνθεσης και των μεθόδων εναπόθεσης. Τα περισσότερα πολυμερή είναι παράγωγα του πολυαιθενίου, της πολυανιλίνης (PANI), της πολυπυρρόλης (PPy) ή των πολυθειοφαινίων (PEDOT). Από την τελευταία κατηγορία ξεχωρίζει το PEDOT, πολυ(3,4 – αιθυλένο – διοξυθειοφαίνιο που εφευρέθηκε στο εργαστήριο της Bayer [179]. Πέρα από την υψηλή αγωγιμότητα ($3\text{--}5 \text{ S m}^{-1}$), που υπερτερεί έναντι των άλλων πολυμερών, παρουσιάζει άριστη διαπερατότητα στο ορατό και αξιοσημείωτη σταθερότητα [180]. Τα προβλήματα διαλυτότητάς του επιλύονται με ντοπάρισμα του υλικού, πχ. με πολυ(4- βινυλοβενζολοσουλφονικό νάτριο), PSS [181]. Η

μορφολογία του PEDOT επηρεάζει τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες του αντίθετου ηλεκτροδίου και κατά συνέπεια τη φωτοβολταϊκή απόδοση των διατάξεων. Η νανοπορώδης δομή μεταβάλλεται μέσω της διαδικασίας παρασκευής τους. Ο συνδυασμός του οξειδοαναγωγικού ζεύγους $\text{Co}^{2+/3+}$ με αντίθετο ηλεκτρόδιο PEDOT, πετυχαίνει καλύτερα αποτελέσματα [182]. Η μέγιστη απόδοση 10.3 % αποδίδεται στη μείωση της αντίστασης μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια αντίθετο ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης και της μεταφοράς των ιόντων στον ηλεκτρολύτη [183].

Ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης (TMCs), όπως καρβίδια και νιτρίδια χρησιμοποιούνται εναλλακτικά για αντίθετα ηλεκτρόδια [184], [185]. Οι ηλεκτρονικές δομές τους είναι παρόμοιες με της πλατίνας, την οποία και αντικαθιστούν επιτυχώς. Ομοίως, παρουσιάζουν μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, καλή χημική σταθερότητα και καταλυτική ικανότητα. Τέλος, υβρίδια 2 ή παραπάνω διαφορετικών υλικών χρησιμοποιούνται σε αντίθετα ηλεκτρόδια, εκμεταλλευόμενοι τις ξεχωριστές ιδιότητες του κάθε υλικού. Τυπικά, συναντώνται τρεις κατηγορίες υβριδίων - δύο υλικών: TMC/άνθρακας [186], [187], [188], άνθρακας/πολυμερές [189], [190] και πολυμερές/TMC [191], [192].

2.7 Σταθερότητα ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων

Για την εμπορική εκμετάλλευση των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων, οι απαιτήσεις είναι συγκεκριμένες: υψηλή απόδοση και σταθερότητα. Η επιθυμητή διάρκεια ζωής των διατάξεων εξαρτάται άμεσα από τον σκοπό για τον οποίο προορίζονται. Για χρήση σε εξωτερικό χώρο απαιτείται τουλάχιστον εικοσαετής αδιάκοπη και αποδοτική λειτουργία, ενώ τα 5 χρόνια λειτουργίας είναι πιθανόν αρκετά για φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, ενσωματωμένες σε ενδύματα και αξεσουάρ. Όταν εφαρμόζονται σε εσωτερικούς χώρους, όπου η υγρασία, η θερμοκρασία και η ένταση της ακτινοβολίας είναι σε χαμηλότερα επίπεδα, απαιτούνται διατάξεις χαμηλότερου κόστους.

Δεν υπάρχουν συγκεκριμένα πρότυπα για τη μελέτη της διάρκειας ζωής και της σταθερότητας των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων. Τα πρωτόκολλα που έχουν υιοθετηθεί και εφαρμόζονται, όπως το IEC 61646 (ΗΠΑ) και το Japan Industrial Standard C-8938, αφορούν τα φωτοβολταϊκά λεπτού υμενίου. Συνηθισμένες πρακτικές αποτελούν: η ακτινοβολία των ηλιακών κυψελίδων, η θερμική καταπόνηση σε μεταβλητές θερμοκρασίες

από -40 μέχρι +90°C, η θερμική καταπόνηση στους 85°C με διατήρηση υψηλού επίπεδου υγρασίας 85% RH για 1000 ώρες, και η εναλλαγή της θερμοκρασίας από τους 85 °C μέχρι τους -40 °C, όπου η σχετική υγρασία διατηρείται στο επίπεδο 85% RH για θερμοκρασίες άνω των 25 °C [193]. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται πως μια κυψελίδα περνάει επιτυχώς τη δοκιμασία καταπόνησης, με τη διατήρηση - κατά ελάχιστο - του 90% της αρχικής της απόδοσης [194]. Αναλόγως της εφαρμογής για την οποία προορίζεται μια ηλιακή κυψελίδα, πραγματοποιείται και η κατάλληλη δοκιμασία. Για παράδειγμα, σε όχι ιδιαίτερα θερμά κλίματα και σε εσωτερικούς χώρους, η θερμοκρασία των κυψελίδων δεν ξεπερνά τους 70°C. Όμως σε τροπικά κλίματα έχουν παρατηρηθεί θερμοκρασίες που φτάνουν τους 85 °C [195]. Επομένως, η αναγκαιότητα κατανόησης του μηχανισμού γήρανσης των κυψελίδων, σε τόσο ακραίες συνθήκες θέρμανσης και υγρασίας, είναι επιβεβλημένη για την εμπορική τους αξιοποίηση.

Έχει αναφερθεί σημαντική σταθερότητα των DSSCs σε θερμοκρασία δωματίου, έπειτα από διαρκή ακτινοβολία 12000 ωρών [196] και για 8000 ώρες σε 2.5 ήλιους [197]. Φαίνεται πως η ακτινοβολία δεν αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την αποσύνθεσή τους. Σημαντική επίσης σταθερότητα παρατηρήθηκε και έπειτα από 20000 ώρες στους 55°C υπό 0.8 ήλιους ακτινοβολίας [198]. Γενικότερα έχει παρατηρηθεί πως η καταπόνηση των κυψελίδων σε θερμοκρασίες άνω των 60°C, σε συνδυασμό με την ακτινοβολία τους, παρουσιάζει χειρότερα αποτελέσματα συγκριτικά με το να πραγματοποιείται η καταπόνηση στο σκοτάδι [199], [200].

Η έννοια της σταθερότητας αναφέρεται σε κάθε μέρος που απαρτίζει την ηλιακή κυψελίδα: τα αγώγιμα υποστρώματα, τη χρωστική, τον ηλεκτρολύτη, το αντίθετο ηλεκτρόδιο, καθώς και το μέσο σφράγισης των δυο ηλεκτροδίων. Η έρευνα όμως εστιάζεται κυρίως στη χρωστική, τον ηλεκτρολύτη και το μέσο σφράγισης [72]. Επίσης, η σχέση της σταθερότητας και της απόδοσης μετατροπής ισχύος είναι αντιστρόφως ανάλογη. Έχει ήδη αναφερθεί πως οι μέγιστες αποδόσεις έχουν επιτευχθεί με τη χρήση πτητικών διαλυτών με χαμηλό ιξώδες (όπως το ακετονιτρίλιο), που επιτρέπουν τη γρήγορη διάχυση των ιόντων του οξειδοαναγωγικού ζεύγους στον ηλεκτρολύτη. Όμως, αυτοί οι ηλεκτρολύτες είναι επιρρεπείς στην εξάτμιση και τη διαρροή από τη διάταξη. Εναλλακτική λύση αποτελεί η αντικατάστασή τους με λιγότερο πτητικούς διαλύτες (πχ. μεθόξυ-προπιονιτρίλιο) ή με ιοντικά υγρά, με κόστος τη μείωση της απόδοσης ισχύος. Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν παρουσιάσει σταθερές ηλιακές κυψελίδες για πάνω από 1000 ώρες ακτινοβολίας [201], [202], [203]. Η ομάδα του Petterson παρουσίασε ικανοποιητική σταθερότητα σε χαμηλά επίπεδα ακτινοβολίας για πάνω από 4300

ώρες, αποτέλεσμα που προέκυψε έπειτα από φιλτράρισμα της υπεριώδους ακτινοβολίας [204]. Μελέτες έχουν εστιάσει στη μακροπρόθεσμη σταθερότητα μικρών και μεγάλων διατάξεων σε σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες (<60°C) υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία. Ηλιακές κυψελίδες με βάση τα σύμπλοκα ρουθηνίου N3 ή N719 παρουσιάζουν αξιοσημείωτη σταθερότητα υπό συνεχή ακτινοβολία μέχρι και 10,000 ώρες, με απουσία υπεριώδους ακτινοβολίας [205]. Για παράδειγμα, η χρωστική N3 σε μορφή σκόνης, είναι σταθερή σε θερμοκρασίες μέχρι και 280°C, όπου και ξεκινάει η αποκαρβοξυλίωση. Μετά από διαρκή ακτινοβολία διατηρεί 10^8 κύκλους οξειδωσης και αναγωγής, που ισοδυναμούν με 20 χρόνια λειτουργίας υπό πραγματικές συνθήκες ακτινοβολίας [206]. Ο λόγος αυτής της εξαιρετικής σταθερότητας είναι η πολύ γρήγορη (σε femtosecond) επιστροφή της διεγερμένης κατάστασης στη βασική με την έγχυση του ηλεκτρονίου στο υμένιο. Η αναγέννηση της χρωστικής πρέπει να συμβαίνει εξαιρετικά γρήγορα, σε nanoseconds ή microseconds, καθώς η οξειδωμένη της μορφή δεν είναι αρκετά σταθερή και οδηγεί στην αποσύνθεσή της με την απώλεια του θείου (S) [72]. Στην πορεία μελετήθηκαν και ηλιακές κυψελίδες με βάση τη χρωστική Z907, που αποτελείται από υδρόφοβες περιφερειακές ομάδες, σε συνδυασμό με ηλεκτρολύτη γέλης ή ιοντικά υγρά, που ήταν σταθερότερες των πιο υδρόφιλων συμπλόκων (N719, N3) [93], [207].

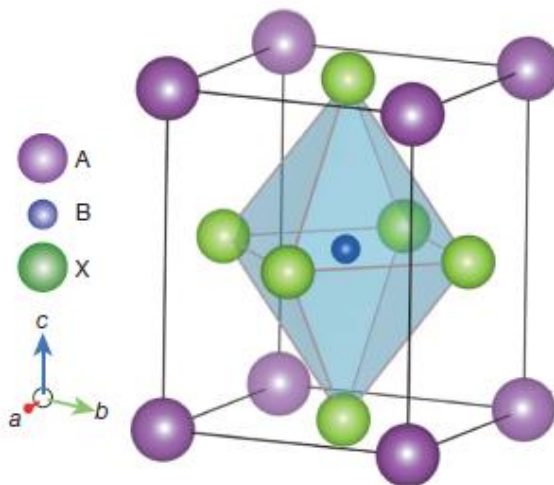
Η σταθερότητα και η διάρκεια ζωής των DSSCs εξαρτώνται σημαντικά και από το υλικό ενθυλάκωσης και σφράγισης των μερών της. Το γυαλί, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στα δυο ηλεκτρόδια, είναι το βέλτιστο υλικό για την παρεμπόδιση της διαρροής του ηλεκτρολύτη και την εισχώρηση υγρασίας, όμως είναι άκαμπτο και δαπανηρό. Μαζί με το γυάλινο υπόστρωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ένα πολυμερές στρώμα για επιπλέον προστασία. Η διάταξη αυτή είναι βαριά, άκαμπτη και δαπανηρή. Τα εύκαμπτα υποστρώματα από μεταλλικά φύλλα ή πλαστικό είναι λιγότερο κοστοβόρα, απαιτούν όμως άλλες τεχνικές παρασκευής και σφράγισης και μπορεί να έχουν μικρότερη διάρκεια ζωής και διαρροές. Το μέσο σφράγισης πρέπει να περιβάλλει ερμητικά την κυψελίδα για ελαχιστοποίηση της διαρροής του διαλύτη και της εισόδου νερού, για παρεμπόδιση επαφής του ηλεκτρολύτη με τις επιφάνειες συλλογής ρεύματος και με άλλες κυψελίδες (στην περίπτωση του πάνελ) και να συγκρατεί μηχανικά τα υποστρώματα ενωμένα κατά τη λειτουργία της. Κοινά σφραγιστικά μέσα αποτελούν τα θερμοπλαστικά ή ελαστομερή πλαστικά και οι κόλλες [195], [207], υλικά που πρέπει να είναι χημικώς αδρανή ως προς τον διαλύτη, το οξειδοαναγωγικό ζεύγος ή/και τα πρόσθετα του ηλεκτρολύτη. Το Surlyn θερμοπλαστικό της εταιρίας DuPont χρησιμοποιείται

ευρέως σε εργαστηριακού τύπου ηλιακές κυψελίδες. Η μεταχείρισή του είναι αρκετά εύκολη με μια θερμαινόμενη πρέσα μέχρι και τους 170 °C, αλλά δεν έχει παρουσιάσει σταθερότητα σε δοκιμασίες που πραγματοποιούνται σε κυψελίδες σε θερμοκρασίες άνω των 60°C. Αντί αυτού χρησιμοποιείται το θερμοπλαστικό Bynel.

2.8 Περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες

2.8.1 Κρυσταλλική δομή και ιδιότητες του περοβσκίτη

Η ιστορία των περοβσκιτών εντοπίζεται πίσω στο 1839, όταν ο Γερμανός επιστήμονας Gustav Rose ανακάλυψε στα Ουράλια Όρη ένα ορυκτό οξείδιο του ασβεστίου και του τιτανίου (CaTiO_3). Το ορυκτό ονομάστηκε περοβσκίτης προς τιμήν του Ρώσου ορυκτολόγου Lev Alekseyevich von Perovski. Καθώς πολλά ανόργανα μεταλλικά οξείδια, όπως τα BaTiO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 , παρουσιάζουν ίδια δομή με το CaTiO_3 , όλες οι ενώσεις των μεταλλικών οξειδίων με τύπο ABO_3 (όπου A και B μεταλλικά κατιόντα και O ανιόντα οξυγόνου) ονομάζονται περοβσκίτες. Η αντικατάσταση των ανιόντων του οξυγόνου με ανιόντα αλογόνου (X) ορίζει τους περοβσκίτες αλογόνου, με γενικό τύπο ABX_3 . Τα στοιχεία A και B είναι κατιόντα, συνήθως το A είναι το CH_3NH_3^+ (MA^+), Cs^+ ή/και $(\text{HCNH}_2)^{2+}$ (FA^+), ενώ το B είναι ανόργανο κατιόν, όπως τα Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , κ.α., και το X είναι ανιόν αλογόνου, συνήθως Cl^- , Br^- και I^- (σχήμα 2.13) [208]. Φαίνεται πως υπάρχουν πολλές παραλλαγές περοβσκιτών αλλά και άλλες που μπορεί να οφείλονται σε κρυσταλλικές ατέλειες (defects). Στην παρούσα διατριβή μελετώνται οι ατελείς περοβσκίτες αλογόνου με τύπο Cs_2SnX_6 που αποτελούν παραλλαγή του κλασσικού περοβσκίτη αλογόνου ABX_3 .



Σχήμα 2.13: Κρυσταλλική δομή περοβσκίτη [209].

Τα οξειδία περοβσκιτών χρησιμοποιήθηκαν σε ποικίλες φεροηλεκτρικές, πιεζοηλεκτρικές, διηλεκτρικές και πυροηλεκτρικές εφαρμογές, όμως δεν αποδείχτηκαν ιδανικά για φωτοβολταϊκές εφαρμογές, σε αντίθεση με τους περοβσκίτες αλογόνου. Οι εξαιρετικά υψηλές αποδόσεις των περοβσκιτικών ηλιακών κυψελίδων οφείλονται στις ιδιότητες των υλικών αυτών. Οι περοβσκίτες αλογόνου είναι ιοντικοί κρύσταλλοι και παρουσιάζουν ιδιότητες ημιαγωγών άμεσου ενεργειακού χάσματος (1.1 - 2.3 eV) και έχουν την ικανότητα να άγουν τόσο τα ηλεκτρόνια όσο και τις οπές [210]. Το προσαρμοζόμενο ενεργειακό διάκενο οφείλεται στην εναλλαγή των κατιόντων [211], [212], των μετάλλων [213], [214] ή/και των αλογόνων [215]. Επίσης, παρουσιάζουν υψηλή κινητικότητα φορέων έως και 10 cm²/Vs, ευρύ φάσμα οπτικής απορρόφησης [216], υψηλό συντελεστή απορρόφησης και εσωτερική κβαντική απόδοση που φτάνει το 100% [217]. Επιπλέον, παρουσιάζουν μεγάλο μήκος διάχυσης ηλεκτρονίων-οπών [218], [219], ικανότητα υψηλής ανοχής ατελειών και μεγάλη διηλεκτρική σταθερά [220].

2.8.2 Σύντομη ιστορική αναδρομή

Στα τέλη του 19ου αιώνα, συντέθηκε ο πρώτος τεχνητός περοβσκίτης αλογόνου με βάση τον κασσίτερο και τον μόλυβδο, CsPbX₃ (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻), από την ομάδα του H.L. Wells στο πανεπιστήμιο του Yale (Sheffield Scientific School) [221]. Η δομή του περοβσκίτη καθορίστηκε και παρουσιάστηκε το 1958 από τον C. K. Moller, που παρατήρησε και φωτοαγωγιμότητα σε αυτό το υλικό [222].

Ένας από τους πιο μελετημένους και αποδοτικούς περοβσκίτες είναι ο μεθυλαμμωνιακός τριαλογονοειδής μόλυβδος, CH₃NH₃PbX₃, όπου το X μπορεί να αντικατασταθεί από το I⁻, Br⁻ ή Cl⁻. Το 2006 η ερευνητική ομάδα του Miyasaka παρουσίασε σε συνέδριο τον περοβσκίτη (CH₃NH₃)PbBr₃ ως ενεργό απορροφητή φωτός σε πορώδη επιφάνεια ημιαγωγών ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων απόδοσης 2.2% [223]. Το 2009, η ίδια ομάδα αντικαθιστώντας το βρώμιο με ιώδιο, χρησιμοποίησε τον περοβσκίτη (CH₃NH₃)PbI₃ ως ευαισθητοποιητή αυξάνοντας τη φωτοβολταϊκή απόδοση σε 3.8% [29]. Το περοβσκιτικό διάλυμα εναποτέθηκε περιστροφικά σε μεσοπορώδες υμένιο τιτανίας πάχους ~10 μm και η αρχιτεκτονική των διατάξεων θύμιζε την αντίστοιχη των (υγρού τύπου) ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων. Παρόμοιας φιλοσοφίας ήταν και οι κυψελίδες που κατασκευαστήκαν από την ομάδα του Park. Κβαντικές τελείες από νανοκρυσταλλικό

περοβσκήτη (CH_3NH_3) PbI_3 μεγέθους 2-3 nm σε συνδυασμό με ηλεκτρολύτη ιωδίου/τριϊωδίου και πάχος υμενίου 3.6 μm επέφεραν απόδοση 6.5% σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου [224].

Το 2012 παρουσιάστηκαν στερεού τύπου ηλιακές κυψελίδες με μεταφορέα οπών το οργανικό spiro-OMeTAD (2,2',7,7'- tetrakis (N,N- dimethoxyphenylamine)- 9,9'- spiro bifluorene) από την ερευνητική ομάδα του Snaith. Η διάλυση των κρυστάλλων του περοβσκήτη από το διάλυμα του spiro-OMeTAD, αντιμετώπιστηκε με τη μίξη ανιόντων χλωρίου στην αρχική σύνθεση του περοβσκήτη, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, κατασκευάζοντας κυψελίδες φωτοβολταϊκής απόδοσης 10.9% [225], [226], [227]. Σε λιγότερο από ένα χρόνο, η απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική εκτοξεύεται στο 15% με βελτιστοποίηση των συνθηκών και με χρήση διαφορετικών τεχνικών εναπόθεσης του περοβσκήτη στο υμένιο της τιτανίας, που πραγματοποιείται είτε με δυο βήματα εναπόθεσης του υγρού περοβσκιτικού διαλύματος ή με εναπόθεση ατμών [209], [228]. Είναι σημαντικό να τονιστεί το μεγάλο εύρος τεχνικών που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση του περοβσκήτη, που περιλαμβάνει: την επίστρωση με περιστροφή [225], επίστρωση με εμβαπτισμό (dip coating) [228], τη χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition), τον ψεκασμό με πυρόλυση (spray pyrolysis) [229], την εναπόθεση ατομικού στρώματος (atomic layer deposition) [230] και τη θερμική εξάτμιση (thermal evaporation) [209].

Από τις μέχρι τώρα μελέτες, είναι σαφής η επίδραση της μορφολογίας του περοβσκιτικού υμενίου στη φωτοβολταϊκή απόδοση των ηλιακών κυψελίδων. Ένα επίπεδο, πυκνό και υψηλής κρυσταλλικότητας φιλμ περοβσκήτη είναι προαπαιτούμενο για υψηλές φωτοβολταϊκές αποδόσεις. Όλες σχεδόν οι παράμετροι που εμπλέκονται στη διαδικασία της παρασκευής και της εναπόθεσης του περοβσκήτη: (1) παρασκευή πρόδρομου διαλύματος, (2) φύση, συγκέντρωση και αναλογίες των διαφορετικών πρόδρομων ιόντων, (3) συγκέντρωση των πρόσθετων, (4) συνθήκες περιβάλλοντος, θερμοκρασίας που «στεγνώνει» το φιλμ, ο χρόνος, επηρεάζουν τη μορφολογία του.

Το 2014 απόδοση ίση με 16.2% επετεύχθη σε ηλιακές κυψελίδες κάνοντας χρήση του μικτού περοβσκήτη τριών αλογόνων της μορφής $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, όπου $x = 0.1-0.15$ [231] και το πολυμερές poly(triarylamine) ως μεταφορέα οπών. Την ίδια χρονιά, απόδοση της τάξης του 19.3% παρουσιάστηκε με τον $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ περοβσκήτη σε συνδυασμό με το spiro-OMeTAD ως HTM [232]. Η ανοδική πορεία στην εξέλιξη των περοβσκιτικών ηλιακών

κυψελίδων συνεχίστηκε από την ομάδα του Grätzel, όπου το 2016 παρουσιάζει κυψελίδες πιστοποιημένης απόδοσης ίσης με 21.02% (μέγιστη τιμή 21.6%) σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου. Η επιτυχία προήλθε από τον επιτυχή τρόπο κρυστάλλωσης του περοβσκίτη στο υμένιο της τιτανίας και τη χρήση του πολυμερούς poly(methyl methacrylate) (PMMA) για τη δημιουργία των ομοιόμορφων φιλμ [233]. Σημαντικό στοιχείο της παραπάνω μελέτης αποτέλεσε η σταθερότητα των κυψελίδων μετά από 250 ώρες λειτουργίας, καθώς παρουσίασαν απόδοση ~ 18%.

Παρά την συνεχιζόμενη αύξηση της απόδοσης των περοβσκιτικών ηλιακών στοιχείων, η μακροπρόθεσμη σταθερότητά τους αποτελεί κομβικό σημείο για την εξέλιξή τους. Η ενσωμάτωση δυο διαφορετικών κατιόντων και αλογόνων [234], όπως για παράδειγμα ο περοβσκίτης $(\text{FAPbI}_3)_{1-x}(\text{MAPbBr}_3)_x$, με το x να είναι από 0 μέχρι 0.3, φαίνεται να σταθεροποιεί τη φάση του FAPbI_3 περοβσκίτη και να βελτιώνει σημαντικά τις φωτοβολταϊκές αποδόσεις [235]. Λίγο αργότερα, η ίδια ομάδα μελέτησε την επίδραση της προσθήκης ανιόντων ιωδίου (I^-) στο περοβσκιτικό διάλυμα και κατασκεύασε υψηλής ποιότητας περοβσκιτικά υμένια με τον περοβσκίτη $(\text{FAPbI}_3)_{0.95}(\text{MAPbBr}_3)_{0.05}$. Αποδεικνύεται πως τα ανιόντα ιωδίου επιδρούν στη συγκέντρωση των ατελειών, που η ύπαρξή τους επηρεάζει την απόδοση των κυψελίδων, μειώνοντας την τάση ανοικτού κυκλώματος και του ρεύματος βραχυκύκλωσης. Η προσθήκη 3 mmol I_3^- στο πρόδρομο διάλυμα του περοβσκίτη οδήγησε σε πιστοποιημένη απόδοση μετατροπής ισχύος της τάξης του 22.1% υπό συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου (100 mW cm^{-2}) [236]. Η απόδοση της βέλτιστης κυψελίδας διατηρήθηκε σε ποσοστό άνω του 93% της αρχικής της τιμής μετά από περίπου 13 μήνες αποθήκευσης σε συνθήκες περιβάλλοντος. Στην προσπάθεια βελτιστοποίησης του ιδίου συστήματος, αντικαταστάθηκε το ευρέως χρησιμοποιούμενο μέσο μεταφοράς spiro-OMeTAD με το $(\text{N}^2, \text{N}^{2'}, \text{N}^7, \text{N}^{7'}\text{-tetrakis(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-yl)-N}^2, \text{N}^{2'}, \text{N}^7, \text{N}^{7'}\text{-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[fluorene]-2,2',7,7'-tetraamine})$ (DM), που παρουσιάζει κατάλληλο ενεργειακά επίπεδα για ενίσχυση της τάσης ανοικτού κυκλώματος της κυψελίδας και υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ($T_g \sim 160^\circ\text{C}$) για θερμικά σταθερές ηλιακές κυψελίδες. Με την παραπάνω πρόταση δεν απαιτείται η χρήση πρόσθετων που μειώνουν την T_g . Οι περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες είχαν πιστοποιημένη απόδοση 22.6% και διατήρησαν την αρχική τους απόδοση σε ποσοστό 95% μετά από 500 ώρες θέρμανσής τους στους 60°C [237]. Σήμερα η υψηλότερη φωτοβολταϊκή απόδοση είναι ίση με 25.2%.

Μέχρι και σήμερα, οι αποδοτικότερες περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες είναι με βάση τα οργανικά κατιόντα MA^+ , FA^+ και τον μόλυβδο, που όμως υστερούν σε σταθερότητα όταν εκτίθενται σε οξυγόνο, υγρασία και θερμότητα. Έχουν προταθεί διάφοροι τρόποι που μετριάζουν τα παραπάνω ζητήματα [238], [239], [240], [241], [242], [243], [244], [245], χωρίς όμως να τα εξαλείφουν. Μια εναλλακτική πρόταση αποτελεί η αντικατάσταση των οργανικών κατιόντων με τα ανόργανα ιόντα καισίου (Cs^+). Οι ανόργανοι περοβσκίτες δεν αποσυντίθενται εύκολα με την παρουσία θερμότητας και υγρασίας λόγω απουσίας των πτητικών και οργανικών κατιόντων [246]. Αρχικά οι ανόργανες περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες ήταν με βάση τον κασσίτερο, πχ. $CsSnI_3$. Οι φωτοβολταϊκές αποδόσεις των κυψελίδων ήταν μόλις 2% μέχρι το 2014 [247], [248]. Αντικατάσταση του κασσίτερου με μόλυβδο, $CsPbBr_3$ αύξησε την απόδοση στο ~ 6% αλλά και τη θερμική σταθερότητα των κυψελίδων, ως τους 580°C [249]. Το 2016, ο πρώτος ανόργανος περοβσκίτης μικτών αλογόνων $CsPbI_2Br$ παρουσίασε απόδοση 10% [250]. Η βέλτιστη απόδοση μέχρι σήμερα είναι 17% με τον ανόργανο περοβσκίτη $CsPbI_3$ [251].

Τέλος, το 2012 ο Chung και οι συνεργάτες του αντικατέστησαν τον τοξικό μόλυβδο με τον κασσίτερο και μελέτησαν τη χρήση της ανόργανης περοβσκιτικής δομής $CsSnI_3$ ως υλικό μεταφοράς οπών (HTM). Οι στερεού τύπου ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες παρουσίασαν απόδοση ίση με 8.5% [252]. Το 2014 μελετήθηκε ως HTM και ο Cs_2SnI_6 περοβσκίτης σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες με σύμπλοκα ρουθηνίου ή πορφυρίνες ή και συνδυασμός αυτών [253]. Σημειώθηκε απόδοση ίση με 4.63% για ευαισθητοποίηση των DSSCs με τη Z907 χρωστική και τιμή 6.97% στην περίπτωση της συν-ευαισθητοποίησης του υμενίου. Στο 9^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται ανόργανες περοβσκιτικές δομές της μορφής Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$), που ενσωματώνονται επιτυχώς ως μεταφορείς οπών σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες.

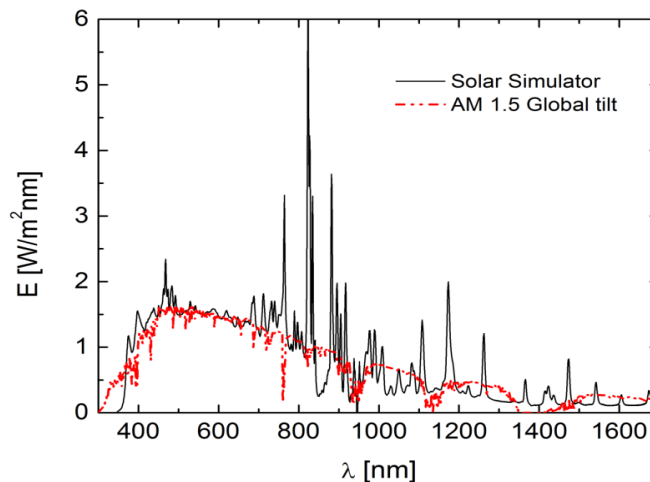
ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

3.1 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός

Η ικανότητα των φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων να μετατρέπουν την εισερχόμενη ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια (η , %), αποτελεί το βασικότερο χαρακτηριστικό τους που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} \quad (3.1),$$

όπου P_{in} είναι η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και P_{out} είναι η ισχύς εξόδου από το ηλιακό κελί. Για να είναι αξιόπιστη και συγκρίσιμη η μελέτη των ηλιακών κελιών και ανεξάρτητη από τις συνθήκες μέτρησης (εποχή, καιρικές συνθήκες, ώρα της ημέρας), έχει καθιερωθεί μια πρότυπη διαδικασία ακτινοβολήσης με εξομοιωτή ηλιακού φωτός. Στη συγκεκριμένη εργασία, η διέγερση του ευαισθητοποιητή πραγματοποιείται από πηγή φωτός 300W - Xe (Oriel), αφού πρώτα γίνει η καθιερωμένη ευθυγράμμιση με ένα πρότυπο ηλιακό κελί πυριτίου.

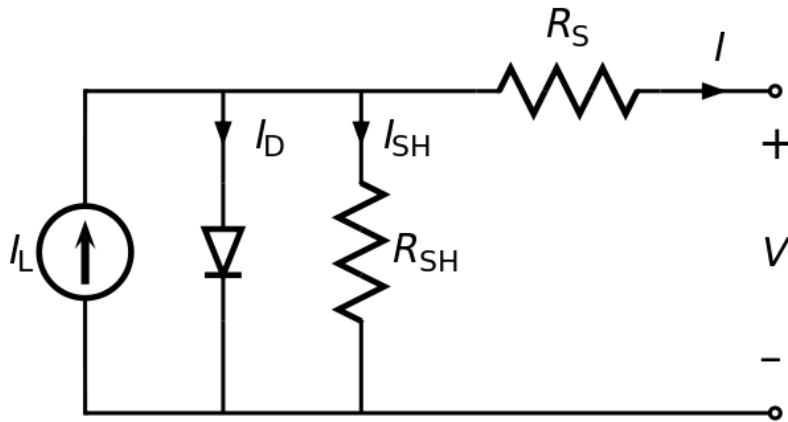


Σχήμα 3.1: Φασματική κατανομή ακτινοβολίας πηγής Xe προσομοιωτή ηλιακού φωτός και το φάσμα του φίλτρου AM 1.5 G [254].

Το φάσμα εκπομπής της λάμπας Xe προσομοιάζει σε μεγάλο βαθμό το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1. Η πηγή φωτός συνδυάζεται με οπτικό

φίλτρο AM 1.5 G (1 ήλιος, 1000 W m^{-2}) ενώ για μικρότερες εντάσεις ηλιακής ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται φίλτρα ουδέτερης πυκνότητας.

Ένα ηλιακό στοιχείο περιγράφεται από το απλοποιημένο ηλεκτρικό διάγραμμα του σχήματος 3.2. Στην πραγματικότητα κανένα ηλιακό κελί δεν συμπεριφέρεται ιδανικά και έτσι στο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα προστίθεται μια αντίσταση διακλάδωσης (shunt resistance, R_{SH}) και μια σειριακή αντίσταση (series resistance, R_S). Στην περίπτωση των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων, η R_{SH} σχετίζεται με την έλλειψη της εσωτερικής ικανότητας διαχωρισμού των φορέων μεταξύ του φωτοηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη, ενώ η R_S προέρχεται από την αντίσταση των υλικών του κελιού, δηλαδή την αντίσταση από το υμένιο της τιτανίας, τον ηλεκτρολύτη και τις μεταλλικές επαφές. Για υψηλές εντάσεις ακτινοβολίας μπορεί να υπάρξουν σοβαρές απώλειες [255].



Σχήμα 3.2: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου.

Από την εξίσωση Shockley για τη διάοδο, το ρεύμα που τη διαρρέει μεταβάλλεται συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης:

$$I(V) = I_L - I_0 \left(e^{q \left(\frac{V + R_S I}{n k T} \right)} - 1 \right) - \left(\frac{V + R_S I}{R_{SH}} \right) \quad (3.2),$$

όπου I_L είναι το φωτοπαραγόμενο ρεύμα, I_0 το ρεύμα κορεσμού της διόδου, n ο συντελεστής ιδανικότητας της διόδου (για ιδανική διάοδο ισούται με 1), k η σταθερά Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T η απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin και q είναι το στοιχειώδες φορτίο ίσο με $1.6 \times 10^{-19} \text{ Coulombs}$. Η σχέση (3.2) περιγράφει τα μεγέθη τάση και ρεύμα στα ηλιακά στοιχεία.

Βασικές παράμετροι για τον χαρακτηρισμό ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου αποτελούν επιπλέον το ρεύμα βραχυκύκλωσης (I) ή πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}), η τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}) και ο παράγοντας πλήρωσης (FF) (σχήμα 3.3).

Πυκνότητα ρεύματος (J_{sc}) βραχυκύκλωσης είναι η πυκνότητα φωτορεύματος της κυψελίδας, δηλαδή η καθαρή πυκνότητα ρεύματος που δημιουργείται στην κυψελίδα λόγω της διέγερσης που προκαλούν τα φωτόνια στο ενεργό υλικό. Υπολογίζεται με μηδενικό εφαρμοζόμενο δυναμικό και είναι συνάρτηση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}) είναι το δυναμικό του ηλιακού στοιχείου που μετρείται όταν το ρεύμα που το διαρρέει είναι μηδενικό ($I = 0$). Σε αυτήν την περίπτωση οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας είναι σχεδόν επίπεδες. Παραμελώντας την τιμή της αντίστασης διακλάδωσης, R_{SH} που σε αυτήν την περίπτωση είναι αρκετά υψηλή, η τάση ανοικτού κυκλώματος δίνεται από τη σχέση (3.3).

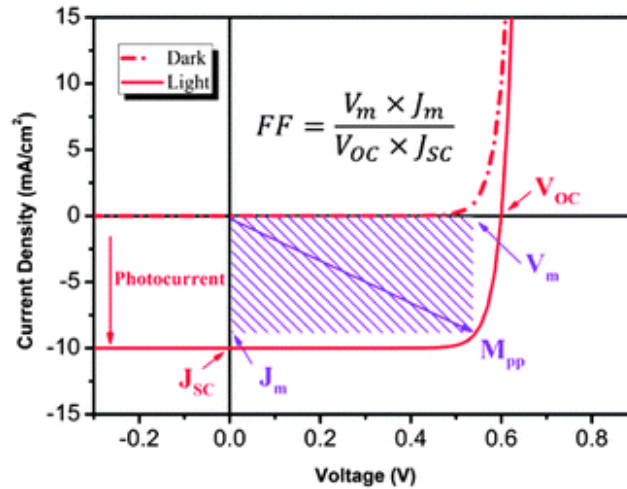
$$V_{oc} = n \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (3.3)$$

Από τη σχέση 3.3 φαίνεται πως η V_{oc} τιμή αυξάνεται εκθετικά με το φωτοπαραγόμενο ρεύμα και κατά συνέπεια και με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η V_{oc} είναι ανεξάρτητη από την επιφάνεια του φωτοβολταϊκού κελιού.

Ο παράγοντας πλήρωσης FF (σχέση 3.4) είναι η παράμετρος που ορίζει πόσο προσεγγίζει το φωτοβολταϊκό κελί την ιδανική συμπεριφορά. Δηλαδή, σε τι ποσοστό η μέγιστη αποδιδόμενη ισχύς από το κελί πλησιάζει την ιδανική συμπεριφορά της πηγής σταθερού ρεύματος στην περιοχή τάσεων από 0 έως V_{oc} .

$$FF = \frac{V_m \times J_m}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (3.4),$$

όπου το γινόμενο $V_m \times J_m$ ορίζει τη μέγιστη αποδιδόμενη ισχύ του φωτοβολταϊκού κελιού. Τα παραπάνω αποτυπώνονται στο χαρακτηριστικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος – τάσης του σχήματος 3.3. Πρακτικά ο παράγοντας πλήρωσης δείχνει πόσο ‘εύκολα’ ή ‘δύσκολα’ εξέρχονται τα φωτοπαραγόμενα φορτία από το φωτοβολταϊκό κελί [256].

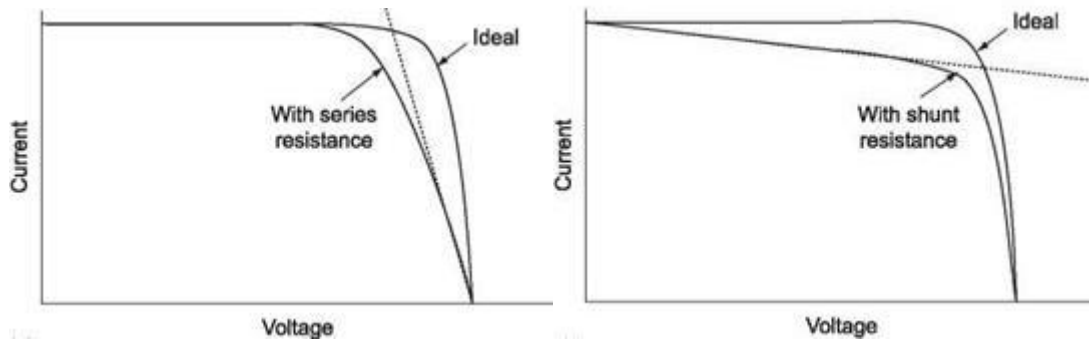


Σχήμα 3.3: Χαρακτηριστικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος – τάσης (φως και σκοτάδι) για φωτοευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα. Υποδεικνύονται όλες οι χαρακτηριστικές παράμετροι.

Έχοντας ορίσει τα παραπάνω μεγέθη, η απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική υπολογίζεται από τη σχέση 3.5:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_m \times J_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (3.5)$$

Στο σχήμα 3.4 παρουσιάζεται η επίδραση των R_{SH} , R_S αντιστάσεων στον παράγοντα πλήρωσης και κατ' επέκταση στην τελική απόδοση μετατροπής ισχύος του κελιού.



Σχήμα 3.4: Επίδραση των R_S και R_{SH} αντιστάσεων στο χαρακτηριστικό J-V διάγραμμα.

Για την απεικόνιση του χαρακτηριστικού διαγράμματος πυκνότητας ρεύματος – τάσης (J-V), οι μετρήσεις πραγματοποιούνται με χρήση ενός ποτενσιοστάτη Autolab (Eco Chemie) συνδεδεμένο σε υπολογιστή. Η τάση ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και το ηλεκτρόδιο αναφοράς (που έχει βραχυκυκλωθεί με το αντίθετο ηλεκτρόδιο του ποτενσιοστάτη) εφαρμόζεται στην πίσω επαφή του ηλεκτροδίου εργασίας (ευαισθητοποιημένο υμένιο). Ουσιαστικά, ξεκινά η μέτρηση με το ηλιακό κελί να είναι σε κατάσταση βραχυκύκλωσης. Μετρείται το ρεύμα που το διαπερνά ενώ η τάση μεταβάλλεται από το 0 (ρεύμα

βραχυκύκλωσης) μέχρι την τάση ανοικτού κυκλώματος, V_{oc} με αντίστροφη όμως πόλωση. Στο σημείο αυτό που η τάση που εφαρμόζεται ισούται με V_{oc} , το ρεύμα που διαρρέει το ηλιακό κελί μηδενίζεται.

3.2 Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης

Η Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (ΗΦΕ) αποτελεί σημαντικότατο εργαλείο για τον in-situ χαρακτηρισμό των φωτοηλεκτροχημικών ηλιακών κελιών. Η μέθοδος είναι μη καταστρεπτική και παρέχει πλούσιες πληροφορίες σχετικά με τις φυσικές διαδικασίες που συμβαίνουν στο κελί. Παρέχει τη δυνατότητα μελέτης των συστατικών του κελιού δίνοντας σημαντικές πληροφορίες για τα ενεργειακά τους επίπεδα, την αντιστρεπτότητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και την κινητική των διεργασιών. Επιπλέον δίνει τη δυνατότητα χαρακτηρισμού των νέων υλικών που ενσωματώνονται στα ηλιακά κελιά ερμηνεύοντας ταυτόχρονα και τις φωτοβολταϊκές τους αποδόσεις. Λόγω της πολυπλοκότητας του φωτοβολταϊκού κελιού, η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων μπορεί να είναι ασαφής.

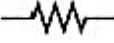
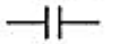



Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στη διαταραχή ενός συστήματος που βρίσκεται σε ισορροπία ή σε στατική κατάσταση με εφαρμογή ενός ημιτονικού σήματος και την ταυτόχρονη παρακολούθηση της συχνοτικής απόκρισης του συστήματος ως προς το αίτιο της διαταραχής. Στο συνεχές ρεύμα (που είναι μια ειδική περίπτωση του εναλλασσόμενου όταν η συχνότητα είναι ίση με το μηδέν) η τιμή της αντίστασης καθορίζεται από το νόμο του Ohm: $V = I \times R$. Χρησιμοποιώντας το νόμο του Ohm, επιβάλλεται μια σταθερή τάση (V), μετريέται το αντίστοιχο ηλεκτρικό ρεύμα (I) και υπολογίζεται η αντίσταση (R). Οι αντιστάσεις είναι τα στοιχεία που εμποδίζουν την κίνηση των ηλεκτρονίων σε ένα κύκλωμα συνεχούς ρεύματος. Στην περίπτωση του εναλλασσόμενου ρεύματος, εφαρμόζοντας ένα σήμα διέγερσης διαφορετικής κάθε φορά συχνότητας, δηλαδή μιας αρμονικής εναλλασσόμενης τάσης, $v(t) = V_m \sin(\omega t)$ καταγράφεται το εναλλασσόμενο ρεύμα $i(t) = I_m \sin(\omega t + \varphi)$ ως η απόκριση του συστήματος σε κάθε ανεξάρτητη συχνότητα. Η αντίστοιχη εξίσωση είναι: $V = I \times Z$ και υπολογίζεται από αυτή η εμπέδηση (σύνθετη αντίσταση) του συστήματος $Z(j\omega)$, όπου ω είναι η κυκλική συχνότητα (rad/sec), και φ είναι η διαφορά φάσης μεταξύ της τάσης και της έντασης του ρεύματος. Η εμπέδηση περιγράφει την απόκριση των ηλεκτρικών στοιχείων στη διέλευση ηλεκτρικών φορτίων στα εναλλασσόμενα κυκλώματα και εκφράζεται σε μονάδες Ohm (Ω). Σε αυτή την περίπτωση η ροή των ηλεκτρονίων εμποδίζεται, εκτός από τις αντιστάσεις, από τους

πυκνωτές και τα πηνία. Οι κυματομορφές διέγερσης του συστήματος είναι μικρής έντασης για να μην προκαλούν αλλαγές στις αρχικές ιδιότητες του συστήματος και οι μετρήσεις να είναι αξιόπιστες.

Η σύνθετη αντίσταση Z είναι μιγαδικό μέγεθος και αναπαρίσταται σε καρτεσιανές $Z(\omega) = Z_{Re} + jZ_{Im}$ ή πολικές συντεταγμένες $Z(\omega) = |Z|(\cos\theta + jsin\theta)$. Η διαφορά φάσης ορίζεται ως $\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}}\right)$ και το μέτρο της εμπέδησης ως $|Z| = \sqrt{(Z_{Re})^2 + (Z_{Im})^2}$.

Στον πίνακα 3.1 δίνεται η εμπέδηση για μερικά δομικά στοιχεία, από τα οποία μπορεί να αποτελείται το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα. Η ερμηνεία ενός φάσματος εμπέδησης βασίζεται στην περιγραφή ενός ηλεκτροχημικού συστήματος από ένα ηλεκτρικό κύκλωμα.

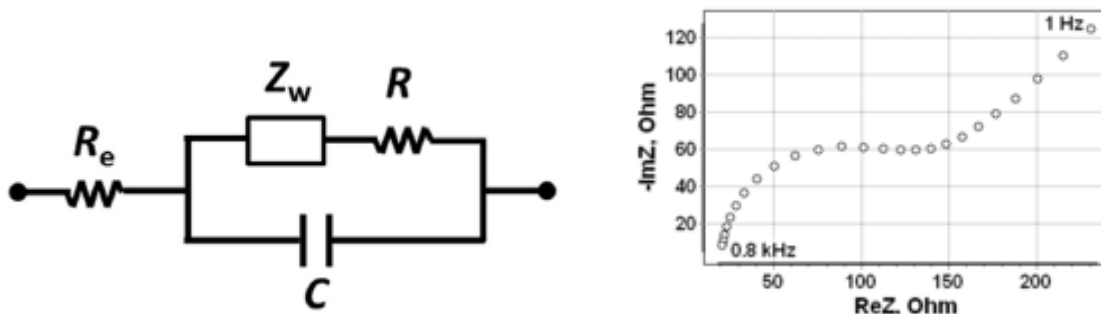
Πίνακας 3.1: Η εμπέδηση και η αγωγιμότητα για διάφορα δομικά στοιχεία.

Στοιχείο κυκλώματος		Εξίσωση εμπέδησης
Ωμική αντίσταση (R)		$Z = R + 0j$
Πυκνωτής (C)		$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$
Πηνίο (L)		$Z = 0 + j\omega L$
Αντίσταση Warburg (W)		$Z = \left(\frac{1}{Y_0}\right)\sqrt{j\omega}$
Voigt κύκλωμα (RC)		$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Η ροή των ηλεκτρονίων μπορεί να εμποδιστεί από αργές χημικές αντιδράσεις (ηλεκτρόδια με αργές κινητικές), από τη διάχυση και άλλες διεργασίες που μπορούν να αντιστοιχιστούν με αντιστάσεις, πυκνωτές και πηνία. Η ωμική αντίσταση (R) και ο πυκνωτής (C) είναι τα πιο κοινά χρησιμοποιούμενα στοιχεία για την περιγραφή των ηλεκτροχημικών μεθόδων ή του συστήματος. Επιπλέον, χρησιμοποιείται το constant phase element (CPE) στοιχείο που περιγράφει πιο γενικευμένα τον όρο της χωρητικότητας (δίνει την απόκλιση από την ιδανική χωρητικότητα) για πορώδεις κυρίως επιφάνειες και η Warburg αντίσταση (W) που σχετίζεται με φαινόμενα διάχυσης από και προς ένα ηλεκτρόδιο.

Το πιο απλό μοντέλο που περιγράφει ηλεκτροχημικά συστήματα είναι το κύκλωμα Randles του σχήματος 3.5. Σε αυτό η αντίσταση διάχυσης Warburg είναι σε σειρά με μια

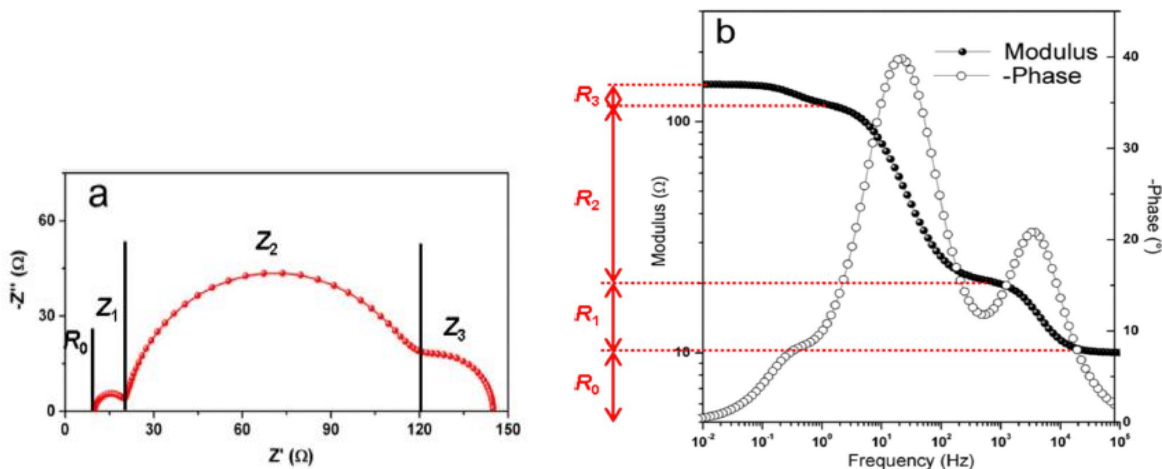
αντίσταση μεταφοράς φορτίου R . Στα περισσότερα, όμως, συστήματα χρησιμοποιούνται πιο πολύπλοκα ισοδύναμα κυκλώματα [257].



Σχήμα 3.5: Randles κύκλωμα και το αντίστοιχο Nyquist διάγραμμα.

Η παρουσίαση των πειραματικών δεδομένων μπορεί να δοθεί με δυο τύπους διαγραμμάτων. Ο πρώτος τρόπος αναπαριστά το μιγαδικό μέρος Z'' συναρτήσει του πραγματικού μέρους Z' της εμπέδησης και αναφέρεται ως διάγραμμα Nyquist ενώ ο δεύτερος είναι τα λεγόμενα Bode διαγράμματα που δίνουν τον λογάριθμο του μέτρου της εμπέδησης $\log|Z|$ ή τη διαφορά φάσης θ συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας $\log|f|$ (σχήμα 3.6). Στην τελευταία περίπτωση η εξάρτηση από τη συχνότητα είναι εμφανής και παρέχονται πληροφορίες για τον αριθμό των στοιχείων από τα οποία αποτελείται ένα κύκλωμα, ενώ στο διάγραμμα Nyquist δίνονται πληροφορίες για τη φύση των στοιχείων του κυκλώματος [258].

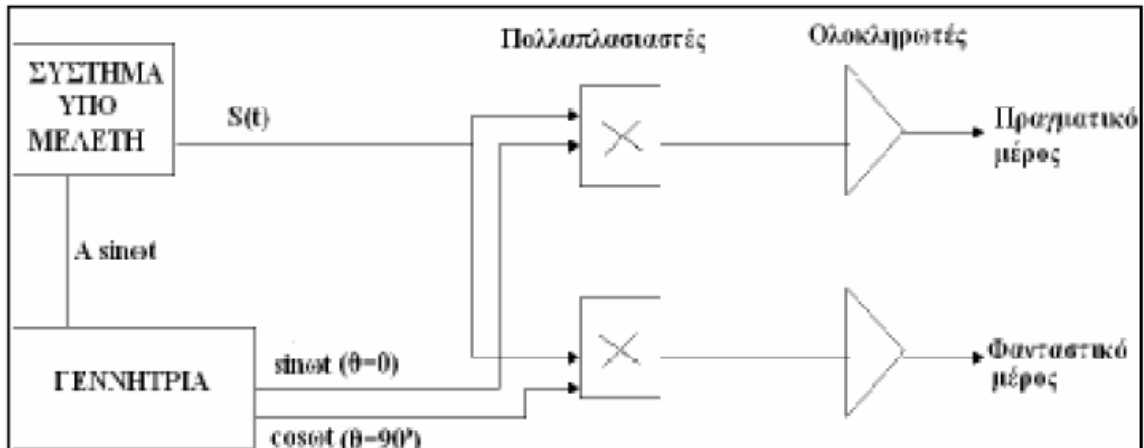
Τυπικά Nyquist και Bode διαγράμματα για ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, παρουσιάζονται στο σχήμα 3.6(a) και 3.6(b) αντίστοιχα. Και στις δυο αναπαραστάσεις είναι διακριτές τρεις χαρακτηριστικές περιοχές: στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων το τόξο ($Z1$) του Nyquist διαγράμματος αντιστοιχεί σε μια κορυφή στο Bode διάγραμμα, ένα μεγαλύτερο τόξο ($Z2$) αντιστοιχεί με τη σειρά του σε άλλη κορυφή του Bode διαγράμματος στις μεσαίες συχνότητες, και τέλος στις χαμηλές συχνότητες το τόξο ($Z3$) δίνεται με τρίτη κορυφή στο Bode. Επιπρόσθετα, μια επιπλέον αντίσταση R_0 ισούται με την τιμή εκκίνησης του πρώτου τόξου ($Z1$).



Σχήμα 3.6: (a) Nyquist και το αντίστοιχο Bode διάγραμμα για μια ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

Οι τρεις χαρακτηριστικές κορυφές που παρατηρούνται στα διαγράμματα εμπέδησης των DSSCs αποδίδονται στις εξής διεργασίες: στη διάχυση Nernst των ιόντων στον ηλεκτρολύτη (για συχνότητες χαμηλότερες του 1 Hz), στη μεταφορά ηλεκτρονίων στο υμένιο της τιτανίας και τις επανασυνδέσεις ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού με τον ηλεκτρολύτη (περιοχή συχνοτήτων από 1 Hz έως kHz), και στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου στο αντίθετο ηλεκτρόδιο (περιοχή υψηλών συχνοτήτων - άνω του 1 kHz). Για την περιγραφή των διαγραμμάτων απαιτούνται τα κάτωθι κυκλωματικά στοιχεία: R_0 αντίσταση σε σειρά με τα παράλληλα στοιχεία R_1CPE_1 που αντιστοιχούν στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου και τη χωρητικότητα διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, και τα R_2CPE_2 που αντιστοιχούν στην αντίσταση επανασύνδεσης των φορέων και τη χημική χωρητικότητα στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτη και τέλος το στοιχείο Z_3 που περιγράφει την εμπέδηση διάχυσης των ιόντων στον ηλεκτρολύτη. [259], [260], [261], [262]. Περισσότερα για τα κυκλωματικά στοιχεία και τον τρόπο που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση ενός φάσματος, αναφέρονται στις ενότητες που γίνεται χρήση της μεθόδου.

Για τις μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης χρησιμοποιήθηκε ο σταθμός εργασίας της Autolab που διαθέτει μια γεννήτρια εναλλασσόμενης τάσης σε συχνότητες από 10 μ Hz έως και 1 MHz και έναν αναλυτή απόκρισης συχνοτήτων (FRA 2) με διακριτική ικανότητα 0.003% στην παραπάνω περιοχή συχνοτήτων. Ο FRA περιέχει μια γεννήτρια που εφαρμόζει ένα ημιτονικό ή τετραγωνικού παλμού σήμα διέγερσης στο υπό μελέτη σύστημα, ενώ ο έλεγχος της συχνότητας και του τύπου του σήματος γίνεται μέσω υπολογιστή (σχήμα 3.7).



Σχήμα 3.7: Απεικόνιση του αναλυτή απόκρισης συχνότητας (FRA).

Οι αναλυτές απόκρισης συχνότητας με παράλληλη χρήση κατάλληλου λογισμικού εξάγουν τις τιμές της εμπέδησης, π.χ. με τη μορφή διαγραμμάτων Nyquist ή Bode.

3.3 Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός

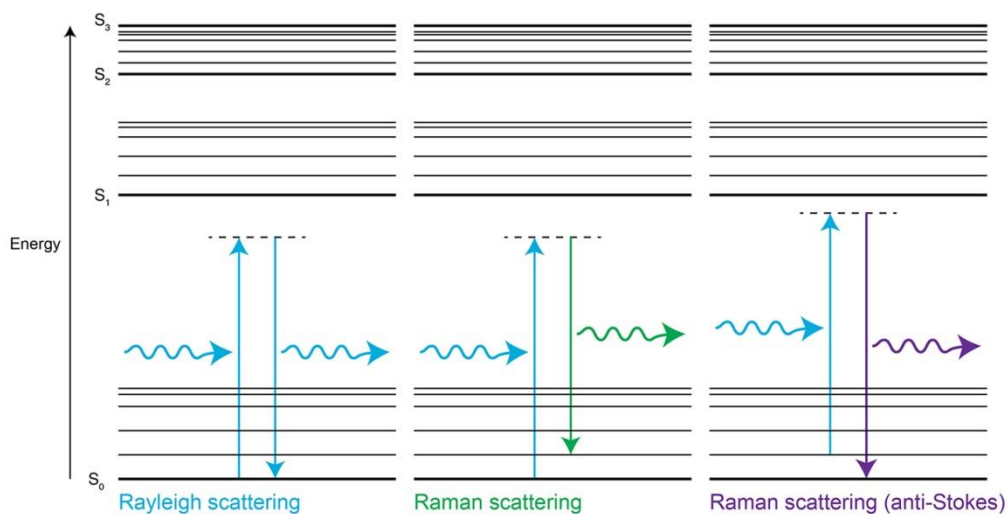
3.3.1 Φασματοσκοπία Raman

Φασματοσκοπία Raman είναι η μέθοδος που παρατηρεί και μελετά τις δονητικές ταλαντώσεις των δομικών λίθων ενός κρυσταλλικού σώματος. Με τον όρο ταλάντωση περιγράφεται μία συγκεκριμένη συλλογική κίνηση του συνόλου των ατόμων στον κρύσταλλο και όχι ταλαντώσεις μεμονωμένων ατόμων. Το φαινόμενο Raman, που αναφέρεται στην αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη και πιο συγκεκριμένα στη μη-ελαστική σκέδαση του φωτός, αποδείχτηκε πειραματικά το 1928 από τον Ινδό φυσικό C. V. Raman, για το οποίο και τιμήθηκε το 1930 με το βραβείο Nobel Φυσικής.

Όταν κάποιο σύστημα ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία (συνήθως από την περιοχή του ορατού φάσματος), τότε η διάχυτη ακτινοβολία που σκεδάζεται σε διευθύνσεις διαφορετικές από τη διεύθυνση πρόσπτωσης, διέλευσης ή ανάκλασης, περιέχει νέες φασματικές περιοχές (σε συχνότητες διαφορετικές από εκείνη της προσπίπτουσας ακτινοβολίας).

Στη σκέδαση Raman, τα περισσότερα φωτόνια σκεδάζονται με ενέργειες μικρότερες από αυτές της ελαστικής σκέδασης (Stokes ακτινοβολία, ω_s), ενώ άλλα σκεδάζονται με μεγαλύτερες ενέργειες (σκέδαση Anti-Stokes, ω_a). Η Stokes ακτινοβολία οφείλεται στη

διέγερση του συστήματος από μια βασική του κατάσταση μέσω απορρόφησης της ακτινοβολίας, ενώ η Anti-Stokes οφείλεται στην αλληλεπίδραση του προσπίπτοντος φωτονίου με μια ήδη διεγερμένη κατάσταση του συστήματος, όπου η επιπλέον ενέργεια δόνησης του μορίου αυτή τη φορά απελευθερώνεται. Τα παραπάνω αποδίδονται στο ενεργειακό διάγραμμα που ακολουθεί (σχήμα 3.8).



Σχήμα 3.8: Ενεργειακό διάγραμμα ελαστικής (Rayleigh) και ανελαστικής (Raman) σκέδασης.

Σε κατάσταση θερμοκρασιακής ισορροπίας ο πληθυσμός των υψηλότερων ενεργειακά επιπέδων ενός μορίου είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο των χαμηλότερων επιπέδων, μειούμενος εκθετικά σε σχέση με αυτόν του θεμελιώδους (κατανομή Boltzmann). Έτσι, τα φάσματα Raman εμφανίζουν στην περιοχή των γραμμών Stokes κορυφές με εντάσεις ισχυρότερες από τις αντίστοιχες της περιοχής anti-Stokes. Και οι δυο περιοχές δίνουν τις ίδιες πληροφορίες, ενώ συνηθίζεται να καταγράφεται μόνο η περιοχή Stokes του φάσματος. Επιπλέον στον άξονα των τετμημένων μιας γραφικής παράστασης παρουσιάζεται η συχνότητα σε cm^{-1} . Τονίζεται ότι το μέγεθος των κορυφών Raman είναι ανεξάρτητο από το μήκος κύματος διέγερσης.

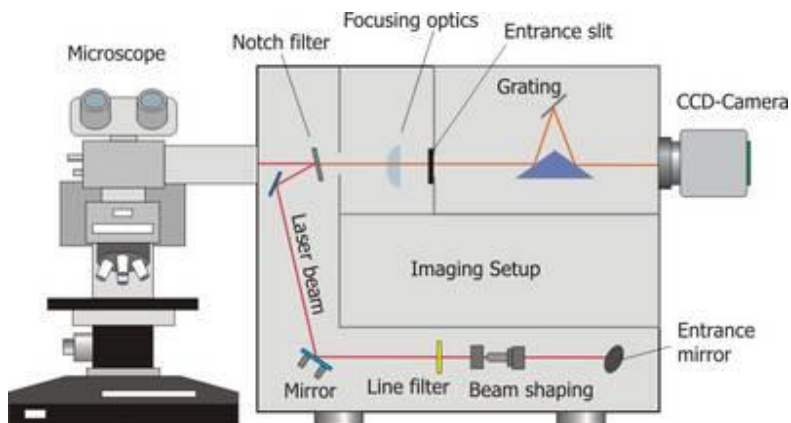
Κάθε χημικό είδος, δίνει το δικό του χαρακτηριστικό δονητικό φάσμα Raman, το οποίο εύκολα χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό του προσδιορισμό, ενώ το φάσμα του επηρεάζεται ελάχιστα από την ανάμιξη του με άλλα είδη. Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι μιας και το φάσμα αποτελείται συνήθως από καλά σχηματισμένες οξείες γραμμές (κορυφές), παραμένει ευδιάκριτο και αναγνωρίσιμο για σκοπούς ποιοτικής ανάλυσης. Η φασματοσκοπία Raman είναι πολύ εύκολα εφαρμόσιμη και σε υγρά μέσα. Σε συστήματα όπου συμβαίνουν χημικές

αλληλεπιδράσεις, η παρουσία νέων χημικών ειδών μπορεί να ανιχνευθεί με την εμφάνιση νέων κορυφών στο φάσμα. Άλλα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι δε διαταράσσει καταστάσεις χημικής ισορροπίας, δίνοντας πληροφορίες για χημικώς κινητικά είδη τα οποία δε θα μπορούσαν να γίνουν αντιληπτά με τις συνήθεις αναλυτικές μεθόδους.

Μια τυπική πειραματική διάταξη καταγραφής φασμάτων Raman αποτελείται κυρίως από τα εξής μέρη (σχήμα 3.9):

- 1) Μία πηγή δέσμης μονοχρωματικού φωτός laser. Το φως αυτό μπορεί να ανήκει στο ορατό, το υπέρυθρο ή το υπεριώδες φάσμα.
- 2) Ένα σύστημα φωτισμού του δείγματος καθώς και οπτικά συλλογής φωτός.
- 3) Ένα σύστημα εκλογής και απομόνωσης φωτονίων συγκεκριμένων μηκών κύματος.
- 4) Έναν ανιχνευτή. Προτιμάται ο ανιχνευτής συζευγμένων φορτίων ή αλλιώς μια κάμερα CCD λόγω της ευαισθησίας που παρουσιάζει στην ανίχνευση φωτονίων.

Το σκεδαζόμενο από το δείγμα φως συλλέγεται από έναν φακό και διέρχεται από ένα φίλτρο συμβολής ή ένα φασματόμετρο ώστε να γίνει τελικά η καταγραφή του φάσματος.



Σχήμα 3.9: Σχηματική απεικόνιση μιας πειραματικής διάταξης καταγραφής φασμάτων Raman.

Η καταγραφή των φασμάτων γίνεται γραμμικά ως προς την συχνότητα (και όχι ως προς το μήκος κύματος) της ακτινοβολίας. Τα φασματόμετρα είναι βαθμονομημένα, ως προς τη συχνότητα, σε μονάδες κυματαριθμών (wavenumbers), που ορίζονται ως: $\omega [cm^{-1}] = \frac{1}{\lambda [cm]}$.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Στην παρούσα ενότητα περιγράφεται λεπτομερώς το πειραματικό μέρος του συνόλου της διατριβής – παρασκευή υλικών και κατασκευή των ηλιακών κυψελίδων – με εξαίρεση το αντίστοιχο μέρος του Κεφαλαίου 5. Σε πρώτη φάση αναφέρονται τα φωτοηλεκτρόδια και έπειτα δίνεται η παρασκευή των ηλεκτρολυτών και των αντίθετων ηλεκτροδίων.

Στην ενότητα 2.3.4. δόθηκε μια τυπική δομή της ανόδου, δίχως να έχει τονιστεί η σημασία του λεπτού συμπαγούς υποστρώματος διοξειδίου του τιτανίου που εναποτίθεται πάνω στο FTO υπόστρωμα. Η προσθήκη αυτή αποτελεί σημαντικό σημείο μελέτης της βιβλιογραφίας, καθώς φαίνεται να παρεμποδίζει την επαφή του ηλεκτρολύτη με το ίδιο το FTO. Κατά αυτόν τον τρόπο, δυσχεραίνεται η δράση του μηχανισμού της επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων από το FTO με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη [263] και ελέγχεται το ρεύμα σκότους που διαρρέει την κυψελίδα. Η επίδραση της κατεργασίας του συμπαγούς υποστρώματος δεν έχει πλήρως διαλευκανθεί, παρά τις εκτεταμένες μελέτες για την κατανόηση της ηλεκτρονιακής μεταφοράς και της επανασύνδεσης. Στις ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες που περιέχουν ηλεκτρολύτη με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Γ/I_3^- , η επανασύνδεση των ηλεκτρονίων της τιτανίας με την οξειδωμένη μορφή της χρωστικής είναι αμελητέα, λόγω της γρήγορης αναγέννησης της χρωστικής από το Γ [264]. Οπότε, η παρεμπόδιση της επανασύνδεσης των φωτοδιεγειρόμενων ηλεκτρονίων από το I_3^- ιόν, φαίνεται πως επηρεάζει σημαντικά την επίτευξη της μέγιστης φωτοτάσης (V_{oc}). Από την εργασία του Kay, ενώ φαίνεται πως υπάρχει όντως μικρή μείωση του ρεύματος σκότους, το ρεύμα αυτό είναι αμελητέο συγκρινόμενο με το ρεύμα σκότους που δημιουργείται από το ευαισθητοποιημένο υμένιο [265]. Σε μερικές μελέτες παρουσιάζεται αύξηση της φωτοτάσης με την εισαγωγή του συμπαγούς υποστρώματος πριν το ενεργό στρώμα τιτανίας [266], ενώ σε άλλες σημειώνεται μη θετική επίδραση [267]. Έχει επίσης παρατηρηθεί ότι η δράση της επανασύνδεσης είναι ισχυρή κοντά στο FTO υπόστρωμα και όχι στο υμένιο της τιτανίας, προτείνοντας τη μη χρησιμότητα του συμπαγούς υποστρώματος μετά το FTO [268]. Στην εργασία του Ito μελετήθηκαν ευαισθητοποιημένα και μη υμένια ως προς το ρεύμα σκότους. Τα μη ευαισθητοποιημένα υμένια παρουσίασαν σημαντική μείωση του ρεύματος σκότους με την

προσθήκη του συμπαγούς υποστρώματος αλλά και με την κατεργασία με τετραχλωριούχο τιτανία (TiCl_4) μετά το ενεργό στρώμα τιτανίας, υποδεικνύοντας ότι η αναγωγή του τριϊωδίου στο εκτεθειμένο FTO είναι υπεύθυνη για το υψηλό ρεύμα σκότους. Στην ίδια εργασία αποδείχθηκε πως και μόνο η χρήση των συμπλόκων ρουθηνίου (N719 εν προκειμένω) αρκεί για τη μείωση του ρεύματος σκότους στη διεπιφάνεια FTO/ηλεκτρολύτης, ενώ ο συνδυασμός και των δυο μειώνει τελικά τη φωτοτάση [269]. Ηλιακές κυψελίδες με βάση ηλεκτρολύτη κοβαλτίου, δεν συνδυάζονται επιτυχώς με σύμπλοκα ρουθηνίου, καθώς ευνοείται η επανασύνδεση των ηλεκτρονίων της τιτανίας με τα Co^{3+} κατιόντα [270], ενώ «ταιριάζουν» με τις περισσότερες οργανικές χρωστικές, που εξαιτίας της εκτεταμένης δομής τους, απωθούν την απώλεια των ηλεκτρονίων από την επιφάνεια της τιτανίας [271].

Το συμπαγές υπόστρωμα κατασκευάζεται με διάφορες τεχνικές μερικές εκ των οποίων: ο βομβαρδισμός με ιόντα (sputter deposition) [269], [272], η βύθιση σε διάλυμα (dip-coating) [273], η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition) [274] και ο ψεκασμός με πυρόλυση (spray pyrolysis) [275]. Ειδικότερα, η κατασκευή συμπαγούς τιτανίας με βύθιση του FTO σε υδατικό TiCl_4 διάλυμα, χρησιμοποιείται ευρέως, καθώς έχει αποδειχθεί πως βελτιώνει σημαντικά τις παραμέτρους των χαμηλής απόδοσης ηλιακών κυψελίδων. Παρόμοιες διαδικασίες τηρούνται και για την τελική επεξεργασία του υμενίου με TiCl_4 , που είναι καθοριστικής σημασίας για την αύξηση της απόδοσης των ηλιακών κυψελίδων [276], [277]. Η ανόπτηση σε θερμοκρασίες άνω των $400\text{ }^\circ\text{C}$ μετατρέπει το ιόντα από το TiCl_4 διάλυμα σε κρυσταλλίτες τιτανίας πάνω στο δίκτυο της νανοδομημένης τιτανίας. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η αύξηση της ενεργούς επιφάνειας των υμενίων, η ενίσχυση της χημειορόφησης της χρωστικής και τελικώς η βέλτιστη εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας. Ωστόσο έχει παρατηρηθεί πως κυψελίδες με TiCl_4 κατεργασία (μετά το ενεργό στρώμα τιτανίας) παρουσιάζουν μετατόπιση της ενεργειακής στάθμης Fermi, με τη φωτοτάση να μην επηρεάζεται αρνητικά λόγω της μείωσης που επέρχεται στον ρυθμό της επανασύνδεσης [278]. Αυτό το υπέρλεπτο στρώμα τιτανίας δρα σαν εμπόδιο στην επανασύνδεση, και συνεπώς τα φωτοδιεγειρόμενα ηλεκτρόνια «ταξιδεύουν με ασφάλεια» από το μεσοπορώδες στο FTO υπόστρωμα. Η πυκνότητα των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού αυξάνεται όπως και η απόδοση.

4.1 Κατασκευή των υμενίων

4.1.1 Προετοιμασία του υποστρώματος

Διάφανο, αγώγιμο γυαλί οξειδίου του κασσιτέρου, εμπλουτισμένο με φθόριο ($\text{SnO}_2:\text{F}$, εν συντομία FTO) χρησιμοποιείται για αγώγιμο υπόστρωμα για την εναπόθεση της τιτανίας. Η προετοιμασία των FTO υποστρωμάτων περιλαμβάνει τον ενδεδειγμένο καθαρισμό τους σε λουτρό υπερήχων με υδατικό διάλυμα του τασιενεργού πολύ(οξοαιθυλένο) - (1,1,3,3 - τετραμεθυλοβούτυλο) φαινυλαιθέρα (εμπορική ονομασία Triton X-100), το οποίο και απομακρύνεται προσεχτικά με απιονισμένο νερό. Ακολουθούν διαδοχικά, πλύσεις σε διαλύματα αιθανόλης και ακετόνης και το στέγνωμα των υποστρωμάτων για απομάκρυνση της υγρασίας.

4.1.2 Παρασκευή του συμπαγούς υμενίου

Όπου απαιτείται, προηγείται η επίστρωση του λεπτού συμπαγούς στρώματος τιτανίας πριν την εναπόθεση του μεσοπορώδους στρώματος για τη μείωση της επανασύνδεσης. Η επίστρωση επιτυγχάνεται με την εμφύσηση των καθαρών FTO υποστρωμάτων σε υδατικά διαλύματα TiCl_4 (40 mM) στους 70°C για 30 min. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και ακολουθεί η ανόπτησή τους.

4.1.3 Κατασκευή μονο- και πολυστρωματικών υμενίων

4.1.3.1 Μονοστρωματικά υμένια τιτανίας

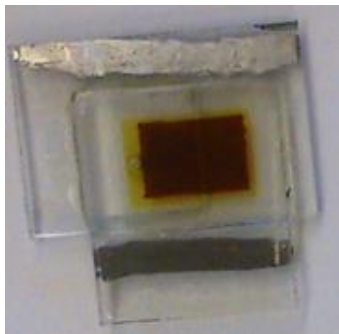
Μονοστρωματικά υμένια τιτανίας χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη του μηχανισμού αλληλεπίδρασης του οξειδοαναγωγικού ζεύγους με τον ηλεκτρολύτη, όπως παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 6.

Πάνω σε αγώγιμο υπόστρωμα FTO εναποτίθεται, με την τεχνική doctor blade, στρώμα τιτανίας της εταιρίας Solaronix με την εμπορική ονομασία DSP. Η πάστα αποτελείται από μίξη μικρών (15-20 nm) και μεγάλων (>100 nm) νανοσωματιδίων, εξασφαλίζοντας μεγάλη ενεργό επιφάνεια και αυξημένη διάχυση της ηλιακής ακτινοβολίας. Η πυροσυσσωμάτωση των νανοσωματιδίων γίνεται: στους 125°C για 5 λεπτά, στους 325°C για 15 λεπτά και στους 525°C για 30 λεπτά. Έπειτα, πραγματοποιείται η επεξεργασία του υμενίου με τη βύθισή του σε υδατικό διάλυμα 40 mM TiCl_4 στους 70°C για 60 λεπτά και η εκ νέου ανόπτησή του στους 450°C για 60 λεπτά. Η τελική μορφή των υμενίων περιγράφεται συνοπτικά: FTO/DSP/ TiCl_4 , με πάχος ~ 6μm.

4.1.3.2 Υμένια της εταιρίας GreatCell Solar

Ευαισθητοποιημένα κελιά με φωτοανόδους πολλαπλών στρωμάτων τιτανίας κατασκευάστηκαν από την εταιρία GreatCell Solar στο πλαίσιο της συνεργασίας με το εργαστήριο «Διεργασίες νανοτεχνολογίας για μετατροπή ηλιακής ενέργειας και προστασία του περιβάλλοντος». Χρησιμοποιούνται και μελετώνται στο Κεφάλαιο 7, όπου τα προβιομηχανικά κελιά της εταιρίας, θερμαίνονται στους 85°C για 3000 ώρες και μελετώνται αναλυτικά (σχήμα 4.1).

Αρχικά γίνεται η επίστρωση του συμπαγούς στρώματος τιτανίας από διάλυμα TiCl_4 . Ακολουθούν 2 στρώματα της διάφανης πάστας τιτανίας με την εμπορική ονομασία 18NR-T (GreatCell Solar) που περιέχει νανοσωματίδια με διάμετρο (κατά μέσο όρο) 20 nm. Τα υμένια ψήνονται σε θερμοκρασία άνω των 500 °C, για την εξάτμιση των οργανικών στοιχείων και έπειτα πραγματοποιείται κατεργασία με διάλυμα TiCl_4 . Η τελική μορφή των υμενίων περιγράφεται συνοπτικά: FTO/2 TiCl_4 /18NR-T/ TiCl_4 , πάχους 10–12 μm .



Σχήμα 4.1: Σφραγισμένο ευαισθητοποιημένο ηλιακό κελί της εταιρίας GreatCell Solar.

4.1.3.3 Υμένια για κυψελίδες με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{Co}^{2+/3+}$

Στην περίπτωση των ηλιακών κυψελίδων που περιέχουν ηλεκτρολύτη κοβαλτίου κατασκευάζονται πολυστρωματικές άνοδοι. Για υπόστρωμα χρησιμοποιείται αγωγίμο γυαλί της εταιρίας Pilkington Solar, με πάχος 3.2 mm και αντίσταση επιφάνειας 8 Ω /sq. Το συμπαγές λεπτό στρώμα τιτανίας πραγματοποιείται με βύθιση των υμενίων σε υδατικό διάλυμα (40 mM) TiCl_4 για 30 λεπτά στους 70°C. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Στη συνέχεια πραγματοποιείται επίστρωση ενός στρώματος από την αραιωμένη (60% w) πάστα τιτανίας 18NR-T με διάλυμα αιθυλικής κυτταρίνης και τερπινεόλης (1:9 w/w). Η κωδική ονομασία της τροποποιημένης πάστας είναι NRTm. Η επίστρωση γίνεται με την τεχνική της ράβδου (doctor-

blade). Τα υμένια θερμαίνονται στους 125°C για 6 λεπτά και έπειτα ακολουθεί επίστρωση, με την ίδια τεχνική, του στρώματος σκέδασης, που προκύπτει από τις κατάλληλα τροποποιημένες πάστες τιτανίας WER2-O (GreatCell Solar) και 18NR-T. Τα υμένια θερμαίνονται στους 125°C (5 λεπτά) και πυροσυσσωματώνονται στους 325°C (15 λεπτά) και 525°C για 30 λεπτά (ρυθμός θέρμανσης: 5°C/λεπτό). Η διαδικασία ολοκληρώνεται με την κατεργασία του υμενίου με $TiCl_4$ για 30 λεπτά στους 70°C και με την εκ νέου θέρμανση στους 400°C για 30 λεπτά. Η τελική μορφή των υμενίων περιγράφεται συνοπτικά: FTO/2TiCl₄/NRTm/WER2-HP/ TiCl₄.

4.1.4 Κατεργασία με διάλυμα $TiCl_4$

Σε όλα τα υπό μελέτη συστήματα, τα υμένια έχουν υποστεί κατεργασία με υδατικό διάλυμα $TiCl_4$ μετά την εναπόθεση της μεσοπορώδους πάστας ή του στρώματος σκέδασης. Συγκεκριμένα, το υμένιο τοποθετείται σε γυάλινο τρυβλίο πέτρι μέσα σε υδατικό διάλυμα τετραχλωριούχου τιτανίας 40mM για 30 λεπτά στους 70°C. Ακολουθεί το ψήσιμο των υμενίων στους 400°C για 1 ώρα.

4.2 Ευαισθητοποίηση

Για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα συμπλόκων ρουθηνίου και οργανικών χρωστικών, όπως παρουσιάζονται παρακάτω:

Σύμπλοκα ρουθηνίου

- Z907: 0.3 mM της σκόνης Z907 και ίσα μέρη του συνροφητή χηνοδεοξυχολικού οξέος (CDCA) διαλύονται σε διάλυμα ακετονιτριλίου / τερτ-βουτανόλης (1:1 v/v).
- N719: 0.3 mM της σκόνης N719 διαλύονται σε καθαρή αιθανόλη.

Τα υμένια παραμένουν για τουλάχιστον 12 ώρες βυθισμένα στα παραπάνω διαλύματα. Ακολουθεί η έκπλυσή τους με τον αντίστοιχο διαλύτη του διαλύματος, για την απομάκρυνση τυχόν μη προσροφημένων μορίων χρωστικής στο ημιαγώγιμο υπόστρωμα. Έπειτα στεγνώνονται.

Οργανικές χρωστικές

- D35: 0.2 mM της οργανικής χρωστικής D35 διαλύονται σε καθαρή αιθανόλη.
- MK-2: 0.2 mM της οργανικής χρωστικής MK-2 διαλύονται σε διάλυμα ακετονιτριλίου/ τερτ – βουτανόλης / τολουολίου (1:1:1).

Τα υμένια παραμένουν για τουλάχιστον 6 ώρες βυθισμένα στα παραπάνω διαλύματα. Ακολουθεί η έκπλυσή τους με τον αντίστοιχο διαλύτη του διαλύματος, για την απομάκρυνση τυχόν μη προσροφημένων μορίων χρωστικής στο ημιαγώγιμο υπόστρωμα, και στο τέλος στεγνώνονται.

4.3 Παρασκευή ηλεκτρολυτών

Ο ηλεκτρολύτης αναφοράς **H-I1** με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I/I_3^- περιέχει: 1 M 1,3 διμεθυλ-ιμιδαζολικό άλας του ιωδίου (DMII), 50 mM ιωδιούχο λίθιο (LiI), 15 mM ιώδιο (I_2), 0.5 M τεταρτοταγής βούτυλο-πυριδίνη (4-TBP), 0.1 M θειοκυανιούχο γουανιδίνιο (GuSCN) σε μίγμα ακετονιτριλίου / βαλερονιτριλίου (ACN/Val, 85:15 % v/v). Χρησιμοποιήθηκε στο Κεφάλαιο 5 στη βελτιστοποίηση των ηλιακών κυψελίδων.

Ο ηλεκτρολύτης αναφοράς **H-I2** με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I/I_3^- περιέχει: 1 M 1,3 διμεθυλ-ιμιδαζολικό άλας του ιωδίου (DMII), 50 mM ιωδιούχο λίθιο (LiI), 15 mM ιώδιο (I_2), 0.5 M τεταρτοταγής βούτυλο-πυριδίνη (4-TBP), 0.1 M θειοκυανιούχο γουανιδίνιο (GuSCN) σε μίγμα ακετονιτριλίου / βουτανονιτριλίου (ACN/But, 85:15 % v/v). Χρησιμοποιήθηκε στο Κεφάλαιο 5 με στόχο την κατασκευή βέλτιστων σε απόδοση ηλιακών κυψελίδων.

Ο ηλεκτρολύτης αναφοράς **H-Co1** με ενσωματωμένο το οξειδοαναγωγικό ζεύγος κοβαλτίου ($Co^{2+/3+}$) χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη των αντίθετων ηλεκτροδίων κολλοειδούς γραφίτη (Κεφάλαιο 8). Περιέχει 0.2M $Co(bpy)_3(PF_6)_2$, 0.075M $Co(bpy)_3(PF_6)_3$, 0.1M Bis-trifluoromethane-sulfonimide (TFSI) και 0.5 M 4-tert-butylpyridine (4-TBP) σε ακετονιτρίλιο (ACN).

4.4 Αντίθετο ηλεκτρόδιο

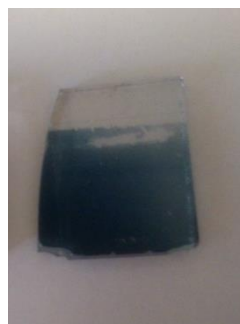
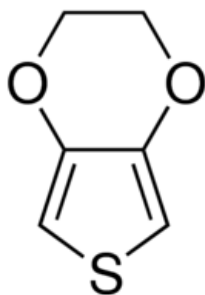
4.4.1 Πλατίνα

A) Αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις υπό μελέτη περιπτώσεις είτε σαν αναφορά για σύγκριση με νέα, υπό μελέτη ηλεκτρόδια είτε σαν βασικό ηλεκτρόδιο. Πλατίνα πάχους 100 nm παρασκευάστηκε με τη μέθοδο βομβαρδισμού με σωματίδια (sputtering) σε αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα (FTO). Ονομασία του ηλεκτροδίου σε όλη την πορεία της διατριβής: Pt_sp. Χρησιμοποιείται σε όλες τις ανοικτού τύπου ηλιακές κυψελίδες.

B) Σε κλειστού τύπου ηλιακές κυψελίδες, χρησιμοποιήθηκαν είτε τα εμπορικά διαθέσιμα αντίθετα ηλεκτρόδια πλατίνας της εταιρίας GreatCell Solar ή παρασκευάστηκαν αντίστοιχα στο εργαστήριο. Για την παρασκευή του αντίθετου ηλεκτροδίου χρησιμοποιήθηκε διάλυμα συγκέντρωσης 30 mM εξαχλωροπλατινικού οξέος (H_2PtCl_6) σε ισοπροπανόλη, το οποίο εναποτέθηκε με τη μέθοδο περιστροφής (spin-coating) πάνω σε καθαρά αγώγιμα υποστρώματα FTO. Το ηλεκτρόδιο υποβάλλεται σε διαδικασία ανόπτησης στους 400°C για 15 λεπτά ολοκληρώνοντας την παρασκευή του.

4.4.2 PEDOT

Αντίθετο ηλεκτρόδιο PEDOT κατασκευάστηκε με ηλεκτροαπόθεση μέσω κυκλικής βολταμετρίας σε σύστημα 3 ηλεκτροδίων. Ο διαλύτης περιείχε 10^{-2} M 3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο (3,4-Ethylenedioxythiophene ή EDOT) και 0.1 M υπερχλωρικό λίθιο (Lithium perchlorate ή LiClO_4) σε ακετονιτρίλιο. Η εναπόθεση στο FTO πραγματοποιήθηκε με 2 κύκλους στο εύρος 0 – 1.7 V με ρυθμό 50 mV s^{-1} . Μετά την παρασκευή τους, τα αντίθετα ηλεκτρόδια καθαρίστηκαν με ακετονιτρίλιο για την απομάκρυνση υπολειμμάτων ολιγομερών που αλληλοεπιδρούν αδύναμα με την επιφάνεια του FTO. Βιβλιογραφικά, το πάχος της επίστρωσης υπολογίζεται στα 800 nm [279].



Σχήμα 4.2: Δομή του EDOT και κατασκευασμένο στο εργαστήριο ηλεκτρόδιο PEDOT.

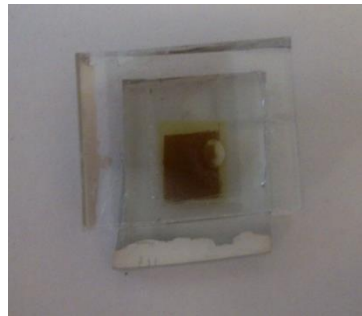
4.5 Κατασκευή των DSSCs

Σε κάθε ενότητα κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν DSSCs ανοικτού τύπου ή σφραγισμένες ανάλογα με την ανάγκη της εκάστοτε μελέτης.

Για την κατασκευή των ανοικτών κυψελίδων χρησιμοποιείται αυτοκόλλητη ταινία για τη μόνωση των δυο αγώγιμων πλακιδίων, εισάγεται ο ηλεκτρολύτης και το κύκλωμα κλείνει με απλή τοποθέτηση της πλατίνας στη διάταξη. Η ανοικτή κυψελίδα τοποθετείται σε μία βάση-

ειδική διάταξη από Plexyglass που τη σταθεροποιεί μηχανικά και είναι έτοιμη για το χαρακτηρισμό της.

Σφραγισμένες ηλιακές κυψελίδες κατασκευάστηκαν στο Κεφάλαιο 6, όπου DSSCs εξετάζονται in-situ μέσω της φασματοσκοπίας Raman και στο Κεφάλαιο 7, που μελετάται η θερμική καταπόνηση κυψελίδων και ήταν απαραίτητη η αποφυγή διαρροής του ηλεκτρολύτη. Η σφράγιση των κυψελίδων του Κεφαλαίου 6 πραγματοποιήθηκε με χρήση πρέσας στους 120°C, έχοντας τοποθετήσει ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια θερμοπλαστικό υλικό. Η εισαγωγή του ηλεκτρολύτη σε αυτήν την περίπτωση γίνεται από τη μεριά του αντίθετου ηλεκτροδίου, που έχει 1 ή 2 οπές στην επιφάνεια του. Ο ηλεκτρολύτης καλύπτει επιφάνεια $1 \times 1 \text{ cm}^2$.



Σχήμα 4.3: (αριστερά) Πρέσα για τη σφράγιση των δυο ηλεκτροδίων και (δεξιά) μια εργαστηριακού τύπου σφραγισμένη DSSC.

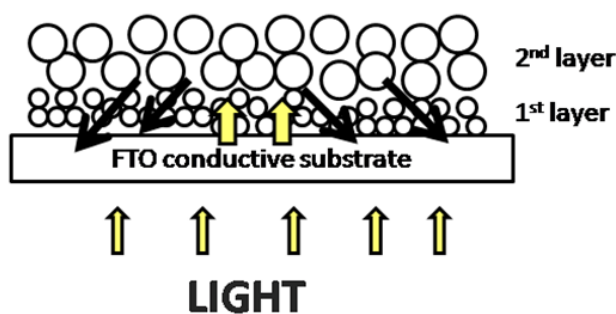
ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ

Η συνολική ισχύς της ηλιακής ενέργειας, που φτάνει στην επιφάνεια της γης με ακτινοβολία, είναι περίπου 100.000 TW, 10.000 φορές μεγαλύτερη από την καταναλισκόμενη ενέργεια για τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Αν μόλις το 0.1% της ηλιακής ακτινοβολίας μετατρεπόταν σε ηλεκτρική ενέργεια, με χρήση φωτοβολταϊκών διατάξεων με απόδοση μετατροπής ισχύος 10%, θα ήταν εφικτή η ενεργειακή κάλυψη του συνόλου των ανθρωπίνων αναγκών [280].

Το 1991, η ομάδα του Grätzel παρουσίασε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSSCs) απόδοσης άνω του 7% υπό συνθήκες ακτινοβολίας 1 ήλιου, σε σύστημα που αποτελείτο από υμένια τιτανίας πάχους 10 μm με νανοσωματίδια διαμέτρου ~15 nm [49]. Από τότε η δομή των διατάξεων ακολουθεί το ίδιο σκεπτικό, ενώ ποικίλα υλικά έχουν αναπτυχθεί και μελετηθεί εκτενώς προς όφελος, πάντα, της φωτοβολταϊκής απόδοσης και σταθερότητας. Σήμερα, η μέγιστη απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική έχει μόλις ξεπεράσει 14%, σε σύστημα που αποτελείται από υμένιο ευαισθητοποιημένο με δυο οργανικές χρωστικές (ADEKA-1 και LEG4), το οξειδοαναγωγικό ζεύγος κοβαλτίου και αντίθετο ηλεκτρόδιο νανοσωματιδίων γραφενίου και χρυσό [28]. Για την επίτευξη υψηλής απόδοσης απαιτείται ο βέλτιστος συνδυασμός των υλικών στο φωτοηλεκτρόδιο, στον ηλεκτρολύτη (οξειδοαναγωγικό ζεύγος και πρόσθετα) και το αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η ενσωμάτωση ενός νέου υλικού σε μια ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα, είτε αφορά τη χρωστική, τον ηλεκτρολύτη ή καθένα από τα δυο ηλεκτρόδια, δύναται να επιφέρει σημαντικές αλλαγές στη λειτουργία της και αυτός είναι ο βασικός σκοπός μελέτης του παρόντος κεφαλαίου.

Ο σημαντικός ρόλος του φωτοηλεκτροδίου, έχει ήδη αναφερθεί εκτενώς. Η εκμετάλλευση σε μεγαλύτερο ποσοστό της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας με την «παγίδευσή» της στο φωτοηλεκτρόδιο, είναι μια τεχνική, που χρησιμοποιείται ευρέως στις διατάξεις λεπτού υμενίου. Στις ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες, η αύξηση του μήκους της οπτικής διαδρομής, πραγματοποιείται είτε με την προσθήκη μεγάλων (σε διάμετρο) σωματιδίων σκέδασης στο ήδη υπάρχον ενεργό στρώμα τιτανίας ή με επιπλέον στρώμα

σκέδασης μετά το ενεργό στρώμα τιτανίας (σχήμα 5.1). Για παράδειγμα, η κβαντική απόδοση της N719 χρωστικής στην περιοχή 400–800 nm, αυξάνεται με την προσθήκη στρώματος σκέδασης με σωματίδια μεγέθους 100–300 nm, ενώ στην περιοχή τους εγγύς υπέρυθρου (600–800 nm) με σωματίδια ~ 400 nm [281]. Λόγω του περιορισμού των χρωστικών να απορροφούν περίπου στα 800 nm, χρησιμοποιούνται σωματίδια διαμέτρου 400–500 nm. Τυπικά μεγέθη της διαμέτρου των σωματιδίων είναι 8–30 nm και τα τυπικά πάχη υμενίου κυμαίνονται από 2–20 μm . Ο βέλτιστες κυψελίδες αποτελούνται από υμένια πάχους 12–14 μm , ανάλογα πάντα της χρωστικής και του ηλεκτρολύτη που ενσωματώνονται στο σύστημα [282], [283]. Σαφώς, η δομή (που έχει αναφερθεί στην ενότητα 2.3.4) δεν είναι πάντα η βέλτιστη, λόγω των αυξημένων απωλειών από τον μηχανισμό της επανασύνδεσης, που επέρχεται με την αύξηση του πάχους του υμενίου.



Σχήμα 5.1: Παράδειγμα τυπικής δομής υμενίου δύο στρωμάτων. Ένα δεύτερο στρώμα για τη σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας εναποτίθεται πάνω από το ενεργό στρώμα τιτανίας. Συνολικό πάχος υμενίου περίπου 15 μm .

Επίσης, η διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης μπορεί να δυσχεράνει την ορθή λειτουργία μιας κυψελίδας με τη μη ικανοποιητική χημειορόφηση της χρωστικής, την αργή ηλεκτρονιακή έγχυση προς το ημιαγώγιμο υπόστρωμα και την αυξημένη επανασύνδεση των ηλεκτρονίων στο ημιαγώγιμο ή το γυάλινο FTO υπόστρωμα με το οξειδωμένο μέρος του ηλεκτρολύτη.

Έχοντας υπόψη τα παραπάνω, πραγματοποιήθηκε μια μελέτη διαφόρων φωτοβολταϊκών διατάξεων με βάση τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη I^-/I_3^- και $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. Οι κυψελίδες αυτές ευαισθητοποιήθηκαν είτε με σύμπλοκα ρουθηνίου ή οργανικές χρωστικές. Από την πρώτη κατηγορία επιλέχθηκαν οι N719 και Z907 χρωστικές, ενώ από τις αμέταλλες οργανικές η MK-2 και η D35. Η επιλογή των παραπάνω έγινε με γνώμονα τα ηλεκτροπτικά

χαρακτηριστικά και τη σταθερότητα που παρουσιάζουν. Η N719 παρουσιάζει μέγιστο απορρόφησης στα 535 nm ($\epsilon = 13,600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) με κβαντική απόδοση πάνω από 80% στο μέγιστο, ενώ αντίστοιχα η Z907 παρουσιάζει μέγιστο στα 521 nm ($\epsilon = 12,200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), αλλά μεγαλύτερη σταθερότητα λόγω των υδρόφοβων αλκυλομάδων που περιέχει σε έναν από τον υποκαταστάτες διπυριδίνης. Οι δυο χρωστικές αναμένεται να παρουσιάσουν διαφορετική φωτοβολταϊκή συμπεριφορά.

Οι αποδόσεις των οργανικών χρωστικών όταν χρησιμοποιούνται αμιγώς είναι ελαφρώς μειωμένες συγκριτικά με τα προαναφερθέντα σύμπλοκα ρουθηνίου, ενώ υπερτερούν ως προς το χαμηλότερο κόστος, την απλή σύνθεσή τους, είναι φιλικές ως προς το περιβάλλον και παρουσιάζουν υψηλό συντελεστή απορρόφησης (ϵ) που είναι σημαντική προϋπόθεση για χρήση λεπτότερων υμενίων [111]. Σχετικά με την MK-2 χρωστική, οι αλκυλομάδες που περιέχει στα θειοφαίνια συμβάλλουν θετικά στον σχηματισμό ενός στρώματος που κρατάει σε μερική απόσταση τα I_3^- ιόντα του ηλεκτρολύτη από την επιφάνεια του υμενίου με αποτέλεσμα τη βελτίωση της τιμής της τάσης ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}) [114], [284]. Και η χρωστική D35 παρουσιάζει αξιοσημείωτη ικανότητα να παρεμποδίζει την επανασύνδεση των ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης. Η D35 βασίζεται στην τριφαινυλαμίνη (TPA), πάνω στην οποία βρίσκονται ογκώδεις δι-βούτυλο φαινυλομάδες – δότες ηλεκτρονίων που παρέχουν εξαιρετική προστασία της επιφάνειας της τιτανίας μέσω της στερικής παρεμπόδισης, και που οδηγούν σε ικανοποιητικές φωτοβολταϊκές αποδόσεις, χωρίς τη χρήση συνροφητών [285]. Η D35 χρησιμοποιείται ευρέως με ποικίλα οξειδοαναγωγικά ζεύγη, οργανικά ή ανόργανα. Ο συνδυασμός της D35 με $\text{Co}(\text{bpy})^{2+/3+}$ αποδεικνύεται και βιβλιογραφικά επιτυχής, καθώς βελτιώνει τη φωτοτάση της διάταξης στα 0.92 mV υπό συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου (απόδοση 6.7%) [143].

Σε μερικά συστήματα, αντικαταστάθηκαν τα αντίθετα ηλεκτρόδια αναφοράς, Pt_{sp}, με αντίστοιχα PEDOT. Η επιλογή του PEDOT βασίστηκε στην επιτυχημένη χρήση του στη βιβλιογραφία, κυρίως όταν συνδυάζεται με ηλεκτρολύτη κοβαλτίου [183], καθώς έχει παρατηρηθεί ασυμβατότητα της πλατίνας με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του κοβαλτίου. Επιπλέον, το PEDOT παρουσιάζει υψηλή αγωγιμότητα ($3\text{--}5 \text{ S m}^{-1}$), άριστη διαπερατότητα στο ορατό και αξιοσημείωτη σταθερότητα [180]. Στη μελέτη μας, το PEDOT δοκιμάστηκε σε DSSCS με βάση το ζεύγος I^-/I_3^- .

Επιγραμματικά, παρουσιάζονται μικρές συστηματικές αλλαγές, κυρίως ως προς το φωτοηλεκτρόδιο και λιγότερο ως προς τον ηλεκτρολύτη και το αντίθετο ηλεκτρόδιο, με σκοπό τη βελτιστοποίηση των ηλεκτρικών παραμέτρων των ηλιακών κυψελίδων. Αποτέλεσμα της μελέτης είναι η επίτευξη των αποδοτικότερων ηλιακών κυψελίδων που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, της τάξης του 8.5%. Συνοπτικά η έρευνα εστιάζεται:

- σε υμένια με διαφορετικά πάχη (μονοστρωματικά και πολυστρωματικά) από εμπορικά διαθέσιμες πάστες τιτανίας. Οι πάστες διαφέρουν ως προς το μέγεθος των σωματιδίων τιτανίας που περιέχουν.
- στην ευαισθητοποίηση των υμενίων με χρωστικές με βάση το ρουθίνιο αλλά και οργανικές,
- στην ενσωμάτωση ηλεκτρολυτών με βάση τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη ιωδίου/τριϊωδίου και κοβαλτίου,
- τη χρήση του PEDOT ως αντίθετου ηλεκτροδίου εναλλακτικά της πλατίνας.

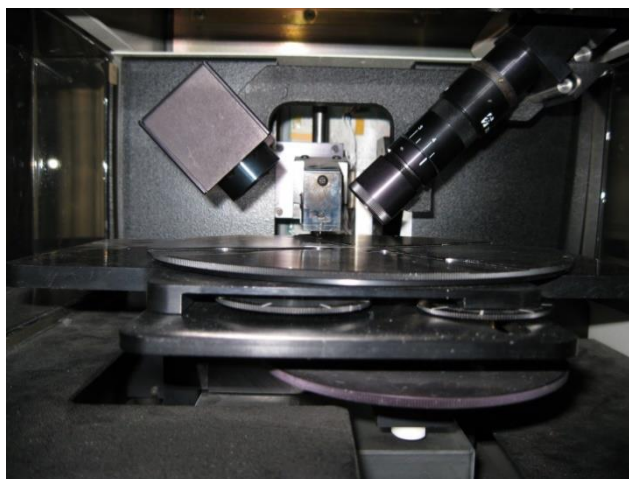
5.1 Περιγραφή των υμενίων τιτανίας

Σε κάθε περίπτωση, οι παρακάτω εμπορικά διαθέσιμες πάστες τιτανίας χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των φωτοηλεκτροδίων.

- DSP: πάστα τιτανίας που αποτελείται από σωματίδια μεγέθους περίπου 20nm και σκεδαζόμενα σωματίδια άνω των 100nm (Solaronix),
- 18NRT: διάφανη πάστα τιτανίας με μέσο όρο μεγέθους σωματιδίων 20nm (GreatCell Solar),
- 90T: διάφανη πάστα τιτανίας με μέσο όρο μεγέθους σωματιδίων 20nm (GreatCell Solar),
- NRAO: πάστα τιτανίας που αποτελείται από σωματίδια μεγέθους περίπου 20nm και σκεδαζόμενα σωματίδια μέχρι και 450nm (GreatCell Solar),
- WER2: πάστα τιτανίας που αποτελείται από μεγάλα σωματίδια σκέδασης (από 150nm μέχρι 250nm) (GreatCell Solar),
- WER4 πάστα τιτανίας που αποτελείται από μεγάλα σωματίδια σκέδασης (από 250nm μέχρι 350nm). (GreatCell Solar).

Η εναπόθεση της τιτανίας πραγματοποιείται σε καθαρά αγώγιμα γυάλινα υποστρώματα, FTO. Μετά το πέρας της επίστρωσης και της ανόπτησης των υμενίων, αυτά υπόκεινται σε κατεργασία με υδατικό διάλυμα $TiCl_4$. Η εναπόθεση του στρώματος σκέδασης ακολουθεί συνήθως μετά τη θέρμανση του πρώτου στρώματος για 30 λεπτά στους $125^\circ C$, εκτός και αν αναφέρεται κάτι διαφορετικό.

Με τη βοήθεια προφιλόμετρου (AMBIOS XP-2 σχήμα 5.2), μετριέται το πάχος των ανόδων, το οποίο σχετίζεται άμεσα με τις ηλεκτρικές παραμέτρους των ηλιακών κυψελίδων και την απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική.



Σχήμα 5.2: Προφιλόμετρο AMBIOS XP-2 για μέτρηση πάχους υμενίων τιτανίας.

Ενδεικτικά, στον πίνακα 5.1 παρουσιάζονται τα πάχη μερικών από τα υμένα που χρησιμοποιήθηκαν μετά την τελική τους επεξεργασία.

Πίνακας 5.1: Μονοστρωματικά και πολυστρωματικά υμένα και τα αντίστοιχα πάχη τους, όπως μετρήθηκαν με το προφιλόμετρο.

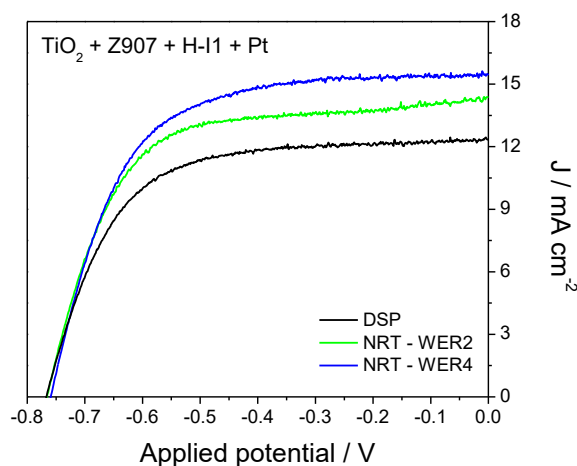
Υμένιο	Πάχος (μm)
NRAO	9.0
NRAO- $TiCl_4$	9.0
NRAO-NRAO- $TiCl_4$	14.2
NRAO-WER4- $TiCl_4$	14.8
18NRT-NRAO- $TiCl_4$	12.4
18NRT-WER4- $TiCl_4$	14.1
90T-NRAO-WER4- $TiCl_4$	15.1

5.2 DSSCs με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^-

5.2.1 Ευαισθητοποίηση με το Z907 σύμπλοκο ρουθηνίου

Καθαρά αγώγιμα υποστρώματα, FTO χρησιμοποιήθηκαν για την εναπόθεση της τιτανίας. Σε πρώτη φάση κατασκευάζονται υμένα με τις εμπορικά διαθέσιμες πάστες: DSP, NRT – WER2 και NRT – WER4. Η DSP–κυψελίδα αποτελεί σύστημα αναφοράς στη μελέτη. Στα δυο τελευταία συστήματα έχει προστεθεί ένα στρώμα σκέδασης, η εναπόθεση του οποίου γίνεται αφού στεγνώσει (125°C για 30 λεπτά) το πρώτο ενεργό στρώμα. Στο τέλος, τα υμένα υπόκεινται σε επεξεργασία με υδατικό διάλυμα $TiCl_4$. Τα τελικά πάχη των υμενίων είναι περίπου 7, 14 και 14 μm , αντίστοιχα. Για την ευαισθητοποίηση τους, τα υμένα βυθίζονται σε διάλυμα της Z907 χρωστικής για τουλάχιστον 12 ώρες και έπειτα ενσωματώνονται σε ηλιακές κυψελίδες με τον **H-II** ηλεκτρολύτη και αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας, Pt_{sp} αλλά και PEDOT. Η ενεργός περιοχή των κυψελίδων ορίστηκε στα 0.25 cm^2 .

Οι κυψελίδες ακτινοβολούνται από τη μεριά του φωτοηλεκτροδίου σε συνθήκες ακτινοβολίας 1 ήλιου (AM 1.5G). Οι βασικές ηλεκτρικές παράμετροι (πίνακας 5.2): η πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}), η τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}), ο παράγοντας πλήρωσης (FF) και η απόδοση μετατροπής ισχύος (η), υπολογίζονται από τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος – τάσης, J-Vs. (σχήμα 5.3).



Σχήμα 5.3: Χαρακτηριστικά J-V διαγράμματα διαφορετικών DSSCs ως προς το υμένιο, σε συνθήκες ακτινοβολίας 1 ήλιου. Μελετήθηκε η δομή FTO/TiO₂/Z907//H-II//Pt_{sp}, όπου TiO₂: DSP, NRT – WER2 και NRT – WER4.

Πίνακας 5.2: Ηλεκτρικές παράμετροι των DSSCs με δομή FTO/TiO₂/Z907//H-I1//Pt_{sp}, όπου TiO₂: DSP, NRT – WER2 και NRT – WER4.

Άνοδος	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)
DSP	12.31	767	0.64	6.07
NRT – WER2	14.39	766	0.64	7.04
NRT – WER4	15.50	759	0.63	7.45

Από τα χαρακτηριστικά J–V διαγράμματα και τις αντίστοιχες ηλεκτρικές παραμέτρους, είναι εμφανής η βελτίωση του συστήματος αναφοράς με τη χρήση των στρωμάτων σκέδασης της ηλιακής ακτινοβολίας. Επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά, πως στην περίπτωση των ευαισθητοποιημένων κυψελίδων με χρωστικές με χαμηλό συντελεστή απορρόφησης, υπάρχει ανάγκη για δημιουργία μεγαλύτερου αναπτύγματος επιφάνειας. Συνεπώς και για τη Z907 ($\epsilon = 12,200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 521 nm) παρατηρείται αξιοσημείωτη βελτίωση της απόδοσης μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική από το 6.07 στο 7.04 και 7.45 %, αντίστοιχα. Η αύξηση αυτή οφείλεται αποκλειστικά στη βελτίωση της πυκνότητας του ρεύματος βραχυκύκλωσης, J_{sc}, η τιμή της οποίας εξαρτάται από το στρώμα σκέδασης. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται το WER2 στρώμα, τα νανοσωματίδια είναι μικρότερα σε διάμετρο (150nm μέχρι 250nm) από τα αντίστοιχα της WER4 (250nm μέχρι 350nm). Με την WER4, η «παγίδευση» και συνεπώς η εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας, που διαπερνά το πρώτο στρώμα, είναι περισσότερο επιτυχής.

Δεύτερη σημαντική παρατήρηση είναι πως με τον διπλασιασμό του πάχους του υμενίου, δεν μειώνεται η τάση ανοικτού κυκλώματος, αλλά παραμένει στα 760 mV για το βέλτιστο κελί. Αναμενόμενη και βιβλιογραφικά θα ήταν η μείωση της (ενίσχυση επανασύνδεσης στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης), λόγω της αύξησης της ενεργούς επιφάνειας. Η Z907 χρωστική, με τις υδρόφοβες αλκυλομάδες σε έναν από τον υποκαταστάτη διπυριδίνης που περιέχει, συγκρατεί μακριά τον ηλεκτρολύτη από το φωτοηλεκτρόδιο, εμποδίζοντας ουσιαστικά να εισέλθει εντός του ημιαγωγού.

Με την αντικατάσταση του Pt_{sp} αντίθετου ηλεκτροδίου με PEDOT [279], οι κυψελίδες με δομή: FTO/TiO₂/Z907//H-I1//PEDOT, παρουσιάζουν εξίσου υψηλές αποδόσεις μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική (πίνακας 5.3).

Πίνακας 5.3: Ηλεκτρικές παράμετροι των κυψελίδων με δομή FTO/TiO₂/Z907//H-I1//PEDOT, όπου TiO₂: DSP, NRT – WER2 και NRT – WER4.

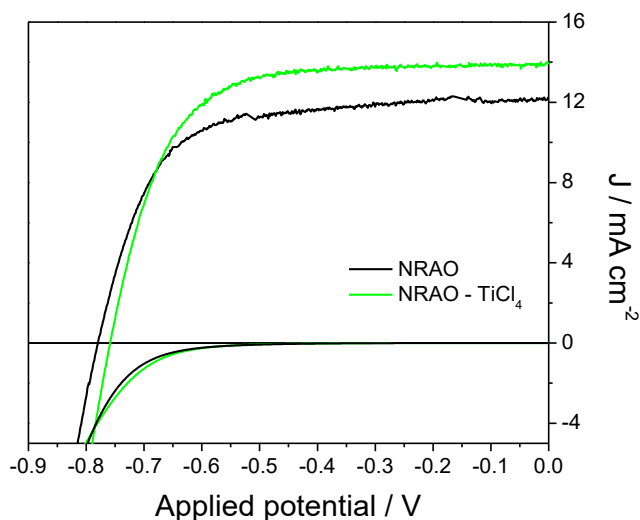
Άνοδος	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)
DSP	12.41	769	0.68	6.53
NRT – WER2	14.95	754	0.63	7.10
NRT – WER4	15.21	753	0.66	7.51

Βέλτιστη απόδοση, 7.51%, παρουσιάζει η κυψελίδα με το NRT – WER4 υμένιο, όπως και στην αντίστοιχη περίπτωση του αντίθετου ηλεκτροδίου πλατίνας. Η χρήση του PEDOT είναι στον ίδιο βαθμό επιτυχής, επιβεβαιώνοντας την υψηλή καταλυτική του δράση απέναντι στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ιωδίου. Φαίνεται μάλιστα πως υπάρχει μερική βελτίωση και στους παράγοντες πλήρωσης με τη μέγιστη τιμή να είναι 0.68. Μερική βελτίωση στη διαδικασία παρασκευής του αντίθετου ηλεκτροδίου πιθανόν να επιφέρει μεγαλύτερες τιμές FF, άρα και αποδόσεων.

5.2.2 Βελτιστοποίηση του ηλεκτρολύτη

Στη συνέχεια κατασκευάζονται ηλιακές κυψελίδες με βάση τον ηλεκτρολύτη **H-I2**. Θυμίζουμε πως η διαφορά του με τον ηλεκτρολύτη αναφοράς **H-I1**, είναι η αντικατάσταση του διαλύτη βαλερονιτρίλιο (Val) με το βουτανονιτρίλιο (But) στην ίδια ποσότητα. Από το γραμμικό βολταμογράφημα της συμμετρικής κυψελίδας με δομή, Pt_{sp}/H-I2/Pt_{sp}, υπολογίστηκε η τιμή του ρεύματος κορεσμού J_{lim} ίση με 40 mA cm⁻², δηλώνοντας τη μέγιστη τιμή της πυκνότητας φορτίου που μπορεί να μεταφερθεί από τον ηλεκτρολύτη. Ο νέος ηλεκτρολύτης ενσωματώνεται επιτυχώς σε ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με τη Z907 χρωστική και αντίθετα ηλεκτρόδια πλατίνας και PEDOT. Τα υμένια που μελετήθηκαν καθώς και τα πάχη τους, δίνονται στον πίνακα 5.1.

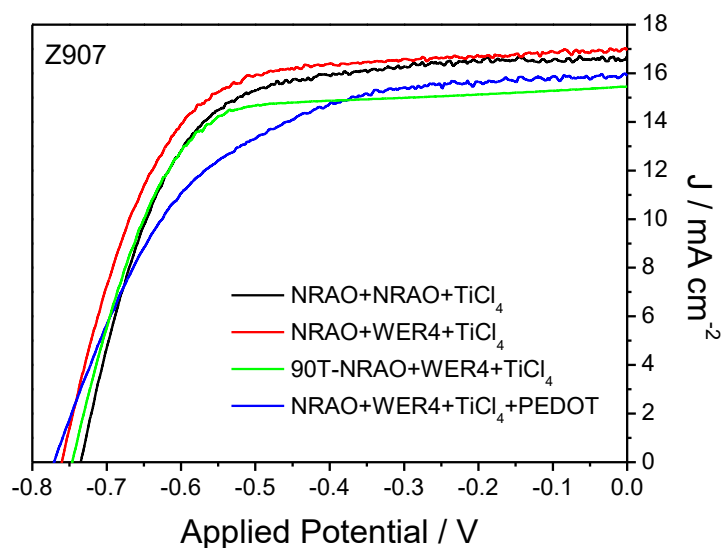
Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά J–V διαγράμματα των DSSCs με βάση τα υμένια τιτανίας NRAO και NRAO – TiCl₄ σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου αλλά και στο σκοτάδι. Συγκεντρωτικά στον πίνακα 5.4 δίνονται οι ηλεκτρικές παράμετροι των βέλτιστων DSSCs που διαφέρουν ως προς το φωτοηλεκτρόδιο.



Σχήμα 5.4: Χαρακτηριστικά J-V διαγράμματα των DSSCs με δομή FTO/TiO₂/Z907//H-I2//Pt_{sp}, όπου TiO₂: NRAO και NRAO-TiCl₄, σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου και στο σκοτάδι.

Αρχικά είναι εμφανής η ανάγκη επεξεργασίας του υμενίου με το υδατικό διάλυμα TiCl₄. Η βελτίωση στη φωτοβολταϊκή απόδοση, από το 6.41 στο 7.29% για τις κυψελίδες με το NRAO υμένιο, οφείλεται κυρίως στο ενισχυμένο ρεύμα βραχυκύκλωσης λόγω της αύξησης της ενεργούς επιφάνειας. Η μικρή μεταβολή, περί τα 20 mV, που παρατηρείται στην τάση ανοικτού κυκλώματος, απεικονίζεται και στα χαρακτηριστικά διαγράμματα που ελήφθησαν στο σκοτάδι (σχήμα 5.4). Η τιμή έναρξης του καθοδικού ρεύματος είναι περίπου 0.45 V, με παρόμοιες τιμές ρεύματος σκότους. Η μικρή μετατόπιση του ρεύματος προς αρνητικά δυναμικά, ~10mV, στην περίπτωση της NRAO – κυψελίδας, που μπορεί να οφείλεται σε διαφορές στο δυναμικό επανασύνδεσης ή στη διαφορετική θέση του επιπέδου Fermi στο εσωτερικό του ημιαγωγού, πιθανότατα δικαιολογεί τη διαφορά των V_{oc} των κυψελίδων.

Στο σχήμα 5.5 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά J-V διαγράμματα κυψελίδων με πολυστρωματικά υμένια τιτανίας σε συνθήκες ακτινοβολήσης ενός (1) ήλιου (1000 W m⁻²).



Σχήμα 5.5: Χαρακτηριστικά J-V διαγράμματα σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου, κυψελίδων με δομή FTO/TiO₂/Z907//H-I2//Pt_sp ή PEDOT, όπου TiO₂ διάφοροι συνδυασμοί από πάστες τιτανίας.

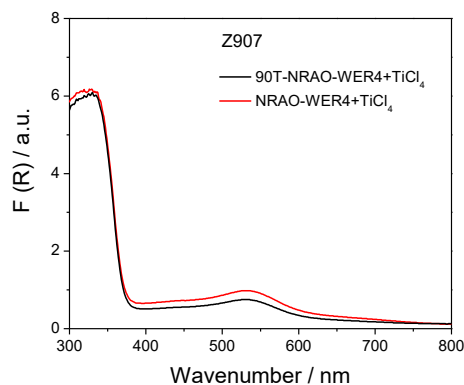
Πίνακας 5.4: Ηλεκτρικές παράμετροι των κυψελίδων με δομή FTO/TiO₂/Z907//H-I2//Pt_sp ή PEDOT, όπου TiO₂ διάφοροι συνδυασμοί από πάστες τιτανίας.

Κυψελίδα	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)
NRAO	12.22	780	0.67	6.41
NRAO-TiCl ₄	13.89	759	0.69	7.29
NRAO-NRAO-TiCl ₄	16.70	735	0.65	8.00
NRAO-WER4-TiCl ₄	16.95	761	0.66	8.49
90-T+NRAO+WER4+ TiCl ₄	15.45	747	0.68	7.87
NRAO-WER4-TiCl ₄ + PEDOT	15.18	744	0.63	7.13

Η κυψελίδα με το μονοστρωματικό υμένιο NRAO+TiCl₄, παρουσιάζει αυξημένη απόδοση ίση με 7.29%. Η επεξεργασία του υμενίου με χρήση διαφορετικών στρωμάτων σκέδασης, οδηγεί σε βελτίωση των ηλεκτρικών παραμέτρων. Διπλή επίστρωση της NRAO (NRAO-NRAO-TiCl₄) ή εναπόθεση της WER4 ως στρώμα σκέδασης (NRAO-WER4-TiCl₄), δημιουργεί υμένια με πάχη 14.2 και 14.8 μm, αντίστοιχα. Οι αντικαταστάσεις αυτές οδήγησαν στις μέγιστες εργαστηριακές αποδόσεις 8 και 8.49%, που κατά βάση οφείλονται στην αύξηση του ρεύματος βραχυκύκλωσης. Και σε αυτήν την περίπτωση, η αύξηση του πάχους του υμενίου επιφέρει μικρή αλλαγή στην τάση ανοικτού κυκλώματος, πιθανότατα λόγω των υδρόφοβων

αλκυλομάδων που περιέχει η χρωστική. Επίσης, έχει παρατηρηθεί και στη βιβλιογραφία πως για τα παχύτερα υμένια, στην προκειμένη το 90-T+NRAO+WER4+TiCl₄, τα εξωτερικά στρώματα της τιτανίας δεν συμμετέχουν σημαντικά στην παραγωγή – έγχυση ηλεκτρονίων προς τον ημιαγωγό, λόγω του φιλτραρίσματος της ηλιακής ακτινοβολίας από τα πρώτα στρώματα της τιτανίας που βρίσκονται κοντά στο FTO. Το «μοίρασμα» λοιπόν των φωτοδιεγειρόμενων ηλεκτρονίων με αυτά τα σωματίδια μεταφέρει σε λιγότερα αρνητικά δυναμικά το επίπεδο Fermi, και μειώνει την τάση ανοικτού κυκλώματος [286]. Σχετικά με την αντικατάσταση του αντίθετου ηλεκτροδίου της πλατίνης, Pt_sp με το PEDOT, το δεύτερο δεν λειτούργησε το ίδιο αποδοτικά. Η μείωση κατά 10% του ρεύματος βραχυκύκλωσης και η μικρή πτώση του FF, οδήγησαν σε αποδόσεις λίγο πάνω από το 7%.

Στο σχήμα 5.6 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των ευαισθητοποιημένων υμενίων NRAO-WER4-TiCl₄, 90-T+NRAO+WER4+TiCl₄ με τη χρωστική Z907.



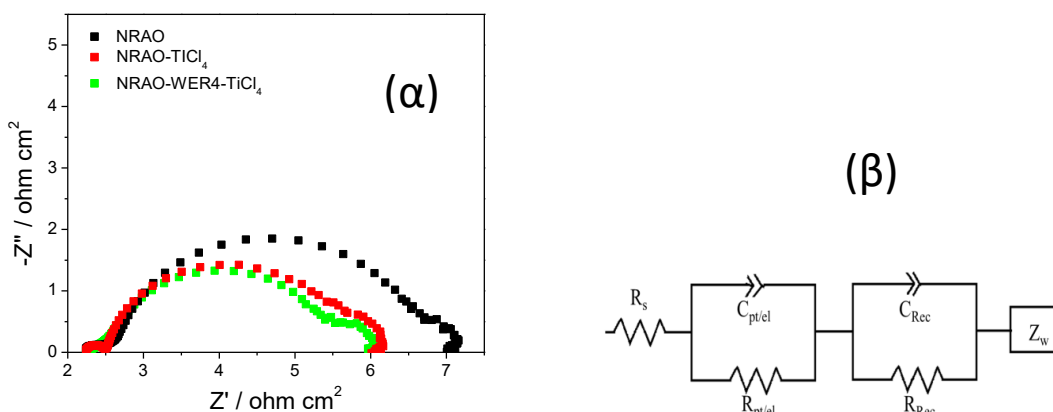
Σχήμα 5.6: UV-vis φάσματα απορρόφησης των βέλτιστων ευαισθητοποιημένων υμενίων με τη χρωστική Z907.

Η μικρή αύξηση της απορρόφησης στην περιοχή της ορατής ακτινοβολίας, επιβεβαιώνει την αύξηση του ρεύματος βραχυκύκλωσης των ηλιακών κυψελίδων από 15.45 σε 16.95 mA cm⁻² με τη χρήση του NRAO-WER4-TiCl₄ υμενίου.

5.2.3 Χαρακτηρισμός των Z907-DSSCs με φασματοσκοπία EIS

Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης εφαρμόστηκε σε ηλιακές κυψελίδες με δομή: FTO/TiO₂/Z907//H-I2//Pt_sp, όπου TiO₂ τα υμένια με NRAO, NRAO-TiCl₄, NRAO-WER-TiCl₄. Τα φάσματα του σχήματος 5.7 ελήφθησαν σε συνθήκες ακτινοβολίας 1 ήλιου (AM 1.5G) και αποτελούνται από τρία ημικύκλια. Κατά σειρά μειούμενης συχνότητας, τα

ημικύκλια αντιστοιχούν στη μεταφορά ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια αντίθετο ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης, στη μεταφορά ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης και στη διάχυση Nernst των ιόντων I_3^- στον ηλεκτρολύτη. Το ισοδύναμο κύκλωμα που εφαρμόστηκε είναι το: $R_S(R_{pt/el}C_{pt/el})(R_{Rec}C_{Rec})(Z_w)$, όπου R_S η εν σειρά αντίσταση, $R_{pt/el}C_{pt/el}$ η αντίσταση μεταφοράς φορτίου και η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια αντίθετο ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης, $R_{Rec}C_{Rec}$ η αντίσταση επανασύνδεσης των φορέων και η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης και τέλος το στοιχείο Z_w περιγράφει την εμπέδηση διάχυσης των ιόντων στον ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 5.7: (α) Διαγράμματα Nyquist των DSSCs με δομή: FTO/TiO₂/Z907//H-I2//Pt_{sp}, όπου TiO₂ τα υμένια NRAO, NRAO-TiCl₄, NRAO-WER-TiCl₄, σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου (AM 1.5G) και (β) το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των παραμέτρων.

Οι κυψελίδες διαφέρουν μόνο ως προς το υμένιο, οπότε η διαφορά των φασμάτων είναι εμφανής στο δεύτερο ημικύκλιο, που απεικονίζει την επανασύνδεση των ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης. Παρατηρούμε πως η αντίσταση επανασύνδεσης μειώνεται στον ίδιο βαθμό μετά την κατεργασία του μονοστρωματικού NRAO υμενίου με TiCl₄ εξίσου όπως με την προσθήκη του στρώματος σκέδασης, WER4, από 4.5 σε 3.2 ohm cm^2 . Και στις δυο περιπτώσεις παρατηρείται μικρή αύξηση του ρεύματος σκότους που οδηγεί στη μείωση της τάσης ανοικτού κυκλώματος, V_{oc} , όπως επιβεβαιώνεται και από τις τιμές των ηλεκτρικών παραμέτρων του πίνακα 5.4. Μια άλλη παρατήρηση που προκύπτει από τα γραφήματα του σχήματος 5.7 είναι οι πολύ μικρές τιμές των αντιστάσεων R_s , $R_{pt/el}$, και η αντίσταση διάχυσης των ιόντων στον ηλεκτρολύτη. Το άθροισμα των παραπάνω (συνολική

αντίσταση) δικαιολογεί τις υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, J_{sc} , που υπολογίστηκαν από τα J-V γραφήματα.

5.2.4 Ευαισθητοποίηση με το σύμπλοκο ρουθηνίου N719

Στο παρόν παρουσιάζονται τα βέλτιστα αποτελέσματα για ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με τη χρωστική N719. Συγκριτικά με τον πίνακα 5.2, οι κυψελίδες με βάση την N719 χρωστική υπολείπονται σε απόδοση των αντίστοιχων με τη Z907. Με την εφαρμογή του στρώματος σκέδασης, παρατηρείται αύξηση άνω του 7% στο ρεύμα βραχυκύκλωσης, με ταυτόχρονη όμως μείωση (μέγιστη 6%) της τάσης ανοικτού κυκλώματος. Αντίστοιχα, όπως και στην περίπτωση των Z907–κυψελίδων, το εξωτερικό στρώμα της τιτανίας δεν συμμετέχει σημαντικά στην παραγωγή – έγχυση ηλεκτρονίων προς τον ημιαγωγό. Αποτέλεσμα αυτού είναι η μείωση της τάσης ανοικτού κυκλώματος των κυψελίδων και η αύξηση της απόδοσης της έγχυσης των ηλεκτρονίων στο ημιαγωγίμο υπόστρωμα, άρα και του αντίστοιχου φωτορεύματος [286].

Πίνακας 5.5: Ηλεκτρικές παράμετροι των κυψελίδων με δομή: FTO/TiO₂/N719//H-I1//Pt_sp, όπου TiO₂: DSP, NRT – WER2 και NRT – WER4.

Άνοδος	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
DSP	13.54	789	0.60	6.45
NRT–WER2	15.09	746	0.61	6.88
NRT–WER4	14.53	763	0.61	6.75

Με την ενσωμάτωση του ηλεκτρολύτη **H-I2** σε N719 - κυψελίδες με ποικίλα πολυστρωματικά υμένια, παρατηρείται διαφοροποίηση των ηλεκτρικών παραμέτρων. Τα υμένια (1), (2) και (3) είναι δύο στρωμάτων με τα δυο πρώτα να αποτελούνται από ένα ενεργό στρώμα τιτανίας που αποτελείται από νανοσωματίδια (πάστες NRT ή 90T) και ένα στρώμα σκέδασης (WER4) και το τελευταίο να αποτελείται από την πάστα NRAO με τα μικτά σε μέγεθος σωματίδια και το ίδιο στρώμα σκέδασης. Στη συνέχεια τα στρώματα (4) και (5) κατασκευάστηκαν αντίστοιχα από την NRT ή την 90T, ένα επιπλέον στρώμα με τα μικτά σωματίδια και ένα τρίτο στρώμα με τα σωματίδια σκέδασης.

Πίνακας 5.6: Ηλεκτρικές παράμετροι των κυψελίδων με δομή: FTO/TiO₂/N719//H-I2//Pt_sp. Οι κωδικοί αριστερά των υμενίων δίνονται λόγω συντόμευσης.

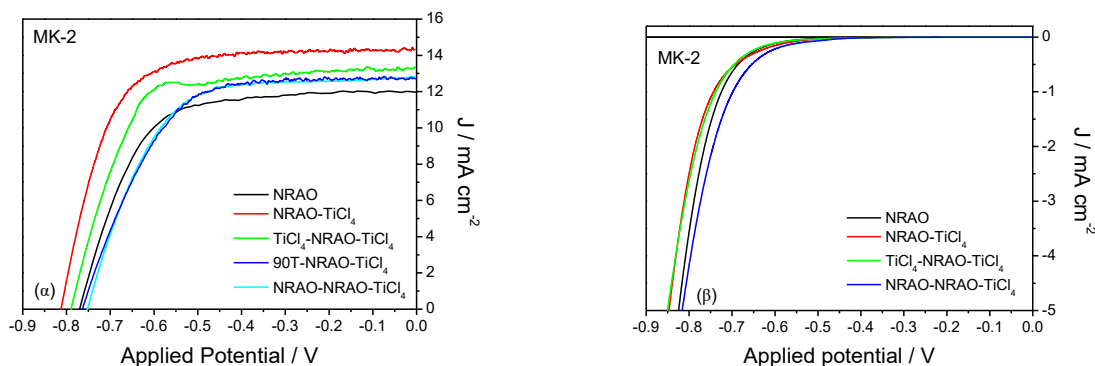
Άνοδος	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
--------	---------------------------------	---------------	----	------------

(1) NRT–WER4–TiCl ₄	14.38	779	0.68	7.62
(2) 90T–WER4–TiCl ₄	15.36	780	0.66	7.94
(3) NRAO–WER4–TiCl ₄	14.16	793	0.67	7.49
(4) NRT–NRAO–WER4–TiCl ₄	15.17	739	0.66	7.37
(5) 90T–NRAO–WER4–TiCl ₄	15.12	743	0.66	7.46

Το σετ των μετρήσεων του πίνακα 5.6 παρουσιάζει υψηλής απόδοσης DSSCs με βάση τη χρωστική N719, κυρίως λόγω των βελτιωμένων J_{sc} και FF τιμών. Η παράμετρος η οποία καθορίζει ουσιαστικά τη διαφορά μεταξύ των αποδόσεων μετατροπής ισχύος, είναι η τάση ανοικτού κυκλώματος, V_{oc} . Οι βέλτιστες αποδόσεις σημειώθηκαν για τα υμένια (1) και (2), των οποίων η τιμή V_{oc} είναι 780 mV, με την απόδοση να αγγίζει το 8%. Αυξάνοντας των αριθμό των στρωμάτων, υμένια (4) και (5), παρατηρούμε σημαντική μείωση στην τάση ανοικτού κυκλώματος, συγκριτικά με τις αντίστοιχες Z907 – κυψελίδες. Η αύξηση της επιφάνειας της τιτανίας με την προσθήκη στρωμάτων, παρέχει επιπλέον «περιοχές» για την επανασύνδεση των φωτοεπαγόμενων φορέων με τον ηλεκτρολύτη [287].

5.2.5 Ευαισθητοποίηση με την οργανική χρωστική MK-2

Στην παρούσα υποενότητα, ευαισθητοποιημένα υμένια με την οργανική χρωστική MK-2 ($38,400 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ στα 480nm) ενσωματώνονται σε ηλιακές κυψελίδες, που περιέχουν το βέλτιστο ηλεκτρολύτη **H-I2**. Τα χαρακτηριστικά J–V διαγράμματα ελήφθησαν με εφαρμογή τάσης από 0 V μέχρι την τάση ανοικτού κυκλώματος, V_{oc} των κυψελίδων σε συνθήκες 1 ήλιου και στο σκοτάδι (σχήμα 5.8).



Σχήμα 5.8: Χαρακτηριστικά J-V διαγράμματα για ευαισθητοποιημένες κυψελίδες με τη χρωστική MK-2 σε συνδυασμό με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $I^{\cdot-}/I_3^-$ (α) υπό φωτισμό 1 ήλιου και (β) στο σκοτάδι.

Στον πίνακα 5.7 δίνονται οι ηλεκτρικές παράμετροι των κυψελίδων, όπως υπολογίστηκαν από τα αντίστοιχα J-V διαγράμματα του σχήματος 5.8.

Πίνακας 5.7: Ηλεκτρικές παράμετροι των MK-2 κυψελίδων με τα διαφορετικά υμένια, σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου.

Υμένιο	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
NRAO	11.97	780	0.65	6.07
NRAO-TiCl ₄	14.32	815	0.69	8.02
TiCl ₄ -NRAO-TiCl ₄	13.38	791	0.69	7.31
90T-NRAO- TiCl ₄	12.74	765	0.62	6.02
NRAO-NRAO-TiCl ₄	12.82	754	0.62	6.04

Η ευαισθητοποίηση των υμενίων με την οργανική χρωστική MK-2 και η παράλληλη χρήση υγρού ηλεκτρολύτη με βάση το I⁻/I₃⁻ ζεύγος, οδήγησε σε αποδόσεις άνω του 6% και μάλιστα στη μέγιστη απόδοση 8.02% για το μονοστρωματικό NRAO-TiCl₄ υμένιο, πάχους ~7 μm. Η εναπόθεση δεύτερου στρώματος με την NRAO πάστα ή η κατεργασία του FTO με υδατικό TiCl₄ διάλυμα, δεν βελτιώνει την απόδοση της κυψελίδας. Η χρήση στρώματος με σκεδαζόμενα σωματίδια διπλασιάζει το πάχος στα 14 μm και επιφέρει σημαντική μείωση της V_{oc} . Η μείωση αυτή αντανακλάται και στα J-V διαγράμματα που ελήφθησαν στο σκοτάδι (σχήμα 5.8(β)).

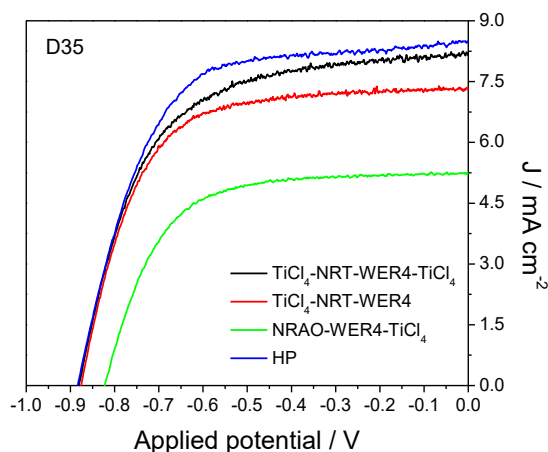
5.3 Ηλιακές κυψελίδες με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Co^{2+/3+}

Ακολουθεί η κατασκευή και μελέτη ηλιακών κυψελίδων με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του κοβαλτίου. Έχει ήδη αναφερθεί η βελτίωση της τάσης ανοικτού κυκλώματος με τη χρήση του, και κατ' επέκταση της φωτοβολταϊκής απόδοσης των κυψελίδων [143], [288], [28]. Το συγκεκριμένο ζεύγος μειονεκτεί στη γρήγορη επανασύνδεση των φορέων στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης και στην αργή διάχυση των ιόντων από το φωτοηλεκτρόδιο στο αντίθετο ηλεκτρόδιο, ως αποτέλεσμα του μεγέθους του συμπλόκου [289], [290]. Τα παραπάνω θέτουν περιορισμούς στη μέγιστη δυνατή πυκνότητα φωτορεύματος υπό συνθήκες ισχυρής ακτινοβολήσης [291], [292], [293]. Ένας τρόπος μείωσης της επανασύνδεσης των

ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού με την οξειδωμένη μορφή του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη, είναι η προσαρμογή μεγάλων αλκυλομάδων στον ευαισθητοποιητή, για αύξηση της στερικής παρεμπόδισης και την αποτροπή του οξειδοαναγωγικού ζεύγους να πλησιάσει το στρώμα της τιτανίας. Από την άλλη, τα μεγάλα σε μέγεθος μόρια της χρωστικής δύνανται να συσσωματωθούν και να κλείσουν τους πόρους του ευαισθητοποιημένου υμενίου. Αποτέλεσμα αυτού είναι η μείωση της ικανότητας του οξειδοαναγωγικού ζεύγους να προσεγγίσει την οξειδωμένη χρωστική, προκαλώντας ζητήματα διάχυσης άρα και μείωση του φωτορεύματος, επηρεάζοντας τελικώς την ολική απόδοση της διάταξης [294].

5.3.1 Ευαισθητοποίηση με την οργανική χρωστική D35

Στην παρούσα υποενότητα μελετήθηκαν ηλιακές κυψελίδες ευαισθητοποιημένες με την οργανική χρωστική D35 και ηλεκτρολύτη με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του κοβαλτίου. Πιο συγκεκριμένα, με βάση τη βιβλιογραφία, κατασκευάστηκε το βέλτιστο για τις χρωστικές ρουθηνίου NRAO-WER4-TiCl₄ υμένιο, και τα ακόλουθα: TiCl₄-NRT-WER4 και TiCl₄-NRT-WER4-TiCl₄. Επίσης, κατασκευάστηκε και το πορώδες πολυστρωματικό υμένιο 2TiCl₄-NRTm-WER2-HP-TiCl₄, σε συντομία HP, όπως περιγράφεται στην ενότητα 4.1.3.3 [270]. Σε όλα τα συστήματα, χρησιμοποιήθηκε αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας, Pt_{sp}. Ο ηλεκτρολύτης που εμπεριέχεται είναι ο **H-Co1** (υποενότητα 4.3). Οι ηλιακές κυψελίδες είναι ανοικτού τύπου και ακτινοβολούνται σε συνθήκες 1 ήλιου (AM 1.5G). Τα χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος – τάσης παρουσιάζονται στο σχήμα 5.9 και οι αντίστοιχες τιμές των ηλεκτρικών παραμέτρων στον πίνακα 6.8.



Σχήμα 5.9: Χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος – τάσης των κυψελίδων με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{Co}^{2+/3+}$ και τη χρωστική D35. Οι κυψελίδες διαφέρουν ως προς το φωτοηλεκτρόδιο. Συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιος.

Πίνακας 5.8: Ηλεκτρικές παράμετροι των κυψελίδων με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{Co}^{2+/3+}$ και τη χρωστική D35 με τα διαφορετικά υμένια, σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου.

Υμένιο	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
TiCl ₄ -NRT-WER4	7.32	876	0.65	4.18
TiCl ₄ -NRT-WER4-TiCl ₄	8.13	881	0.61	4.36
NRAO-WER4- TiCl ₄	5.25	824	0.65	2.80
HP	8.51	884	0.62	4.70

Από τη σύγκριση των ηλιακών κυψελίδων, σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου, είναι φανερή η βελτίωση των ηλεκτρικών παραμέτρων με την ενσωμάτωση του πορώδους HP υμενίου. Η εν λόγω κυψελίδα παρουσιάζει υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης, 8.51 mA cm^{-2} και τάσης ανοικτού κυκλώματος, 884 mV, έχοντας απόδοση 4.7%. Οι κυψελίδες με τα TiCl₄-NRT-WER4-TiCl₄ και TiCl₄-NRT-WER4 υμένια, παρουσίασαν αποδόσεις άνω του 4%, με μικρές αποκλίσεις των J_{sc} τιμών από τη βέλτιστη κυψελίδα. Στην πρώτη περίπτωση η τελική κατεργασία του συστήματος με 40 mM TiCl₄ ευνοεί το ενισχυμένο φωτόρευμα. Τέλος, οι κυψελίδες που αποτελούνται από το βέλτιστο υμένιο για τις χρωστικές ρουθηνίου, NRAO-WER4-TiCl₄, παρουσίασαν απόδοση μόλις 2.8%, με τη χαμηλότερη J_{sc} τιμή (5.25 mA cm^{-2}). Η μεγάλη μείωση στο φωτόρευμα για το NRAO-WER4-TiCl₄ σύστημα, δικαιολογείται από το μέγεθος των πόρων του ενεργού στρώματος, που δεν είναι πορώδες αλλά περιέχει νανοσωματίδια και σωματίδια σκέδασης. Η αντικατάσταση της NRAO με την NRT πάστα τιτανίας αυξάνει κατά 40% το ρεύμα βραχυκύκλωσης επηρεάζοντας εμφανώς τη φωτοβολταϊκή απόδοση των κυψελίδων. Η αργή διάχυση των $\text{Co}^{2+/3+}$ ιόντων του ηλεκτρολύτη στο μεσοπορώδες της NRAO τιτανίας επηρεάζει αρνητικά τη J_{sc} τιμή ως αποτέλεσμα του μεγαλύτερου μεγέθους που έχουν συγκριτικά με το ζεύγος I^-/I_3^- . Επιπλέον, προκύπτει πως η χρήση του συμπαγούς υποστρώματος τιτανίας [295] αλλά και η κατεργασία με TiCl₄ στο τελικό στάδιο παρασκευής των υμενίων είναι απαραίτητα βήματα για αποδοτικές διατάξεις με ηλεκτρολύτη κοβαλτίου [294], [296].

Από τα παραπάνω, συμπεραίνει κανείς, πως ανεξάρτητα από τον ηλεκτρολύτη ή τη χρωστική που εμπεριέχονται σε μια ευαίσθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα το πορώδες του

υμενίου, το μέγεθος των πόρων αλλά και οι κατεργασίες που το υμένιο υπόκειται, πρέπει να ρυθμίζονται κατάλληλα για τη διευκόλυνση της διάχυσης των συμπλόκων του κοβαλτίου στο μεσοπορώδες της τιτανίας [294].

Στον πίνακα 5.9 παρουσιάζονται οι ηλεκτρικές παράμετροι των βέλτιστων κυψελίδων με δομή FTO/HP/D35//H-Co1//Pt_sp σε διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολήσης κάνοντας εμφανή τα θέματα περιορισμού διάχυσης του οξειδοαναγωγικού ζεύγους στον ηλεκτρολύτη.

Πίνακας 5.9: Ηλεκτρικές παράμετροι (J_{sc} , V_{oc} , FF και η) των κυψελίδων με δομή FTO/HP/D35//H-Co1//Pt_sp σε διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολήσης.

Ένταση ακτινοβολίας (ήλιος)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
1	8.51	884	0.62	4.70
0.5	4.45	828	0.69	5.05
0.23	2.09	824	0.71	5.33
0.10	0.95	791	0.71	5.31

Αυτοί οι περιορισμοί είναι εμφανείς σε συνθήκες ισχυρής ακτινοβολήσης, καθώς υψηλότερες τιμές φωτορεύματος απαιτούν ενισχυμένη μεταφορά μάζας στον ηλεκτρολύτη. Βιβλιογραφικά έχει παρατηρηθεί πως η κατεργασία με 40 mM TiCl₄ στο τελικό στάδιο κατασκευής των υμενίων, δημιουργεί περιορισμό στη διάχυση των ιόντων επηρεάζοντας τη δομή της τιτανίας (μείωση πορώδους και μεγέθους των πόρων) [294].

5.4 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάστηκαν ποικίλα DSSCs συστήματα, που διέφεραν κυρίως ως προς το φωτοηλεκτρόδιο, τον ηλεκτρολύτη (οξειδοαναγωγικό ζεύγος) ή/και το αντίθετο ηλεκτρόδιο, με στόχο την επίτευξη της μέγιστης φωτοβολταϊκής απόδοσης. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην επίδραση του πάχους του υμενίου και του μεγέθους των σωματιδίων που περιέχει το εκάστοτε ημιαγώγιμο στρώμα τιτανίας όπως και στην επεξεργασία του υμενίου με υδατικό διάλυμα TiCl₄ 40mM.

Στην περίπτωση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους ιώδιο/τριϊώδιο, μέγιστη απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική (η) παρουσιάζεται στο σύστημα που αποτελείται από το πολυστρωματικό υμένιο NRAO-WER4-TiCl₄, πάχους 14.8μm, ευαισθητοποιημένο με το σύμπλοκο ρουθηνίου Z907 και τη χρήση του H-I2 ηλεκτρολύτη. Η

απόδοση έφτασε το 8.5% και οφείλεται κυρίως στη αύξηση της τιμής του ρεύματος βραχυκύκλωσης (16.95 mA cm^{-2}) που δικαιολογείται και από τη βελτίωση του φάσματος απορρόφησης του υμενίου. Επίσης, η φωτοτάση της βέλτιστης διάταξης δεν μειώθηκε σημαντικά συγκριτικά με το μονοστρωματικό υμένιο, πιθανότατα λόγω της δομής της Z907. Στην περίπτωση ευαισθητοποίησης με τη N719 χρωστική, επετεύχθη μέγιστη απόδοση 7.94%, με τη χρήση (περίπου) ίδιου πάχους υμενίου αλλά διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων στο ενεργό υπόστρωμα. Το πιο αποδοτικό υμένιο για την περίπτωση ευαισθητοποίησης με την οργανική MK-2 χρωστική, αποδείχθηκε το μονοστρωματικό που περιέχει μικτά σωματίδια (μικρά $\sim 20\text{nm}$ και σκέδασης μέχρι 450nm), οδηγώντας στη μέγιστη απόδοση σε αυτήν την κατηγορία, 8.02%. Το πάχος του υμενίου μετρήθηκε $9\mu\text{m}$. Η αύξηση του πάχους οδήγησε σε μείωση των ηλεκτρικών παραμέτρων.

Στις κυψελίδες με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος κοβαλτίου σε συνδυασμό με την οργανική χρωστική D35, αποδείχθηκε σημαντικότερη παράμετρος η δημιουργία συμπαγούς στρώματος τιτανίας (TiCl_4) και η χρήση πορώδους πάστας τιτανίας. Το σύμπλοκο του κοβαλτίου είναι ογκώδες και έχει μεγάλη μάζα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται περιορισμοί διάχυσης των ιόντων στον ηλεκτρολύτη. Τα χαρακτηριστικά του υμενίου, όπως το πορώδες και το μέγεθος των σωματιδίων με κατάλληλη τροποποίηση μπορούν να διευκολύνουν τις συνθήκες διάχυσης του οξειδοαναγωγικού ζεύγους. Σε όλα τα DSSCs συστήματα που μελετήθηκαν κρίθηκε απαραίτητη η κατεργασία του τελικού υμενίου με 40mM TiCl_4 για την ενίσχυση των ηλεκτρικών παραμέτρων J_{sc} και V_{oc} .

Η χρήση επιπλέον τεχνικών όπως το SEM και το AFM θα συμβάλλουν στην πλήρη κατανόηση των χαρακτηριστικών των υμενίων όπως το πορώδες τους. Επιπλέον, αναλυτική εξέταση των κυψελίδων μέσω της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης, θα δώσει νέες πληροφορίες σχετικά με τη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης. Το πεδίο είναι ωστόσο ευρύ και παρουσιάζει ενδιαφέρον, καθώς όπως παρατηρήθηκε, η αλλαγή ενός επιμέρους συστατικού της ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας, επηρεάζει σημαντικά τη γενικότερη συμπεριφορά της διάταξης και τη φωτοβολταϊκή της λειτουργία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΜΕΛΕΤΗ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN ΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΟΥ ΖΕΥΓΟΥΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΜΕ ΤΟΝ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΤΗ

Η φασματοσκοπία micro – Raman είναι μια μη καταστρεπτική πειραματική τεχνική που παρέχει τη δυνατότητα μελέτης των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των υλικών που απαρτίζουν μια ευαίσθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα. Τα συστατικά της: φωτοηλεκτρόδιο, αντίθετο ηλεκτρόδιο και ηλεκτρολύτης παρουσιάζουν το δικό τους φάσμα Raman και μπορούν να μελετηθούν είτε ξεχωριστά είτε μέσω των διεπιφανειών που δημιουργούν: φωτοηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης ή αντίθετο ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης. Για παράδειγμα, με την εστίαση της δέσμης του λέιζερ στο υμένιο, προσδιορίζονται τα δομικά χαρακτηριστικά ή το μέγεθος των νανοσωματιδίων της τιτανίας [297]. Από τη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο /ηλεκτρολύτης παρέχεται η δυνατότητα μελέτης της χημειορόφησης της χρωστικής στο ημιαγωγίμο υπόστρωμα και η αλληλεπίδραση της με τον ηλεκτρολύτη. Ομοίως, φάσματα του ηλεκτρολύτη – ανεξάρτητα από τον τύπο του (υγρός ή ημιστερεός) – λαμβάνονται με την εστίαση της δέσμης του λέιζερ στη μεριά του αντίθετου ηλεκτροδίου [298].

Στο παρόν κεφάλαιο, η μελέτη επικεντρώνεται στην αλληλεπίδραση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους με τον ευαίσθητοποιητή. Σφραγισμένες ηλιακές κυψελίδες κατασκευάζονται και αξιολογούνται με τα χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος – τάσης (J–V). Έπειτα εφαρμόζεται η φασματοσκοπία Raman για τη λήψη φασμάτων σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος (oc) και συνθήκες βραχυκυκλώσεως (sc). Χαρακτηριστικές δονήσεις των συστατικών των κυψελίδων μελετώνται ως προς τη μεταβολή της ισχύος του λέιζερ. Επιπλέον, δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην in – situ μελέτη (σε συνθήκες λειτουργίας) των κυψελίδων για την πλήρη κατανόηση των διαφορών που εμφανίζουν τα φάσματα. Πραγματοποιείται και περαιτέρω συσχέτιση των αποτελεσμάτων με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των κυψελίδων, όπως προκύπτουν από τα χαρακτηριστικά J–V διαγράμματα [299].

Για την καταγραφή των φασμάτων Raman σε in – situ κατάσταση, οι ηλιακές κυψελίδες συνδέονται με έναν ποτενσιοστάτη που δίνει τη δυνατότητα καταγραφής του ρεύματος βραχυκύκλωσης. Καθώς η κυψελίδα ακτινοβολείται με το λέιζερ του φασματομέτρου, πραγματοποιείται διέγερση των ηλεκτρονίων από τη χρωστική. Τοποθετώντας ένα εξωτερικό φορτίο (αντίσταση) εν σειρά με την κυψελίδα, τα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται από τη χρωστική στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού μπορούν, εξερχόμενα από την πίσω επαφή, να μετρηθούν ως ρεύμα. Επομένως, συνδέοντας έναν κοινό ποτενσιοστάτη με την κυψελίδα, παρέχεται η δυνατότητα διαφοροποίησης των φασμάτων κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της [300].

Η δυσκολία στη λήψη ενός ικανοποιητικού φάσματος στη διεπιφάνεια ημιαγωγού/χρωστικής/ηλεκτρολύτη συνίσταται στη μικρή συγκέντρωση μορίων χρωστικής ή ιόντων/μορίων του οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη, που είναι προσροφημένα στον ημιαγωγό. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με δύο τρόπους: (α) με την καταγραφή των φασμάτων Raman σε συνθήκες συντονισμού (Resonance Raman) όπου η διέγερση γίνεται με λέιζερ στην περιοχή μέγιστης απορρόφησης των χρωστικών, αυξάνοντας επιλεκτικά τις εντάσεις των κορυφών Raman που αντιστοιχούν σε δονήσεις δεσμών των ενώσεων που μελετώνται [66] και (β) αξιοποιώντας το φαινόμενο της επιφανειακής ενίσχυσης της σκέδασης (surface enhanced Raman Scattering) των χημειοροφημένων χρωστικών πάνω στο τραχύ ημιαγωγό υμένιο. Επιπρόσθετα, η πόλωση του ηλεκτροδίου επιφέρει τροποποιήσεις στη διεπιφάνεια αλλάζοντας τους πληθυσμούς των επιφανειακών συμπλόκων αλλά και τις συνθήκες της επιφανειακής σκέδασης τα οποία επιφέρουν σημαντικές αλλαγές στα φάσματα Raman.

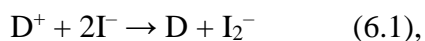
Έχει επίσης παρατηρηθεί πως η ενσωμάτωση νέων υλικών σε ηλιακές κυψελίδες και η εξέταση του συνόλου της διάταξης υπό διαφορετικές συνθήκες, επηρεάζει σημαντικά την απόκριση των δονήσεων στα φάσματα. Η Resonance micro-Raman φασματοσκοπία έχει εφαρμοστεί σε αρκετά DSSCs συστήματα, που χρησιμοποιούν ποικιλία ημιαγωγικών υλικών, χρωστικών και ηλεκτρολυτών, σε συνθήκες ορθής και ανάστροφης πόλωσης. Σε περίπτωση χρήσης χρωστικών, που περιέχουν δακτυλίους πυριδίνης στη δομή τους (όπως η N3), παρουσιάζεται στα φάσματα μια νέα κορυφή στα 167 cm^{-1} . Η κορυφή αυτή έχει αποδοθεί στη συμμετρική I-I δόνηση έκτασης των I_3^- ιόντων, όταν αλληλοεπιδρούν ηλεκτροστατικά με τα μόρια της χρωστικής στη θετικά φορτισμένη οξειδωμένη κατάσταση, σχηματίζοντας το σύμπλοκο $[\text{D}^+\text{I}_3^-]$ [301]. Η ένταση της κορυφής εξαρτάται ισχυρά από την πόλωση των

κυψελίδων. Και στα φάσματα της χρωστικής παρατηρούνται διαφοροποιήσεις καθώς συγκεκριμένες δονήσεις, όπως η δόνηση έκτασης C–C της πυριδίνης και οι C–N δονήσεις της θειοκυανομάδας (SCN) του περιφερειακού υποκαταστάτη, παρουσιάζουν μεταβολές ως προς τον κυματαριθμό και την ένταση των κορυφών.

Για την μελέτη των παραπάνω, σύμπλοκα ρουθηνίου και οργανικές χρωστικές που διαφέρουν ως προς τη δομή τους, ενσωματώθηκαν σε DSSCs.

6.1 Ο ρόλος του οξειδοαναγωγικού ζεύγους

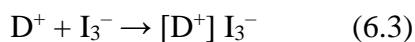
Ο ρόλος του ηλεκτρολύτη, που αποτελείται από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος και (πιθανόν) μερικά πρόσθετα σε έναν διαλύτη, έχει συζητηθεί στην ενότητα 2.5. Στην περίπτωση χρήσης του κλασικού οξειδοαναγωγικού ζεύγους ιώδιο/τριϊώδιο σε συνδυασμό με υμένα τιτανίας ευαισθητοποιημένα με σύμπλοκα ρουθηνίου δομής $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$ [302], η αναγέννηση της χρωστικής περιγράφει τον σχηματισμό των I_2^- ιόντων και την επιστροφή της χρωστικής στη βασική της κατάσταση, μέσω της αντίδρασης (6.1):



Με τη σειρά του το I_2^- «καταστρέφεται» σύμφωνα με την αντίδραση (6.2):



Παρόλο που οι παραπάνω αντιδράσεις περιγράφουν στοιχειομετρικά τη δράση της αναγέννησης, ο μηχανισμός (6.1) αποτελεί αντικείμενο μελέτης. Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- απαιτεί την ανταλλαγή δυο ηλεκτρονίων, όποτε για την αναγέννηση της χρωστικής, πιθανότατα υπάρχουν μια ή δύο ενδιάμεσες καταστάσεις [303]. Τα I_3^- ιόντα κατευθύνονται προς την κάθοδο της κυψελίδας για την αναγωγή τους. Παράλληλα, είναι δυνατός ο σχηματισμός ενός ενδιάμεσου συμπλόκου, που περιλαμβάνει ηλεκτροστατικό ‘δέσιμο’ της οξειδωμένης χρωστικής D^+ με τα ιόντα I_3^- :



Σε αυτήν την περίπτωση, το I_3^- είναι προσκολλημένο στο σύμπλοκο με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (Coulomb) οπότε στο φάσμα Raman αναμένονται διαφοροποιήσεις των δονήσεων του ιωδίου [301]. Ο σχηματισμός του συμπλόκου, μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη λειτουργία της διάταξης. Αρχικά, ενδέχεται η αναγωγή των ιόντων I_3^- να πραγματοποιείται με τα φωτοδιεγερόμενα ηλεκτρόνια προτού αυτά προλάβουν να εγχυθούν

στο ημιαγώγιμο υπόστρωμα. Η ηλεκτρονιακή μεταφορά από το TiO₂ υπόστρωμα στα I₃⁻ ιόντα (επανασύνδεση), δικαιολογεί τις χαμηλές τιμές της τάσης ανοικτού κυκλώματος των κυψελίδων [304]. Από την άλλη, εφόσον τα Γ και I₃⁻ ιόντα έχουν ίδιο φορτίο και παρόμοιες ιδιότητες, αναμένεται να έχουν παρόμοιας φύσης αλληλεπίδραση με τη χρωστική. Λαμβάνοντας τα παραπάνω υπόψη, τα ζεύγη αυτά θα μπορούσαν να διευκολύνουν την αναγέννηση της χρωστικής με την ενίσχυση της οξειδωσης του Γ στο φωτοηλεκτρόδιο.

6.2 Πειραματικό μέρος

6.2.1 Κατασκευή των DSSCs

Για την τρέχουσα ενότητα κατασκευάστηκαν ηλιακές κυψελίδες με βάση το κλασικό οξειδοαναγωγικό ζεύγος ιώδιο/τριϊώδιο και σύμπλοκα ρουθηνίου ή οργανικές χρωστικές για την ευαισθητοποίηση του υμενίου. Χρησιμοποιήθηκαν απλά υμένια με δομή FTO/DSP/TiCl₄ και πάχος ~ 6μm, όπως περιγράφονται αναλυτικά στην υποενότητα 4.1.3.1.

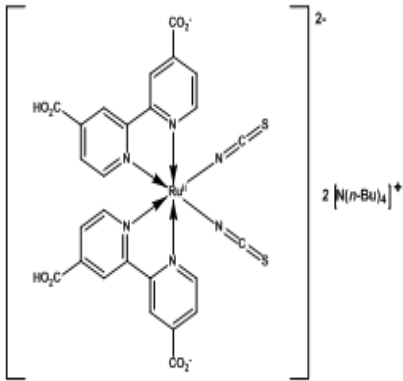
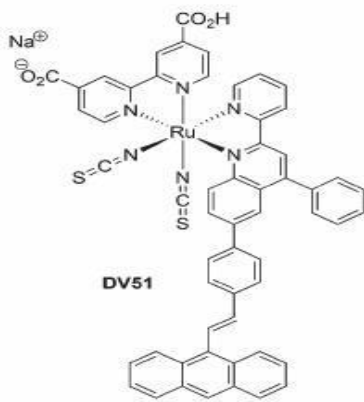
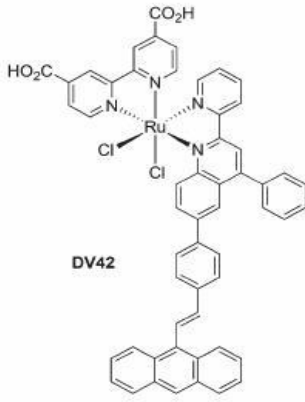
Όσον αφορά στις χρωστικές χρησιμοποιήθηκαν τα κάτωθι σύμπλοκα ρουθηνίου: (1) N719 και οι ετεροληπτικές χρωστικές (2) cis-[Ru(LP1)(H₂dcbpy)Cl₂] ή αλλιώς **DV42** και (3) η Na-cis-[Ru(LP1)(Hdcbpy)(NCS)₂] ή αλλιώς **DV51**. Οι χρωστικές N719 και DV51 περιέχουν στον περιφερειακό υποκαταστάτη (ligand) τη θειοκυανομάδα (-SCN), που στην περίπτωση της DV42 αντικαθίσταται με το χλωριούχο ανιόν (-Cl⁻). Οι δομικές και φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες ενός συμπλόκου ρουθηνίου, όπως και η φωτοβολταϊκή απόδοση των ηλιακών κυψελίδων, καθορίζονται από τους συντονισμένους περιφερειακούς υποκαταστάτες. Οι χρωστικές DV42 και DV51 αποτελούνται από έναν καινοτόμο υβριδικό περιφερειακό υποκαταστάτη πυριδίνης-κινολίνης με μια μεγάλη αρωματική σύζευξη. Τα διαλύματα των χρωστικών DV42 και DV51, παρουσιάζουν μέγιστα απορρόφησης στα 588 και 552 nm αντίστοιχα, ενώ τα ευαισθητοποιημένα υμένια των δυο χρωστικών έχουν μέγιστο απορρόφησης στα 550 nm. Και για τις δυο δομές, η απορρόφηση επεκτείνεται προς το υπέρυθρο, με τη DV51 να υπερτερεί έναντι της DV42 [305]. Αντίστοιχα, η N719 διαλυμένη σε αιθανόλη παρουσιάζει δυο MLCT μεταβάσεις στο ορατό φάσμα στα 387 και 532 nm [306]. Σχετικά με τους υποκαταστάτες, η -SCN έχει χαμηλή ηλεκτραρνητικότητα και πιστεύεται ότι συμμετέχει με το μέταλλο Ru στο τροχιακό HOMO της χρωστικής. Επιπλέον, προσφέρει σταθερότητα στο σύμπλοκο και μπορεί να διευκολύνει την αναγέννηση της χρωστικής από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος καθώς είναι εξαιρετικός αποδέκτης ηλεκτρονίων [51], [307]. Ο

υποκαταστάτης του χλωριούχου ανιόντος ($-Cl^-$) παρουσιάζει αυξημένη προσφορά ηλεκτρονίων, επιτρέποντας την ευκολότερη οξείδωση του Ru(II) ιόντος σε Ru(III).

Για τη μελέτη της επίδρασης των περιφερειακών υποκαταστατών στις δονήσεις των φασμάτων Raman, μελετήθηκαν και οργανικές χρωστικές που δεν φέρουν κάποια από τις προαναφερθείσες ομάδες στο σύμπλοκό τους. Επιλέχθηκαν οι οργανικές χρωστικές: D35 και η MK-2. Η D35 σε αιθανόλη έχει μέγιστο απορρόφησης στα 500 nm, ενώ η MK-2 διαλυμένη σε χλωροφόρμιο στα 480 nm [114]. Τα βασικά χαρακτηριστικά των χρωστικών, όπως και οι δομές στους, δίνονται στον πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1: Δομές και χαρακτηριστικά των συμπλόκων ρουθηνίου και των οργανικών χρωστικών που ενσωματώθηκαν σε σφραγισμένες DSSCs.

Σύμπλοκα Ρουθηνίου

N719	DV51	DV42
		
ϵ (M cm)⁻¹, MLCT maximum (nm)		
13,056 (535 nm)	8,896 (552 nm)	9,438 (588 nm)

Οργανικές χρωστικές

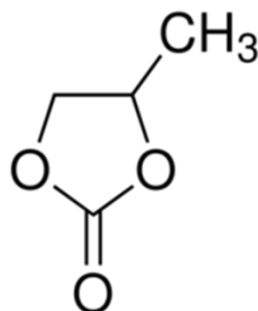
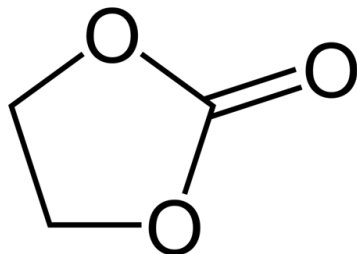
D35	MK-2
R* = -CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃	
MLCT maximum (nm), ε (M cm) ⁻¹	
31,000 (500nm)	38,400 (480nm)

Τα υμένια ευαισθητοποιούνται με τη βύθισή τους για τουλάχιστον 12 ώρες στα παρακάτω διαλύματα χρωστικών:

	N719: 0.3 mM σε αιθανόλη (EtOH)
Σύμπλοκα Ρουθηνίου:	DV51: 0.3 mM σε αιθανόλη (EtOH)
	DV42: 0.3 mM σε διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF)
	D35: 0.2 mM σε αιθανόλη (EtOH)
Οργανικές Ενώσεις:	MK-2: 0.3 mM σε ακετονιτρίλιο/τολουόλιο/1-βουτανόλη (ACN/tol/TBA) σε αναλογία 1:1:1 (v/v %)

Το εργαστηριακά παρασκευασμένο ηλεκτρόδιο πλατίνας, όπως περιγράφεται στην υποενότητα 4.4.1, χρησιμοποιήθηκε για την ολοκλήρωση της κατασκευής των ηλιακών κυψελίδων. Τα δυο ηλεκτρόδια ενώνονται με το θερμοπλαστικό Surlyn πάχους 50μm (GreatCell Solar) ενώ μικρή ποσότητα ηλεκτρολύτη εισάγεται από μια οπή του αντίθετου ηλεκτροδίου. Ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από ιωδιούχο λίθιο (0.5 M) και ιώδιο (0.05 M) διαλυμένα σε μίγμα ανθρακικού αιθυλενίου (ethylene carbonate, EC) και ανθρακικού προπυλενίου (propylene carbonate, PC) σε αναλογία 2:8 v/v % (σχήμα 6.1). Η ενεργός επιφάνεια των ηλιακών κυψελίδων καθορίστηκε στα 0.64 cm².

Ο ηλεκτρολύτης δεν περιέχει πρόσθετα και οι διαλύτες που επιλέχθηκαν δεν περιέχουν την κυανομάδα (-CN). Η απλότητα του ηλεκτρολύτη διευκολύνει τη μελέτη, εστιάζοντας στην αλληλεπίδραση του ευαισθητοποιητή με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος.



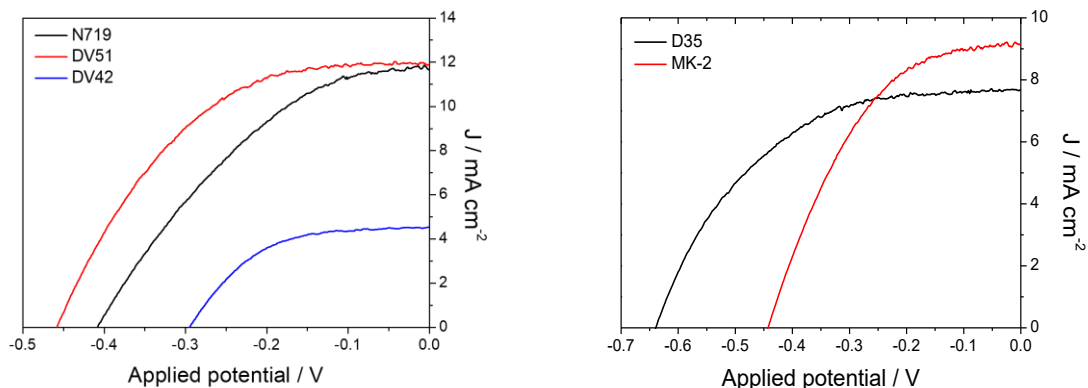
Ανθρακικό αιθυλένιο (EC), $C_3H_4O_3$

Ανθρακικό προπυλένιο (PC), $C_4H_6O_3$

Σχήμα 6.1: Δομές του ανθρακικού αιθυλενίου (EC) και του ανθρακικού προπυλενίου (PC).

6.2.2 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των DSSCs

Οι σφραγισμένες ηλιακές κυψελίδες ακτινοβολούνται από τη μεριά του φωτοηλεκτροδίου σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου AM 1.5G (1000 W m^{-2}). Η ενεργός επιφάνεια ορίζεται μέσω μιας μαύρης μεταλλικής μάσκας στα 0.152 cm^2 . Τα χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος – τάσης παρουσιάζονται στο σχήμα 6.2, και οι αντίστοιχες ηλεκτρικές παράμετροι στον πίνακα 6.2.



Σχήμα 6.2: Χαρακτηριστικά J-V διαγράμματα των DSSCs με βάση τα σύμπλοκα ρουθηνίου (αριστερά) και τις οργανικές χρωστικές (δεξιά) σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου.

Οι αποδόσεις μετατροπής ισχύος (η) και γενικότερα οι ηλεκτρικές παράμετροι των υπό μελέτη συστημάτων, παρουσιάζουν μειωμένες τιμές εφόσον δεν πραγματοποιήθηκε καμία βελτιστοποίηση στο υμένιο ή/και τον ηλεκτρολύτη.

Πίνακας 6.2: Ηλεκτρικές παράμετροι (J_{sc} , V_{oc} , FF και η) των DSSCs με βάση τα σύμπλοκα ρουθηνίου και τις οργανικές χρωστικές σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου.

Dye	$J_{sc}/ \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/ mV	FF	$\eta / \%$
N719	11.68	409	0.40	1.93
DV51	11.89	459	0.50	2.72
DV42	4.53	293	0.54	0.72
D35	7.67	640	0.52	2.54
MK-2	9.18	443	0.47	1.91

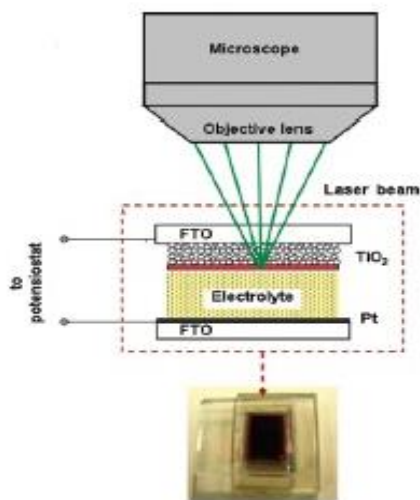
Ανάμεσα στις ηλιακές κυψελίδες με βάση τα σύμπλοκα ρουθηνίου, βέλτιστη απόδοση μετατροπής ισχύος (η), ίση με 2.72%, παρουσιάζει η κυψελίδα με τη χρωστική DV51, υπερτερώντας της κυψελίδας αναφοράς N719 (1.93%) και της αντίστοιχης DV42 (0.72%). Στη βιβλιογραφία, οι δύο ετεροληπτικές χρωστικές DV51 και DV42 παρουσιάζουν απόδοση 4.36 και 3.24 %, αντίστοιχα [305]. Οι διαφοροποιήσεις των ηλεκτρικών παραμέτρων των DSSCs είναι σε συνάφεια με τη βιβλιογραφία και οφείλονται σε χαρακτηριστικά των χρωστικών. Η διαφορά που παρουσιάζουν στο ρεύμα βραχυκύκλωσης (J_{sc}) έχει αποδοθεί κυρίως στα επίπεδα HOMO και LUMO των χρωστικών. Το HOMO επίπεδο και των δυο χρωστικών βρίσκεται αρκετά χαμηλότερα από το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους I^-/I_3^- , επιτρέποντας την αποδοτική αναγέννησή τους. Το HOMO της DV51 είναι θετικότερο, γεγονός που αποδίδεται στη συνεισφορά των $-\text{NCS}$ περιφερειακών ομάδων [305], [308]. Σχετικά με τα LUMO επίπεδα των χρωστικών, και τα δυο είναι αρνητικότερα σε σχέση με τη ζώνη αγωγιμότητας της τιτανίας, διευκολύνοντας την έγχυση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό. Για τη DV51, το επίπεδο LUMO είναι 80 mV πιο αρνητικό, δικαιολογώντας, και από αυτή τη σκοπιά, το αυξημένο ρεύμα βραχυκύκλωσης [309]. Και η τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}) παρουσιάζει διαφοροποίηση μεταξύ των χρωστικών ρουθηνίου. Με βάση το άρθρο αναφοράς των ετεροληπτικών χρωστικών DV51 και DV42, παρατηρείται μικρή μετατόπιση της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού σε λιγότερο αρνητικές τιμές. Με την προσρόφηση της DV42 μένουν δυο πρωτόνια στην επιφάνεια της τιτανίας, ενώ με την DV51 μένει ένα. Τέλος, η λιγότερο υδρόφιλη DV51 χρωστική – έναντι της DV42 – μειώνει την επανασύνδεση στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης, ενισχύοντας τη V_{oc} τιμή.

Οι αποδόσεις μετατροπής ισχύος των D35 και MK-2 – κυψελίδων είναι της τάξης του 2%. Λόγω του υψηλού συντελεστή απορρόφησης των οργανικών χρωστικών, θα περίμενε κανείς, μεγαλύτερες τιμές του ρεύματος βραχυκύκλωσης. Όμως η απλότητα του συστήματος, οδηγεί και σε αυτή την περίπτωση σε χαμηλότερες ηλεκτρικές παραμέτρους.

Επιπλέον, και οι χαμηλές τιμές των παραγόντων πλήρωσης, FF, δικαιολογούνται από τα χαρακτηριστικά των διαλυτών όπως το ιξώδες ή τη διηλεκτρική σταθερά, που επηρεάζουν σημαντικά την αγωγιμότητα των ιόντων στον ηλεκτρολύτη. Για παράδειγμα το ιξώδες των διαλυτών EC και PC είναι αντίστοιχα 2.56 και 2.50 cP στους 25°C, αρκετά αυξημένο σε σχέση με τον κοινό οργανικό διαλύτη ακετονιτρίλιο, 0.37 cP στους 25°C.

6.3 Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των DSSCs σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος και βραχυκύκλωσης

Φάσματα Raman ελήφθησαν με χρήση διοδικού λέιζερ που εκπέμπει στα 514.5 nm, με την εστίαση της δέσμης να γίνεται πάνω στο φωτοηλεκτρόδιο των κυψελίδων. Τα φάσματα αυτά είναι χαρακτηριστικά και παρουσιάζουν ισχυρές δονήσεις της χρωστικής. Προχωρώντας την εστίαση μερικά μm προς το εσωτερικό της κυψελίδας, λαμβάνονται και σήματα από τα συστατικά του ηλεκτρολύτη, όποτε και επιβεβαιώνεται η επιτυχής εστίαση στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτη (σχήμα 6.3).



Σχήμα 6.3: Σχηματική απεικόνιση της εστίασης στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτη.

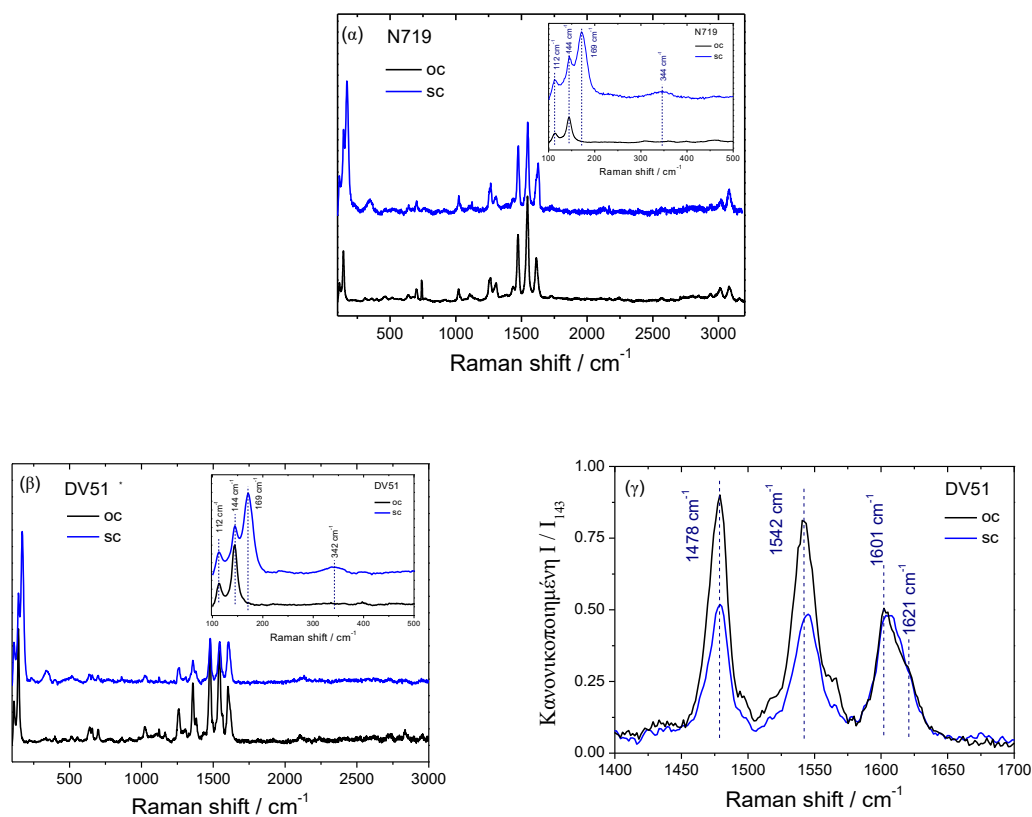
Τα φάσματα Raman παρουσιάζουν τέσσερις περιοχές ενδιαφέροντος με τις χαρακτηριστικές κορυφές να αποδίδονται σε δονήσεις των συστατικών της κυψελίδας ή/και σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών:

- την περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, $100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, όπου κυριαρχούν οι δονήσεις της τιτανίας στη φάση του ανατάση, η συμμετρική δόνηση του τριϊωδίου αλλά και οι πρώτες αρμονικές τους,

- τη μεσαία περιοχή συχνοτήτων, $1000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$, όπου παρουσιάζεται το φασματικό αποτύπωμα των χρωστικών,
- την περιοχή συχνοτήτων $2000 - 2200 \text{ cm}^{-1}$, που εμφανίζονται οι δονήσεις του υποκαταστάτη της θειοκυανομάδας (2105 cm^{-1}) και η αλληλεπίδραση του I_2 με τη θειοκυανομάδα (2175 cm^{-1}), I_2SCN , και
- την περιοχή υψηλών συχνοτήτων $2200 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. Εδώ παρατηρούνται οι $-\text{CN}$ δονήσεις με τριπλό δεσμό γύρω στα 2230 cm^{-1} και οι $-\text{CH}$ δονήσεις μετά τα 2700 cm^{-1} .

6.3.1 DSSCs με βάση τα σύμπλοκα ρουθηνίου

Εκτεταμένα φάσματα Raman (περιοχή κυματαριθμών $100 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) ελήφθησαν δίχως την εφαρμογή κάποιου εξωτερικού δυναμικού στην κυψελίδα, σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (oc) και βραχυκύκλωσης (sc) (σχήμα 6.4). Η πυκνότητα ισχύος του λέιζερ ρυθμίστηκε περίπου στα $2 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, με χρήση ενός $0.55/50\times$ φακού μεγάλης εστιακής απόστασης στο μικροσκόπιο.



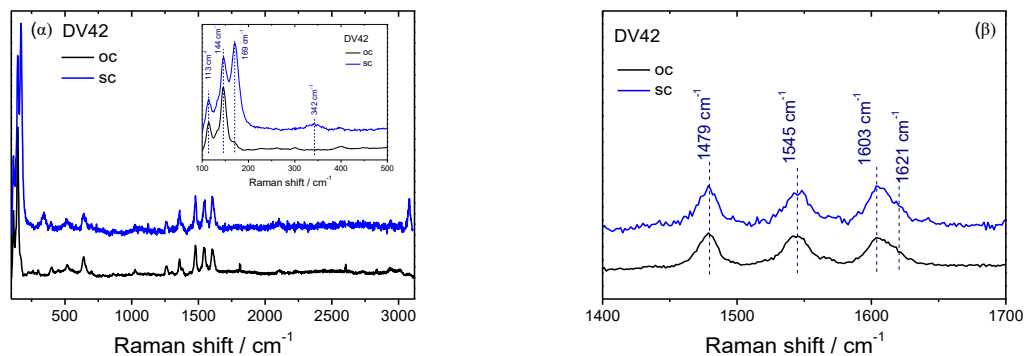
Σχήμα 6.4: Εκτεταμένα φάσματα Raman ($100 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) της N719 – κυψελίδας σε oc και sc συνθήκες. Το ένθετο στο φάσμα εστιάζει στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων (α), εκτεταμένα φάσματα

Raman της DV51 – κυψελίδας σε oc και sc συνθήκες, με το ένθετο να εστιάζει στις χαμηλές συχνότητες (β), και κανονικοποιημένα φάσματα Raman ως προς την ισχυρή κορυφή του ανατάση στα 143 cm^{-1} για τη DV51 – κυψελίδα σε συνθήκες oc και sc εστιάζοντας στην περιοχή εμφάνισης των ισχυρών δονήσεων των πυριδινών (γ).

Για τη δεδομένη ισχύ του λέιζερ, τα φάσματα παρουσιάζουν διαφορές ως προς την εμφάνιση ή/και την ένταση ορισμένων χαρακτηριστικών κορυφών, με τη μετάβαση να πραγματοποιείται από oc σε sc συνθήκες. Στην περιοχή κυματαριθμών $100 - 500 \text{ cm}^{-1}$, εμφανίζεται η ισχυρή κορυφή του ανατάση E_g στα 143 cm^{-1} και η ταλάντωση των ελεύθερων ιόντων του τριϊωδίου, I_3^- στα 112 cm^{-1} , με την πρώτη αρμονική της να παρουσιάζεται ασθενώς στα 226 cm^{-1} . Οι δυο τελευταίες δονήσεις είναι εμφανείς όταν ιώδιο (I_2) και ιωδιούχο λίθιο (LiI) προστίθενται στον διαλύτη [310]. Επιπλέον, χαρακτηριστική είναι και η κορυφή στα 169 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση του τριϊωδίου στην ένωση που δημιουργεί μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης με την οξειδωμένη κατάσταση της χρωστικής, $[D^+]I_3^-$ [301]. Η αλληλεπίδραση αυτή φαίνεται σε όλα τα φάσματα του σχήματος 6.4 σε sc συνθήκες, όπως και σε όλα τα φάσματα σε συνθήκες oc που εστιάζουν στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων. Με την παρουσία της, εμφανίζεται και η πρώτη αρμονική της περίπου στα 344 cm^{-1} . Με την αλλαγή των συνθηκών λήψης των φασμάτων, οι παραπάνω δονήσεις παρουσιάζουν διαφορές ως προς την ένταση αλλά όχι της συχνότητας εμφάνισής τους.

Στην περιοχή των μεσαίων συχνοτήτων, παρουσιάζονται οι δονήσεις των πυριδινικών υποκαταστατών που περιέχονται στα μόρια των συμπλόκων. Μεγάλο μέρος εξ' αυτών οφείλεται σε C–C και C–N δεσμούς του κεντρικού δακτυλίου. Συγκεκριμένα οι χρωστικές έχουν δύο ισχυρές δονήσεις της διπυριδίνης $\nu(C=N)$ και $\nu(C=C)$ περί τα 1475 και 1540 cm^{-1} , αντίστοιχα. Μια νέα $\nu(C=C)$ δόνηση παρατηρείται στα 1603 cm^{-1} για τη DV51 – κυψελίδα, που κυριαρχεί έναντι της αδύναμης $\nu(C=C)$ στα 1620 cm^{-1} . Επιπλέον, η χαρακτηριστική κορυφή στα 1358 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση του δεσμού C–C του υβριδικού περιφερειακού υποκαταστάτη της κινολίνης. Σύμφωνα με το γράφημα του σχήματος 6.4(γ), όπου παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα φάσματα ως προς την ισχυρή κορυφή του ανατάση, οι δονήσεις στα 1542 και 1601 cm^{-1} , μετατοπίζονται κατά 3 cm^{-1} προς υψηλότερους κυματαριθμούς. Τέλος, η δόνηση έκτασης -CN της θειοκυανομάδας (2103 cm^{-1}) που είναι εμφανής σε oc συνθήκες, μειώνεται σε sc συνθήκες. Αντιστρόφως, ενισχύεται η κορυφή στα $\sim 2130 \text{ cm}^{-1}$ σε sc συνθήκες.

Κατά τον ίδιο τρόπο, δίνονται και τα φάσματα της DV42 – κυψελίδας, με το χλωριούχο ανιόν ($-Cl^-$) στη δομή της χρωστικής (σχήμα 6.5).



Σχήμα 6.5: Εκτεταμένα φάσματα Raman ($100 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) DV42 – κυψελίδας σε oc και sc συνθήκες. Το ένθετο στο φάσμα εστιάζει στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων (α) και εστίαση στη φασματική περιοχή των ισχυρών δονήσεων των πυριδινικών υποκαταστατών (β).

Στις χαμηλές συχνότητες $100 - 500 \text{ cm}^{-1}$, οι χαρακτηριστικές δονήσεις διαφέρουν ως προς την έντασή τους, με την κορυφή στα 169 cm^{-1} να ενισχύεται ως προς την κορυφή του ανατάση, αλλά να μην μετατοπίζεται με την αλλαγή των συνθηκών λήψης των φασμάτων. Στις μεσαίες συχνότητες οι δονήσεις των C–N και C–C δεσμών του κεντρικού δακτυλίου, εμφανίζονται στα 1479 και 1545 cm^{-1} , αντίστοιχα. Σημειώνεται και η $\nu(\text{C}=\text{C})$ δόνηση στα 1603 cm^{-1} , που κυριαρχεί έναντι της αδύναμης $\nu(\text{C}=\text{C})$ στα 1621 cm^{-1} . Οι δονήσεις δεν παρουσιάζουν μετατόπιση, συγκριτικά με τα αντίστοιχα φάσματα των χρωστικών ρουθηνίου N719 και DV51. Επιπλέον, εμφανίζεται και η χαρακτηριστική κορυφή στα 1358 cm^{-1} που αποδίδεται στον γραμμικό C–C δεσμό του υβριδικού περιφερειακού υποκαταστάτη της κινολίνης. Στις υψηλές συχνότητες κυριαρχεί και η δόνηση στα 2100 cm^{-1} . Τέλος, όλα τα φάσματα των σχημάτων 6.4 και 6.5 εμφανίζουν αρκετές δονήσεις άνω των 2600 cm^{-1} λόγω του αρωματικού δακτυλίου που περιέχεται στα σύμπλοκα.

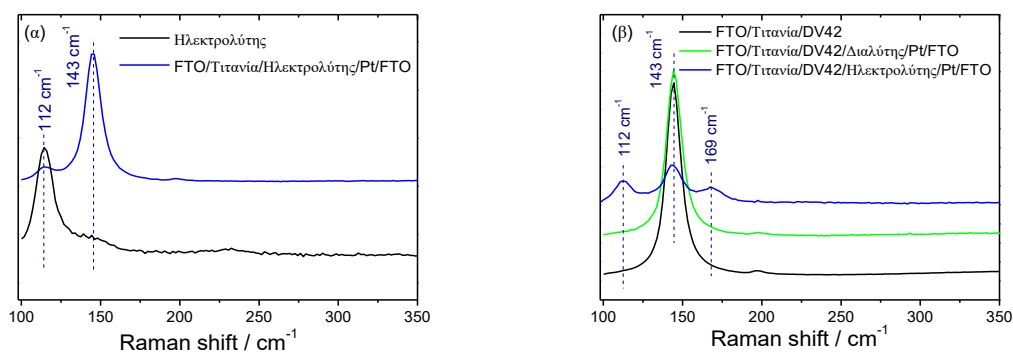
6.3.1.1 Μελέτη της κορυφής στα 169 cm^{-1} στην DV42 – κυψελίδα

Μελέτη της ομάδας του Hagfeldt, απέδωσε την εμφάνιση της κορυφής στα 169 cm^{-1} στο σχηματισμό ενός σταθερού συμπλόκου μεταξύ της θειοκυανομάδας της χρωστικής και του ιωδίου, I_2SCN^- . Το σύστημα τους αποτελείται από ευαίσθητοποιημένο υμένιο (N719) και ηλεκτρολύτη με βάση το ιώδιο/τριϊώδιο στο διαλύτη 3-μεθόξυπροπιονιτρίλιο (MPN) [310]. Με βάση τη μελέτη μας, η κορυφή στα 169 cm^{-1} εμφανίζεται και στην περίπτωση της DV42 –

κυψελίδας, που όπως έχει αναφερθεί, δεν περιέχει θειοκυανομάδα στη δομή της. Επομένως, με ασφάλεια δεν μπορούμε να αποδώσουμε τη δόνηση αυτή σε αυτό το σύμπλοκο. Χτίζοντας, λοιπόν, τη DV42 – κυψελίδα, κατασκευάστηκαν οι ακόλουθες δομές (μη ολοκληρωμένες κυψελίδες) για την κατανόηση των διαφορών των φασμάτων Raman (σχήμα 6.6):

- του ηλεκτρολύτη,
- της ευαισθητοποιημένης τιτανίας με τη DV42 (FTO/Τιτανία/DV42),
- της δομής με μη ευαισθητοποιημένο υμένιο, που περιέχει ηλεκτρολύτη, (FTO/Τιτανία//Ηλεκτρολύτης//Πλατίνα/FTO),
- της δομής με ευαισθητοποιημένο υμένιο (DV42), που περιέχει τον διαλύτη του ηλεκτρολύτη (FTO/Τιτανία/DV42//Διαλύτης/Pt/FTO).

Στο γράφημα προστέθηκε και το φάσμα της DV42 – κυψελίδας (FTO/Τιτανία/DV42//Ηλεκτρολύτης//Πλατίνα/FTO).



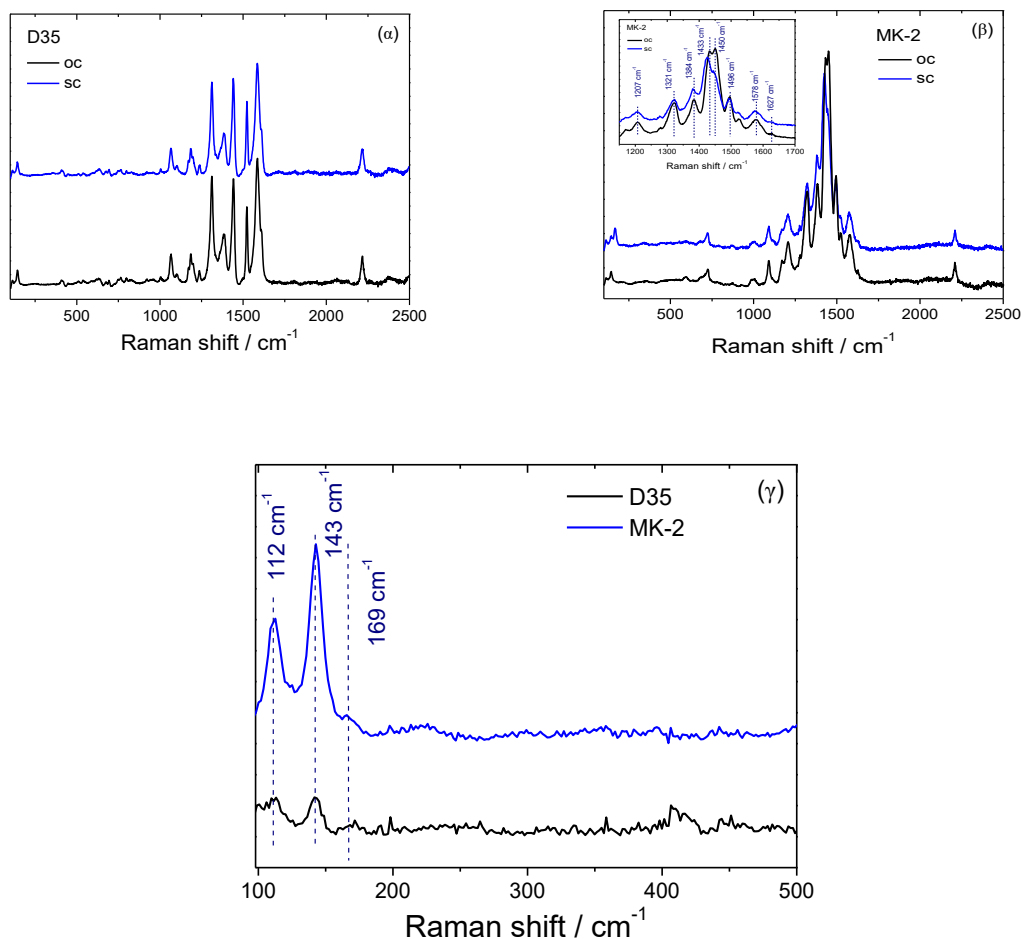
Σχήμα 6.6: Φάσματα Raman του ηλεκτρολύτη και της FTO/Τιτανία//Ηλεκτρολύτης//Πλατίνα/FTO κυψελίδας (α), Φάσματα Raman των δομών FTO/Τιτανία/DV42, FTO/Τιτανία/DV42//Διαλύτης//Pt/FTO και της DV42 – κυψελίδας (FTO/Τιτανία/DV42//Ηλεκτρολύτης//Πλατίνα/FTO) (β).

Από τα παραπάνω φάσματα, η παρουσία της κορυφής στα 169 cm^{-1} επιβεβαιώνεται μόνο στην περίπτωση της DV42 – κυψελίδας. Συνεπώς, καθίσταται σαφές πως η εμφάνισή της σχετίζεται με το σύνολο της κυψελίδας, και όχι με την τιτανία, τη χρωστική ή τον ηλεκτρολύτη και τα συστατικά του ξεχωριστά, και με ασφάλεια μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση της χρωστικής με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη.

6.3.2 DSSCs με βάση οργανικές χρωστικές

Στο σχήμα 6.7 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις των κορυφών για τις D35 και MK-2 –κυψελίδες, σε oc και sc συνθήκες. Το ένθετο στο σχήμα 6.7(β) εστιάζει στην περιοχή των δονήσεων της MK-2 χρωστικής. Σε όλα τα φάσματα οι χαρακτηριστικές δονήσεις των χρωστικών είναι ισχυρές και υπερκαλύπτουν σε ένταση την ισχυρή κορυφή στα 144 cm^{-1} κρίνοντας απαραίτητη τη λήψη φασμάτων στις χαμηλές συχνότητες (σχήμα 6.7(γ)).

Για τη MK-2 –κυψελίδα παρατηρήθηκε σημαντική μετατόπιση μερικών εκ των ισχυρών δονήσεων μεταβαίνοντας από oc σε sc συνθήκες, όπως παρουσιάζεται στο ένθετο του σχήματος 6.7(β). Μεγαλύτερη μετατόπιση προς χαμηλότερες συχνότητες υπέστησαν οι κάτωθι κορυφές (σε παρένθεση δίνεται ο κυματαριθμός σε sc συνθήκες): 1384 cm^{-1} (1380), 1433 cm^{-1} (1426), 1450 cm^{-1} (1448) και η 1578 cm^{-1} (1573). Τα φάσματα της D35 – κυψελίδας δεν παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά.



Σχήμα 6.7: Εκτενή φάσματα Raman της D35 – κυψελίδας σε oc και sc συνθήκες (α), Εκτενή φάσματα Raman της MK-2 – κυψελίδας σε oc και sc συνθήκες (β) και φάσματα των D35 και MK-2 – κυψελίδων στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων 100 – 500 cm^{-1} σε oc συνθήκες (γ).

Η εμφάνιση της κορυφής της αλληλεπίδρασης του τριϊωδίου με την οξειδωμένη χρωστική, $[\text{D}^+]\text{I}_3^-$ στα 169 cm^{-1} , ενισχύει την άποψη ότι η δημιουργία των σταθερών $[\text{D}^+]\text{I}_3^-$ συμπλόκων δεν εξαρτάται από την ύπαρξη της θειοκυανομάδας στη δομή της χρωστικής.

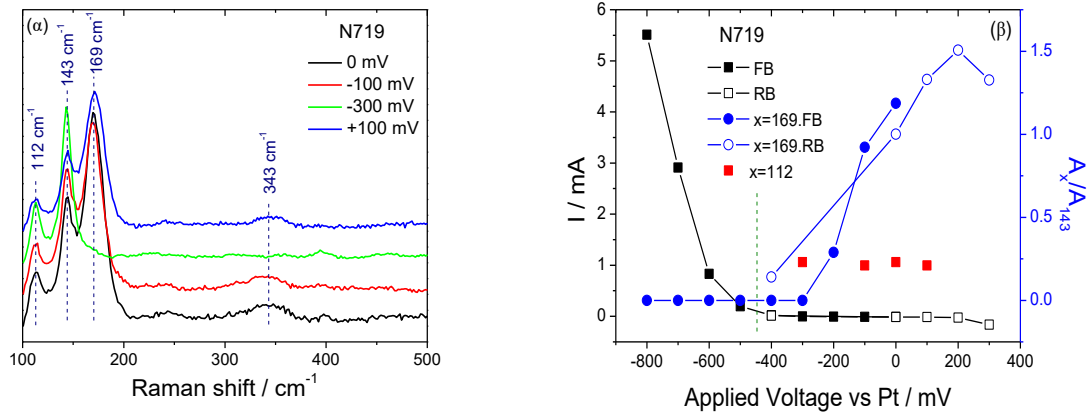
6.4 In-situ χαρακτηρισμός με εφαρμογή καθοδικού και ανοδικού δυναμικού

Με χρήση ενός ποτενσιοστάτη οι κυψελίδες πολώνονται σε ανοδικά και καθοδικά δυναμικά ξεκινώντας πάντοτε από το δυναμικό ισορροπίας, τα 0 V vs. Pt. Συμβατικά, θεωρούμε πως εφαρμόζεται καθοδικό δυναμικό, όταν οι κυψελίδες πολώνονται ορθά (στην περιοχή λειτουργίας τους) και ανοδικό δυναμικό όταν πολώνονται ανάστροφα. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη σύγκριση των ετεροληπτικών χρωστικών DV51 και DV42.

6.4.1 DSSCs με βάση τα σύμπλοκα ρουθηνίου

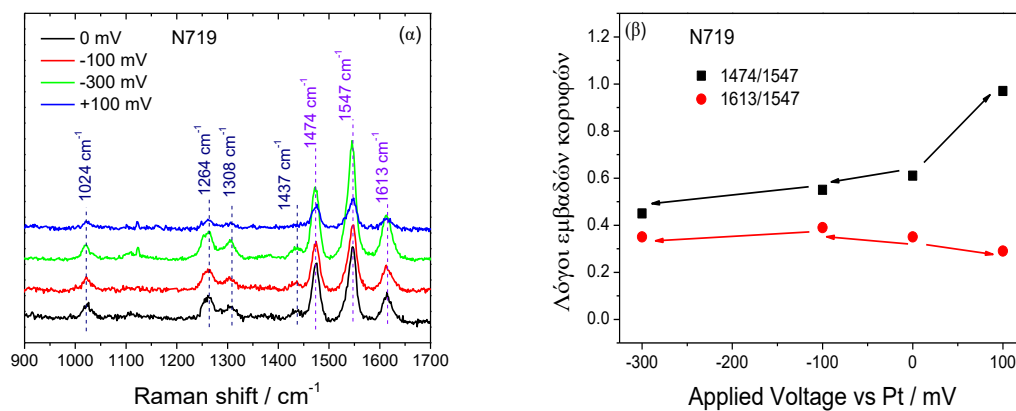
Τα φάσματα Raman των DSSCs λαμβάνονται μεταβάλλοντας την εφαρμοζόμενη τάση αλλά εστιάζοντας τη δέσμη του λέιζερ σταθερά στο ίδιο σημείο. Η εστίαση γίνεται από τη μεριά του φωτοηλεκτροδίου, έχοντας εισχωρήσει προς τον ηλεκτρολύτη κατά μερικά μm . Η ισχύς του λέιζερ ορίστηκε στο 10%, στα 2 mW. Εφαρμόστηκε ορθή πόλωση του φωτοηλεκτροδίου από τα 0 V μέχρι τα - 800 mV και ανάστροφη από τα 0 V έως +300 mV, με βήμα 100 mV. Σε κάθε μέτρηση καταγράφεται το ρεύμα που διαρρέει την κυψελίδα. Επιπλέον, μελετώνται χαρακτηριστικά – όπως η ένταση και η ολοκληρωμένη ένταση – σημαντικών δονήσεων στις χαμηλές και μεσαίες τιμές συχνοτήτων. Τα φάσματα που παρουσιάζονται είναι μετά την αφαίρεση του υπόβαθρου.

Στο σχήμα 6.8(α) παρουσιάζονται τα φάσματα στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων της N719 – κυψελίδας ενώ στο (β) το ρεύμα που διαρρέει την κυψελίδα (I) και ο λόγος A_x/A_{143} συναρτήσει της τάσης πόλωσης της N719 – κυψελίδας. Στο σύμβολο A_x , το x είναι κάθε φορά το εμβαδόν της υπό μελέτη κορυφής είτε στα 112 ή τα 169 cm^{-1} .



Σχήμα 6.8: Φάσματα Raman της N719 – κυβελίδα στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων σε συνθήκες ορθής και αναστροφής πόλωσης (α), το ρεύμα (I) που διαρρέει την N719 – κυβελίδα και ο λόγος A_x/A_{143} (x είναι η κορυφή στα 112 ή τα 169 cm^{-1} αντίστοιχα) συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης vs Pt (ορθή πόλωση αυξανόμενη ανά 100 mV από τα 0 mV μέχρι -800 mV, μείωση στα -400 , επιστροφή στα 0 mV και αναστροφή πόλωση μέχρι τα $+300$ mV vs Pt) (β).

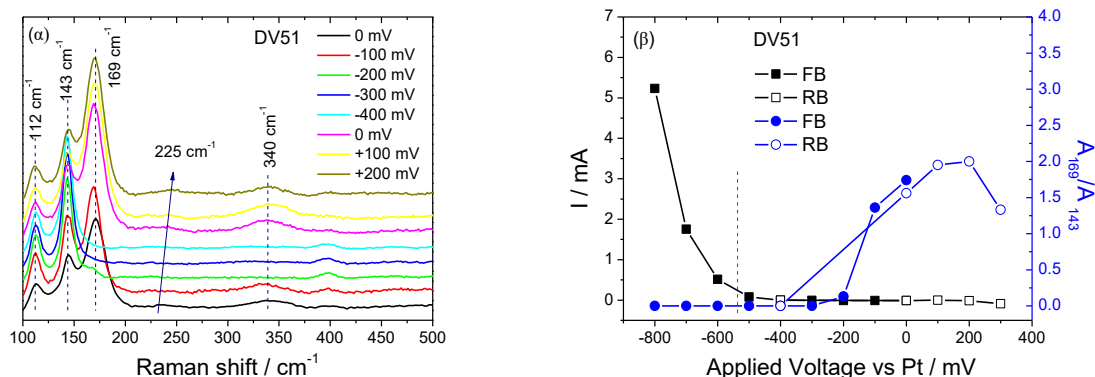
Η δόνηση στα 169 cm^{-1} παρουσιάζει μεταβολή ως προς την ένταση αλλά και το εμβαδόν της με το δυναμικό, όπως φαίνεται στο γράφημα 6.8(β). Δεν παρατηρείται καμία επίδραση ως προς τη συχνότητα που εμφανίζεται. Στα καθοδικά δυναμικά μέχρι και τα -400 mV vs Pt , το ολικό ρεύμα παραμένει πρακτικά σταθερό. Μέχρι και αυτό το σημείο η κορυφή στα 112 cm^{-1} δεν επηρεάζεται σημαντικά, ενώ η 169 cm^{-1} μειώνεται σταδιακά, περί τα -300 mV vs Pt . Στο σχήμα 6.9 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα φάσματα εστιάζοντας στην περιοχή των δονήσεων της χρωστικής, όπου και σημειώνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές.



Σχήμα 6.9: Φάσματα Raman της N719 – κυβελίδα στην περιοχή μεσαίων συχνοτήτων σε συνθήκες ορθής και αναστροφής πόλωσης (α) και οι λόγοι των εμβαδών των κορυφών στα 1474 και 1613 cm^{-1} ως προς την κορυφή αναφοράς στα 1547 cm^{-1} (β).

Η δόνηση ‘αναπνοής’ (breathing mode) των δακτυλίων της πυριδίνης παρατηρείται στα 1024 cm^{-1} σε όλα τα φάσματα και δεν επηρεάζεται από την εφαρμογή δυναμικού στην κυψελίδα. Οι τρεις ισχυρές κορυφές στην περιοχή των εκτάσεων του δεσμού C–C στα 1474 , 1547 και 1613 cm^{-1} παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές ως προς την ένταση και το εμβαδόν τους συναρτήσει των συνθηκών πόλωσης (σχήμα 6.9(β)). Και οι δύο κορυφές δεν επηρεάζονται σημαντικά με την εφαρμογή ορθής πόλωσης, ενώ με την εφαρμογή ανάστροφης ($+100\text{ mV}$), η κορυφή στα 1474 cm^{-1} ισχυροποιείται και η κορυφή στα 1613 cm^{-1} υποχωρεί ελαφρώς.

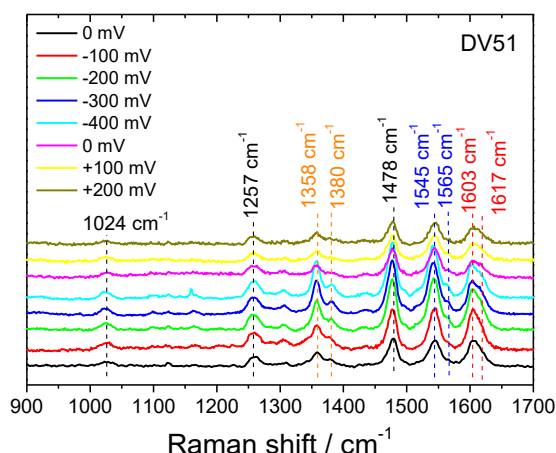
Η ανάλυση συνεχίζεται με τη μελέτη της DV51 – κυψελίδας. Στο σχήμα 6.10 παρουσιάζονται τα φάσματα στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων και το γράφημα του ρεύματος και του λόγου A_{169}/A_{143} συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης.



Σχήμα 6.10: Φάσματα Raman της DV51 – κυψελίδας στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων εφαρμόζοντας πόλωση από 0 mV μέχρι -400 mV (βήμα 100 mV), επιστροφή στα 0 mV και εφαρμογή ανοδοτικού δυναμικού 100 και 200 mV vs Pt (α) και το ρεύμα (I) που διαρρέει την DV51 – κυψελίδα και ο λόγος A_{169}/A_{143} συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης vs Pt (από 0 mV μέχρι -800 mV , ανά 100 mV , επιστροφή στα -400 και 0 mV και ανοδική πόλωση 100 , 200 και 300 mV vs Pt) (β).

Η επίδραση του δυναμικού – στην ένταση αλλά και στη συχνότητα ορισμένων χαρακτηριστικών κορυφών – είναι ευδιάκριτη. Η κορυφή στα 169 cm^{-1} είναι ισχυρή, υπερσχύοντας της κορυφής αναφοράς του ανατάση στα 143 cm^{-1} , σε συνθήκες πόλωσης 0 και -100 mV , ενώ χάνεται σε πιο καθοδικά δυναμικά. Η κορυφή εμφανίζεται με την επιστροφή στα 0 mV vs Pt και εξακολουθεί να παρουσιάζεται ισχυρή ακόμη και σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης της κυψελίδας (σχήμα 6.10(β)). Επιπλέον, παρουσιάζει μερική μετατόπιση, $\sim 3\text{ cm}^{-1}$ προς χαμηλότερους κυματαριθμούς, πηγαίνοντας από θετικά προς αρνητικά δυναμικά. Η κορυφή στα 340 cm^{-1} , ως η πρώτη αρμονική της, «εμφανίζεται και χάνεται» παρομοίως. Η συχνότητα της συμμετρικής δόνησης του τριϊωδίου (112 cm^{-1}) δεν επηρεάζεται από το

δυναμικό. Επίσης, σε καθοδικά δυναμικά μέχρι και τα -500 mV vs Pt, το ολικό ρεύμα παραμένει πρακτικά σταθερό. Η ανάλυση συνεχίζεται με την περιοχή των μεσαίων συχνοτήτων (σχήμα 6.11).



Σχήμα 6.11: Φάσματα Raman της DV51 – κυψελίδας στην περιοχή μεσαίων συχνοτήτων, εφαρμόζοντας ορθή πόλωση (0 mV μέχρι -400 mV, με βήμα 100 mV), επιστροφή στα 0 mV και ανάστροφη πόλωση στα 100 και 200 mV vs Pt.

Στον πίνακα 6.3 σημειώνονται οι λόγιοι των εντάσεων (I_x/I_{1478}) των κορυφών στα 1358, 1478, 1545 και 1603 cm^{-1} , ως προς την κορυφή αναφοράς στα 1478 cm^{-1} .

Πίνακας 6.3: Ο λόγος των εντάσεων των χαρακτηριστικών κορυφών στα 1358, 1478, 1545 και 1603 cm^{-1} ως προς την κορυφή αναφοράς (1478 cm^{-1}) σε συνθήκες oc και σε συνθήκες ορθής (0 mV μέχρι -400 mV vs Pt) και ανάστροφης πόλωσης (0 mV μέχρι $+200$ mV vs Pt) των κυψελίδων.

Κυματαριθμός (cm^{-1})	I_x / I_{1478}^*								
	oc	sc	Πόλωση (mV vs Pt)						
			-100	-200	-300	-400	0	+100	+200
1358	0.61	0.64	0.67	0.60	0.65	0.68	0.49	0.48	0.61
1478	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1545	0.92	0.95	1.04	1.02	1.50	0.95	1.07	1.02	0.95
1605	0.60	0.74	1.01	0.82	0.63	0.63	0.63	0.71	0.76

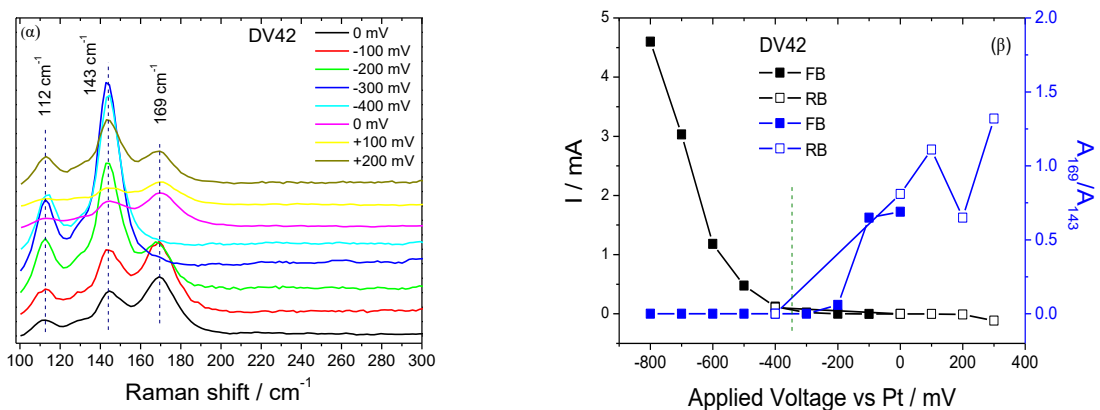
*όπου x ο αντίστοιχος κάθε φορά κυματαριθμός.

Η ένταση των κορυφών δεν διαφοροποιείται σημαντικά με τη μετάβαση από oc και sc συνθήκες. Με την καθοδική πόλωση των κυψελίδων, η κορυφή στα 1605 cm^{-1} γίνεται ισχυρή, μειώνεται περίπου στα -300 mV και επανέρχεται σε ένταση με την ανάστροφη πόλωση των κυψελίδων. Οι κορυφές στα 1358, 1380 και 1545 cm^{-1} (ω₈ κεντρικός δακτύλιος) παρουσιάζουν

λιγότερες αυξομειώσεις: στα -300 και -400 mV μετατοπίζονται περί τα $1 - 2$ cm^{-1} και έπειτα επιστρέφουν στους αρχικούς κυματαριθμούς.

Η δόνηση ‘αναπνοής’ των δακτυλίων της πυριδίνης παρατηρείται περί τα 1024 cm^{-1} . Σε sc συνθήκες η δόνηση είναι στα 1026 cm^{-1} , μετατοπίζεται στα 1027 στα -100 mV και έπειτα με καθοδική πόλωση μετατοπίζεται προς χαμηλότερους κυματαριθμούς μέχρι και τα 1023 cm^{-1} . Με την επιστροφή στα 0 mV και εφαρμογή ανοδικής πόλωσης η κορυφή επανέρχεται στα 1026 cm^{-1} . Η χαρακτηριστική δόνηση του δακτυλίου της πυριδίνης εμφανίζεται στα 1257 cm^{-1} και δεν επηρεάζεται από την πόλωση της κυψελίδας. Τέλος, φαίνεται καθαρά και η ύπαρξη της διπλής κορυφής στα $1605 - 1617$ cm^{-1} σε καθοδική πόλωση της κυψελίδας. Η κορυφή στα 1605 υπερτερεί σε ένταση και παρουσιάζει μετατόπιση προς χαμηλότερους κυματαριθμούς, ~ 4 cm^{-1} , πηγαίνοντας από ανοδικά σε καθοδικά δυναμικά.

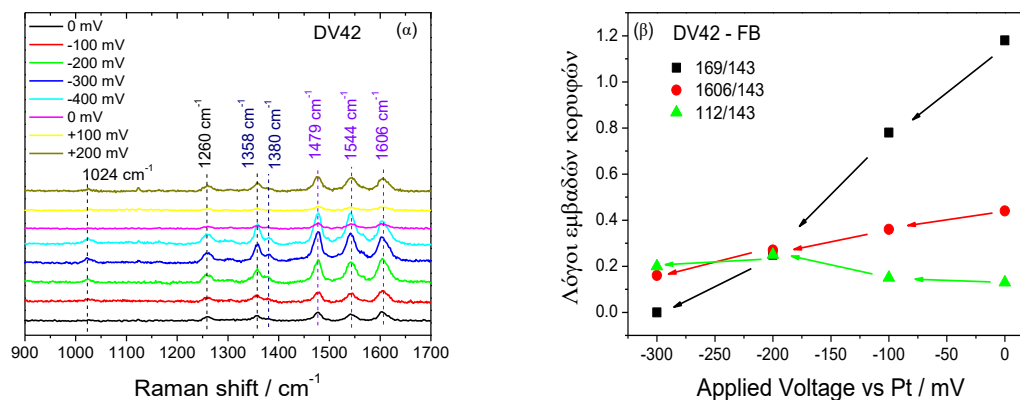
Στο σχήμα 6.12 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα γραφήματα για την DV42 – κυψελίδα.



Σχήμα 6.12: Φάσματα Raman της DV42 – κυψελίδας στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων εφαρμόζοντας ορθή πόλωση (0 mV μέχρι -400 mV, με βήμα 100 mV), επιστροφή στα 0 mV και ανάστροφη πόλωση 100 και 200 mV vs Pt (α) και το ρεύμα (I) που διαρρέει τη DV42 – κυψελίδα και ο λόγος A_{169}/A_{143} συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης vs Pt (από 0 mV μέχρι -800 mV, ανά 100 mV, επιστροφή στα -400 και 0 mV και ανοδική πόλωση 100 , 200 και 300 mV vs Pt) (β).

Από τα φάσματα στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων του σχήματος 6.12(α), επιβεβαιώνεται, και για αυτή τη διάταξη, η εξάρτηση της κορυφής στα 169 cm^{-1} από την πόλωση των κυψελίδων. Αυτή η δυναμική εξάρτηση απεικονίζεται και στο διάγραμμα του σχήματος 6.12(β). Συγκριτικά με τις Ru-SCN χρωστικές, το ανοδικό ρεύμα της DV42 – κυψελίδας είναι μετατοπισμένο προς λιγότερο καθοδικά δυναμικά κατά ~ 100 mV. Το παραπάνω συνάδει και με τα συμπεράσματα της παραγράφου 6.2.2.

Στο σχήμα 6.13(α) τα φάσματα παρουσιάζουν την περιοχή δονήσεων της χρωστικής, ενώ στο 6.13(β) δίνονται οι λόγοι μερικών χαρακτηριστικών κορυφών ως προς την κορυφή του ανατάση, στα 143 cm^{-1} .

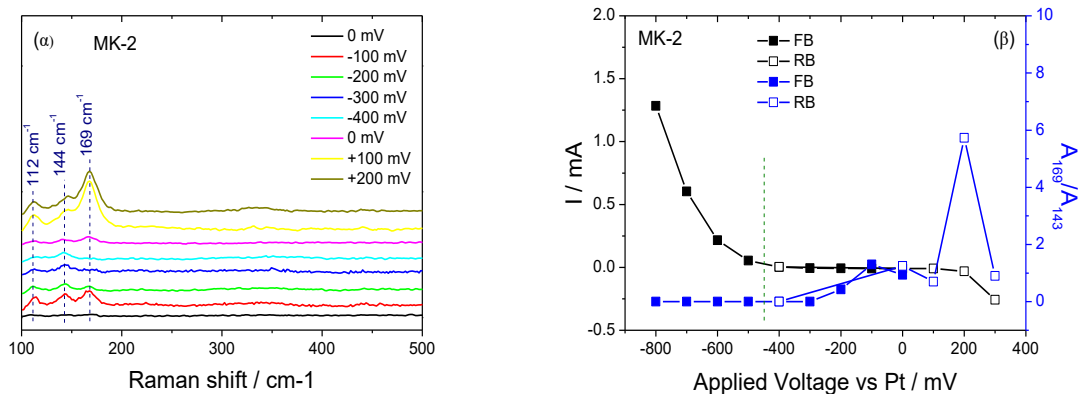


Σχήμα 6.13: Φάσματα Raman της DV42 – κυψελίδας στην περιοχή μεσαίων συχνοτήτων εφαρμόζοντας ορθή πόλωση (0 mV μέχρι -400 mV , με βήμα 100 mV), επιστροφή στα 0 mV και ανάστροφη πόλωση 100 και 200 mV vs Pt (α), και οι λόγοι των εμβαδών των κορυφών στα 112, 169 και 1604 cm^{-1} ως προς την κορυφή στα 143 cm^{-1} συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης (β).

Στο σχήμα 6.13(α) σημειώνονται οι ισχυρές κορυφές δόνησης στα $\sim 1020\text{--}1045$ και $1250\text{--}1280 \text{ cm}^{-1}$ (κάμψη δεσμού C–H) όπως και οι κορυφές στα ~ 1600 , 1540 και 1470 cm^{-1} στην περιοχή των εκτάσεων του δεσμού C–C. Πιο συγκεκριμένα οι κορυφές που σημειώνονται είναι στα 1024 , 1260 , 1358 , 1380 , 1479 , 1544 και 1606 cm^{-1} . Συγκριτικά με την DV51 – κυψελίδα, η δόνηση ‘αναπνοής’ των δακτυλίων της πυριδίνης παρατηρείται στα 1024 cm^{-1} , που όμως δεν επηρεάζεται από την εφαρμογή καθοδικού δυναμικού, καθώς δεν υπάρχει μετατόπιση προς χαμηλότερους κυματαριθμούς. Η έντασή της και σε αυτήν την περίπτωση συνάδει με την ισχυροποίηση των κορυφών στα 1358 , 1380 και 1479 cm^{-1} . Αντιθέτως, η αύξηση της έντασής της είναι αντιστρόφως ανάλογη της έντασης της κορυφής στα 1606 cm^{-1} . Η τελευταία παρουσιάζει μετατόπιση προς χαμηλότερους κυματαριθμούς ($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ στα -400 mV) μεταβαίνοντας από ανοδικά σε καθοδικά δυναμικά. Μικρότερη μετατόπιση παρουσιάζει η κορυφή στα 1544 cm^{-1} .

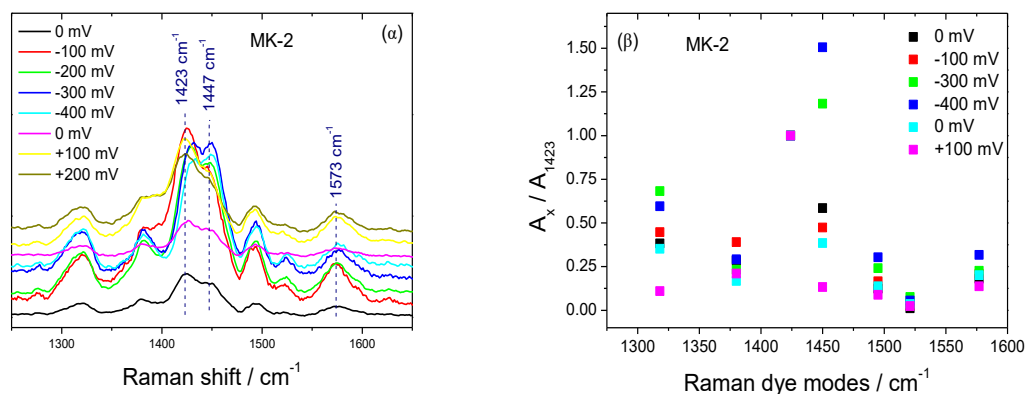
6.4.2 DSSCs με βάση οργανικές χρωστικές

Στο 6.14(α) παρουσιάζονται τα φάσματα στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων για τη MK-2 – κυψελίδα, ενώ στο 7.15(β) δίνεται το ρεύμα που διαρρέει την κυψελίδα (I) και ο λόγος A_{169}/A_{143} συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης.



Σχήμα 6.14: Φάσματα Raman της MK-2 – κυψελίδας στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων σε συνθήκες ορθής και ανάστροφης πόλωσης (α), το ρεύμα (I) που διαρρέει τη MK-2 – κυψελίδα και ο λόγος A_{169}/A_{143} συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης (β).

Από τα φάσματα επιβεβαιώνεται η δυναμική εξάρτηση κορυφής στα 169 cm^{-1} από τις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας, όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα του σχήματος 6.14(β). Η πόλωση της κυψελίδας (ορθή ή ανάστροφη) επηρέασε και τις δονήσεις της χρωστικής μετατοπίζοντας τις κορυφές τους (σχήμα 6.15(α)). Στο σχήμα 6.15(β) απεικονίζεται ο λόγος των εμβαδών των ισχυρών δονήσεων της χρωστικής ως προς το εμβαδόν της ισχυρότερης στα 1423 cm^{-1} , A_x/A_{1423} .



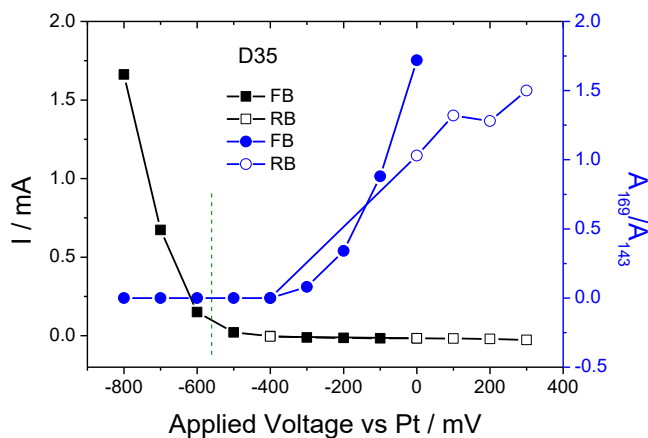
Σχήμα 6.15: Φάσματα Raman της MK-2 – κυψελίδας στην περιοχή μεσαίων συχνοτήτων σε συνθήκες ορθής και ανάστροφης πόλωσης (α) και οι λόγοι εμβαδών ισχυρών δονήσεων της χρωστικής ως προς το εμβαδόν της ισχυρότερης στα 1423 cm^{-1} , A_x/A_{1423} ως συνάρτηση της πόλωσης (β).

Οι δονήσεις των κορυφών που εμφανίζονται στα 1423, 1447 και 1573 cm^{-1} , μετατοπίζονται προς υψηλότερους κυματαριθμούς σε συνθήκες ορθής πόλωσης της κυψελίδας. Ουσιαστικά στα -400 mV οι τιμές τους προσδιορίστηκαν αντιστοίχως στις ακόλουθες: 1432, 1450 και 1578 cm^{-1} , τιμές ίσες με εκείνες που βρέθηκαν σε ο.c. συνθήκες. Έπειτα με την

επιστροφή στα 0 mV και πολώνοντας ανάστροφα την κυψελίδα, οι μετατοπίσεις επανέρχονται στους αρχικούς κυματαριθμούς.

Εκτός από τις διαφορές στην συχνότητα εμφάνισης των δονήσεων, επηρεάζεται και το εμβαδόν των κορυφών. Η εξάρτηση από την πόλωση για τις ισχυρές δονήσεις δίνεται ως προς το εμβαδόν της ισχυρότερης στα 1423 cm^{-1} . Κατά τη διάρκεια της ορθής πόλωσης, ενώ η δόνηση στα 169 cm^{-1} χάνεται περίπου στα -300 mV , το εμβαδόν των κορυφών στα 1323 , 1447 και 1573 cm^{-1} ενισχύεται, και μειώνεται στη συνέχεια με την επιστροφή στα 0 mV.

Στο 6.16 δίνεται το ρεύμα που διαρρέει την κυψελίδα (I) και ο λόγος A_{169}/A_{143} συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης για τη D35 – κυψελίδα. Λόγω των πολύ ισχυρών εντάσεων των δονήσεων στην περιοχή των μεσαίων συχνοτήτων, ήταν αδύνατος ο ακριβής προσδιορισμός των εμβαδών των βασικών δονήσεων σε χαμηλές συχνότητες. Ο υπολογισμός των λόγων στις εντάσεις των κορυφών του σχήματος έγινε με βάση στατικά φάσματα που ελήφθησαν στην περιοχή $100 - 1000\text{ cm}^{-1}$ (δεν παρουσιάζονται).

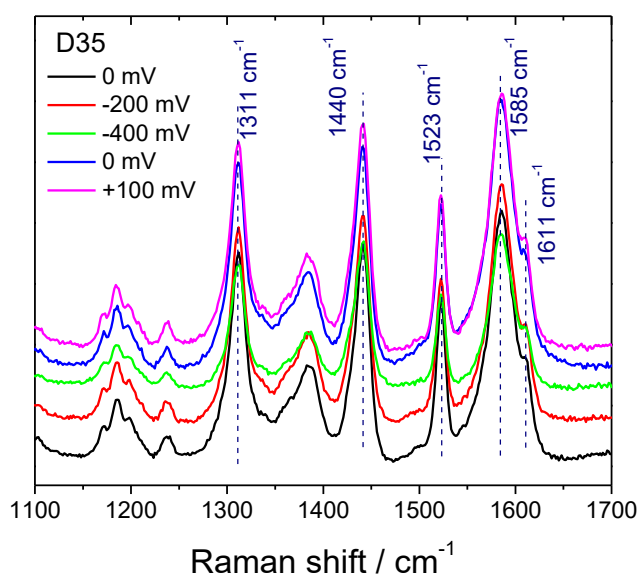


Σχήμα 6.16: Το ρεύμα (I) που διαρρέει τη D35 – κυψελίδα και ο λόγος A_{169}/A_{143} συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης vs Pt (από 0 mV μέχρι -800 mV , ανά 100 mV , επιστροφή στα -400 και 0 mV και ανοδική πόλωση 100 , 200 και 300 mV vs Pt).

Χαρακτηριστικό της κορυφής της δόνησης του $[D^+][I_3^-]$ συμπλόκου είναι ότι παρουσιάζει χαρακτηριστική αντιστρεπτή συμπεριφορά. Η κορυφή είναι ορατή μέχρι και τα -300 mV , έπειτα χάνεται και επανέρχεται με την ίδια ένταση και σε συνθήκες ανάστροφης πόλωσης της κυψελίδας. Ομοίως το ολικό ρεύμα παραμένει σταθερό μέχρι και τα -500 mV vs Pt, τιμή που συμβαδίζει απόλυτα με τις ηλεκτρικές παραμέτρους των κυψελίδων.

Στη συνέχεια εστιάζουμε στη φασματική περιοχή των δονήσεων της χρωστικής, η οποία παρουσιάζει ένα ιδιαίτερα πλούσιο φάσμα (σχήμα 6.17). Για λόγους ευκολίας δεν παρουσιάζονται όλα τα ληφθέντα φάσματα αλλά μόνο κάποια χαρακτηριστικά. Και σε αυτήν την περίπτωση δεν παρατηρούνται μετατοπίσεις των κορυφών, παρά μόνο μερικές διαφοροποιήσεις ως προς την ένταση ή το εμβαδόν τους.

Στο σχήμα 6.17 σημειώνονται οι ισχυρότερες φασματικές κορυφές στα 1311, 1440, 1523, 1585 και 1611 cm^{-1} .



Σχήμα 6.17: Φάσματα Raman της D35 – κυψελίδας στην περιοχή μεσαίων συχνοτήτων σε συνθήκες ορθής και ανάστροφης πόλωσης.

Από την ανάλυση των φασμάτων υπολογίστηκαν οι ολοκληρωμένες εντάσεις των κορυφών και προσδιορίστηκαν οι λόγοι A_x/A_{1585} , όπου x ο κυματαριθμός (πίνακας 6.4).

Πίνακας 6.4: Ο λόγος των εντάσεων των χαρακτηριστικών κορυφών της D35 χρωστικής ως προς την κορυφή αναφοράς (1585 cm^{-1}) εφαρμόζοντας ορθή πόλωση (0, -200 και -400 mV vs Pt), επιστροφή στα 0 mV και εφαρμογή ανάστροφης πόλωσης 100 mV vs Pt).

Κυματαριθμός (cm^{-1})	0 mV	-200 mV	-400 mV	0 mV	+100 mV
1311	0.52	0.56	0.58	0.50	0.54
1440	0.36	0.43	0.57	0.34	0.40
1523	0.20	0.21	0.22	0.21	0.18
1585	1	1	1	1	1
1611	0.04	0.05	0.08	0.04	0.05

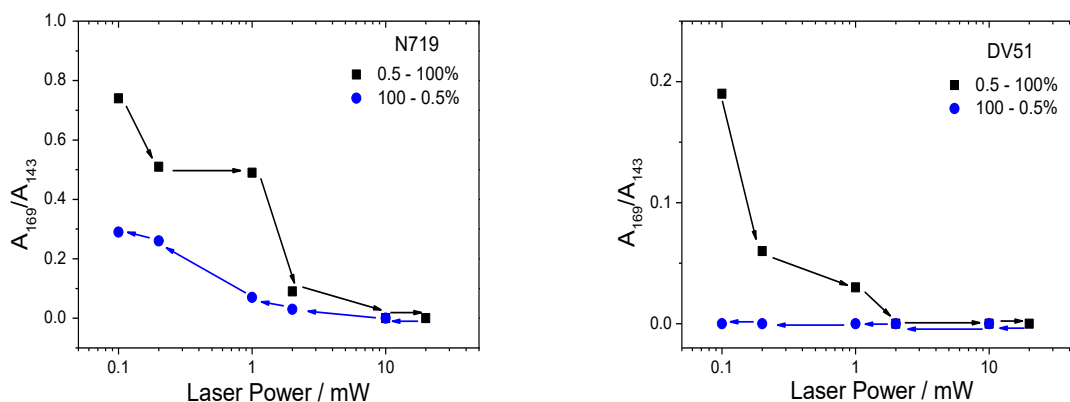
Σημαντική διαφορά παρατηρείται μόνο για τη δόνηση στα 1440 cm^{-1} , όπου το εμβαδόν της αυξάνεται σχετικά με την κορυφή αναφοράς σε συνθήκες ορθής πόλωσης και στη συνέχεια επανέρχεται στις αρχικές τιμές.

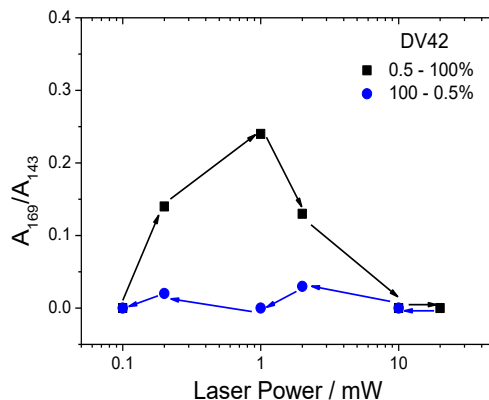
6.5 Μεταβολή της ισχύος του λέιζερ

Στη συνέχεια, λαμβάνονται φάσματα Raman των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, με μεταβολή της ισχύος του λέιζερ. Μελετάται μόνο η περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων για τον έλεγχο της επίδρασης της ισχύος του λέιζερ στην ένταση της φασματικής κορυφής στα 169 cm^{-1} . Οι λήψεις των φασμάτων Raman πραγματοποιήθηκαν στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης, στο ίδιο κάθε φορά σημείο, μεταβάλλοντας την ισχύ του λέιζερ σε δυο κατευθύνσεις: αυξανόμενη από τα 0.1 mW (0.5%) στα 20 mW (100%) και έπειτα ελαττούμενη, επιστρέφοντας στα 0.1 mW . Τα φάσματα αναλύονται, μετά την αφαίρεση του υπόβαθρου, και υπολογίζεται ο λόγος της ολοκληρωμένης έντασης της δόνησης στα 169 cm^{-1} ως προς την αντίστοιχη τιμή για τη δόνηση της τιτανίας στα 143 cm^{-1} , A_{169}/A_{143} .

6.5.1 DSSCs με βάση τα σύμπλοκα ρουθηνίου

Στο σχήμα 6.18 παρουσιάζονται οι μεταβολές του λόγου A_{169}/A_{143} συναρτήσει της ισχύος του λέιζερ. Υπενθυμίζουμε, ότι οι χρωστικές N719, DV51 περιέχουν θειοκυανομάδα στον περιφερειακό υποκαταστάτη, που αντικαθίσταται από το χλωριούχο ανιόν στην περίπτωση της DV42.





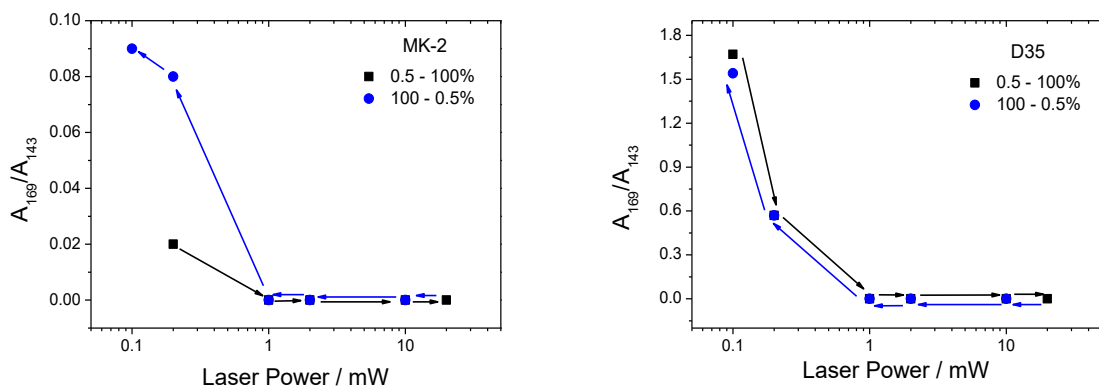
Σχήμα 6.18: Ο λόγος της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής στα 169 cm^{-1} ως προς την αντίστοιχη της τιτανίας στα 143 cm^{-1} , A_{169}/A_{143} συναρτήσει της ισχύος του λέιζερ. Η ένταση της ισχύος αυξάνεται από το 0.5% στο 100 % και έπειτα μειώνεται πάλι στο 0.5%.

Στα φάσματα Raman της N719 – κυψελίδας χρωστική, η σχετική ένταση της κορυφής στα 169 cm^{-1} εμφανίζεται ισχυρή στις μικρές τιμές ισχύος του λέιζερ (0.1, 0.2 και 1 mW). Αυξάνοντας την ισχύ της ακτινοβολίας, η σχετική ένταση της κορυφής μειώνεται σταδιακά, ώπου τελικώς μηδενίζεται στα 10 mW. Ελαττώνοντας την ισχύ από τα 20 mW μέχρι τα 0.1 mW, η 169 cm^{-1} κορυφή επανεμφανίζεται, με διαφορετική όμως σχετική ένταση από αυτή που είχε αρχικά. Σε αυτό το σύστημα παρατηρείται λοιπόν μερική υστέρηση. Η μελέτη της εξάρτησης του λόγου των εντάσεων A_{169}/A_{143} για την κυψελίδα με βάση τη χρωστική DV51, είναι παρόμοια με την προαναφερθείσα κυψελίδα με N719, παρουσιάζοντας χαμηλότερες τιμές του λόγου και μη αντιστρεπτότητα στην εμφάνιση της 169 cm^{-1} κορυφής, η οποία δεν εξασθενεί απλώς αλλά δεν εμφανίζεται καθόλου στα φάσματα.

Η κυψελίδα με βάση τη DV42 χρωστική συμπεριφέρεται σημαντικά διαφορετικά. Η ένταση της δόνησης $[D^+]I_3^-$ είναι αρχικά αρκετά αδύναμη και βαθμιαία με την αύξηση της ισχύος, ενισχύεται, φτάνοντας ένα μέγιστο, μέχρι να μειωθεί ξανά στα 20 mW. Και σε αυτήν την περίπτωση παρατηρείται σημαντική υστέρηση (σε σχέση πάντα με την N719 – κυψελίδα), έχοντας σχεδόν μηδενικό σήμα σε όλο το δρόμο από την μέγιστη προς την ελάχιστη τιμές της ισχύος.

6.5.2 DSSCs με βάση οργανικές χρωστικές

Στο σχήμα 6.19 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα γραφήματα, A_{169}/A_{143} συναρτήσει της ισχύος του λέιζερ για τις ηλιακές κυψελίδες με βάση τις οργανικές χρωστικές D35 και MK-2.



Σχήμα 6.19: Ο λόγος της επιφάνειας της κορυφής στα 169 cm^{-1} ως προς την αντίστοιχη της τιτανίας στα 143 cm^{-1} , A_{169}/A_{143} συναρτήσει της ισχύος του λέιζερ. Η ένταση της ισχύος αυξάνεται από το 0.5% στο 100 % και έπειτα μειώνεται πάλι στο 0.5%.

Τα γραφήματα του σχήματος 6.19 απεικονίζουν μια τελείως διαφορετική συμπεριφορά του λόγου A_{169}/A_{143} συγκριτικά με τις κυψελίδες των χρωστικών ρουθηνίου. Σαφώς και στην προκειμένη περίπτωση, υπάρχει εξάρτηση από την ισχύ του λέιζερ, καθώς η εμφάνιση της 169 cm^{-1} αλλά και η έντασή της μεταβάλλονται σημαντικά. Για τη MK-2 – κυψελίδα, η ένταση της κορυφής είναι αρκετά αδύναμη στα φάσματα που είναι εμφανής (χαμηλές τιμές ισχύος του λέιζερ) και αυξάνεται σημαντικά μειώνοντας την ισχύ του λέιζερ από υψηλές σε χαμηλές τιμές. Ωστόσο, παραμένει αρκετά αδύναμη σε σχέση με την κορυφή αναφοράς (143 cm^{-1}). Αντιθέτως, στην περίπτωση της D35 – κυψελίδας, υπάρχει μια αξιοσημείωτη αντιστρεψιμότητα στην εμφάνιση και την ένταση της κορυφής.

6.6 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο, η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης του οξειδοαναγωγικού ζεύγους που περιέχεται στον ηλεκτρολύτη με τον ευαισθητοποιητή σε μια DSSC. Σύμπλοκα ρουθηνίου, που περιέχουν ή όχι τη $-\text{SCN}$ ομάδα στη δομή τους, αλλά και οργανικές χρωστικές, ενσωματώθηκαν σε σφραγισμένες ηλιακές κυψελίδες. Οι κυψελίδες χαρακτηρίστηκαν ως προς τις ηλεκτρικές τους παραμέτρους και στη συνέχεια με τη φασματοσκοπία Raman, όπου η εστίαση του laser πραγματοποιήθηκε στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης.

Τα φάσματα ελήφθησαν σε oc και sc συνθήκες και παρουσίασαν διαφορές ως προς την ένταση και τη μετατόπιση μερικών χαρακτηριστικών δονήσεων. Στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων βασικές κορυφές που μελετήθηκαν: η ισχυρή E_{g1} (143 cm^{-1}), η ταλάντωση των

ελεύθερων I_3^- ιόντων (112 cm^{-1}) και η κορυφή στα 169 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση του τριϊωδίου στην ένωση που δημιουργεί μέσω της ηλεκτροστατικής του αλληλεπίδρασης με την οξειδωμένη κατάσταση της χρωστικής, $[D^+]I_3^-$. Η τελευταία παρατηρήθηκε στο σύνολο των διατάξεων, ανεξάρτητα από την ύπαρξη ή όχι της $-SCN$ ομάδας στο μόριο της χρωστικής. Συνεπώς, η παρουσία της δεν σχετίζεται με τον σχηματισμό ενός σταθερού συμπλόκου μεταξύ της θειοκυανομάδας της χρωστικής και του ιωδίου, I_2SCN^- .

Φάσματα Raman ελήφθησαν στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων μεταβάλλοντας την ισχύ του λέιζερ. Για τα Ru-SCN σύμπλοκα, η ένταση της κορυφής τα 169 cm^{-1} ενισχύεται σε χαμηλές τιμές ισχύος και αποδυναμώνεται σε υψηλότερες. Με την απομείωση της ισχύος, η κορυφή επανεμφανίζεται αλλά με σημαντική μείωση στη σχετική της ένταση ανάλογα με την περίπτωση. Στις DV42 –κυψελίδες, η κορυφή εμφανίζεται ισχυρή αρχικά και παρουσιάζει σημαντική υστέρηση μετά τον κύκλο αύξησης και μείωσης της ισχύος στην αρχική της τιμή. Για τις κυψελίδες με την οργανική χρωστική D35, η ένταση της κορυφής εμφανίζει αξιοσημείωτη αντιστρεψιμότητα σε όλη τον κύκλο αλλαγής της ισχύος.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην *in – situ* μελέτη των κυψελίδων για την πλήρη καταγραφή των διαφορών που εμφανίζουν τα φάσματα Raman καθώς και τη συσχέτισή τους με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των κυψελίδων. Η δόνηση του τριϊωδίου στο ηλεκτροστατικό σύμπλοκο $[D^+]I_3^-$ (169 cm^{-1}) και η δυναμική της συμπεριφορά φαίνεται πως ακολουθεί το μηχανισμό ηλεκτρικής πόλωσης της κυψελίδας για όλα τα υπό μελέτη συστήματα (Ru-SCN, Ru-Cl και οργανικές χρωστικές). Η εμφάνισή της σχετίζεται με την οξειδωμένη μορφή της χρωστικής, αφού για πόλωση μεγαλύτερη από την τιμή V_{oc} των κυψελίδων, η κορυφή χάνεται. Σημαντικές μεταβολές εμφανίζονται με την εφαρμογή δυναμικού και στην περιοχή ενδιάμεσων συχνοτήτων ($100-1700\text{ cm}^{-1}$), που βρίσκονται οι κύριες φασματικές κορυφές των χρωστικών.

ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ ΠΡΟ-ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΣΤΟΥΣ 85°C ΓΙΑ 3000 ΩΡΕΣ

Η βέλτιστη φωτοβολταϊκή απόδοση των DSSCs [49], όπως έχει ήδη αναφερθεί, ξεπερνά το 13% σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου, με ηλεκτρολύτη που περιέχει το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του κοβαλτίου [144]. Όμως η επιτυχής βιομηχανοποίηση των DSSCs βασίζεται και στη μακροπρόθεσμη σταθερότητά τους, που αποτελεί πεδίο έντονης μελέτης την τελευταία δεκαετία. Έμφαση δίνεται τόσο στη βελτιστοποίηση των επιμέρους συστατικών της κυψελίδας και της στρωματικής εναπόθεσής τους όσο και στην κυψελίδα ως σύνολο [55].

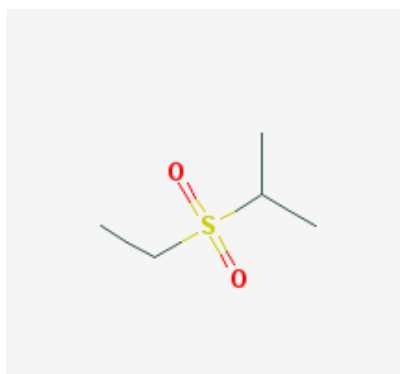
Διάφοροι μηχανισμοί, όπως η εκρόφιση της χρωστικής από το φιλμ της τιτανίας, ο ισομερισμός της ή η αντικατάσταση του περιφερειακού υποκαταστάτη (ligand) [199], η ‘μόλυνση’ του καταλύτη στο αντίθετο ηλεκτρόδιο ή η εκρόφισή του από το αγωγίμο υπόστρωμα [166], ενδέχεται να επηρεάσουν σημαντικά την απόδοση των κυψελίδων μακροπρόθεσμα. Στα ανωτέρω προστίθενται και οι δυσκολίες που αντιμετωπίζονται με τον – υγρό κυρίως – ηλεκτρολύτη που εμπεριέχεται στις κυψελίδες, όταν αυτές υποβάλλονται σε ισχυρές δοκιμασίες θερμικής καταπόνησης. Η αποσύνθεση του ηλεκτρολύτη, η διαρροή του διαλύτη που περιέχεται σε αυτόν, η εξάτμιση των πρόσθετων ενεργών συστατικών του ηλεκτρολύτη ή/και η μείωση του τριϊωδίου, δύναται να μειώσουν τις αποδόσεις ή και να αναστείλουν τη λειτουργία των κυψελίδων ακόμη και σε θερμοκρασίες που συναντώνται σε συνθήκες περιβάλλοντος [311], [312].

Παρατεταμένη γήρανση στο σκοτάδι σε θερμοκρασίες μεταξύ 55 – 95°C προκαλεί ιδιαίτερα ισχυρή καταπόνηση και εφαρμόζεται εκτενώς για την αξιολόγηση της διάρκειας ζωής μιας ευαίσθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας [313], [314]. Θερμοκρασίες άνω των 85°C προκαλούν τις περισσότερες αλλοιώσεις [195].

Αξιόλογη προσπάθεια ως προς τη θερμική σταθερότητα μιας ευαίσθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας έχει επιτευχθεί με αρκετές αλλαγές στο σύστημα του ηλεκτρολύτη. Οι πιο συνήθεις διαλύτες για κυψελίδες υψηλής απόδοσης είναι το μεθόξυ-προπιονιτρίλιο (3-methoxypropionitrile, MPN), το ανθρακικό προπυλένιο (propylene carbonate, PC), η γ-

βουτυρολακτόνη (γ -butyrolactone, γ -BL) ή το προπιονιτρίλιο (propionitrile, PN), όλοι διαλύτες μέτριας πτητικότητας [139], [315]. Εκτεταμένες μελέτες έδειξαν πως η χρήση των οργανικών διαλυτών σε υψηλές θερμοκρασίες (πχ. 80°C) μειώνουν δραματικά τις φωτοβολταϊκές αποδόσεις [207], [314] κυρίως λόγω της διαρροής του τριϊωδίου από τον στεγανοποιητή (sealant) ή/και εξαιτίας του αποχρωματισμού του ηλεκτρολύτη από τις χημικές δράσεις μεταξύ του ιωδίου και του νερού που περιέχεται στον διαλύτη [316]. Μερικές πρόσφατες προσεγγίσεις αποτελούν η χρήση των ιοντικών υγρών για αντικατάσταση των πτητικών οργανικών διαλυτών [201], [317], η στερεοποίηση του ηλεκτρολύτη για παρεμπόδιση διαρροής του διαλύτη σε αυξημένες θερμοκρασίες [318], [319] και η χρήση διαλυτών χαμηλότερης πτητικότητας όπως η τετραγλύμη. Ηλιακές κυψελίδες με βάση την τετραγλύμη, επέδειξαν εξαιρετική σταθερότητα (μείωση μόνο 17% της αρχικής τους απόδοσης) μετά από 25600 ώρες συνεχούς ακτινοβολήσης σε θερμοκρασίες 55–60°C [207], [320]. Επιπλέον, η αντικατάσταση του κλασικού οξειδοαναγωγικού ζεύγους (I^-/I_3^-) με το ζεύγος κοβαλτίου ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$), έχει παρατηρηθεί πως προσφέρει μακροπρόθεσμη σταθερότητα στις ηλιακές κυψελίδες [321].

Στην παρούσα διατριβή εξετάζεται για πρώτη φορά η σταθερότητα και ο μηχανισμός αποικοδόμησης ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων με βάση τον πολικό διαλύτη αίθυλο – ισοπρόπυλο σουλφόλιο, με την κωδική ονομασία EiPS (σχήμα 7.1). Ο συγκεκριμένος διαλύτης είναι χημικά αδρανής και παρουσιάζει υψηλό σημείο ζέσεως με χαμηλή τάση ατμών και χαμηλή πτητικότητα. Έχει δοκιμαστεί επιτυχώς σε DSSCs χωρίς όμως αναφορά ως προς τη μακροπρόθεσμη λειτουργία τους [322].



Σχήμα 7.1: Δομή του διαλύτη αίθυλο – ισοπρόπυλο σουλφόλιο, EiPS ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$).

Συνδυασμός από πειραματικές τεχνικές, συμπεριλαμβανομένου της γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης, την ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης, τη φασματοσκοπία

υπεριώδους-ορατού και τη φασματοσκοπία Raman/ PL, εφαρμόστηκαν για τη διερεύνηση του ρόλου του υπό μελέτη διαλύτη σε συνδυασμό με διαφορετικές συγκεντρώσεις ιωδίου. Εν κατακλείδι, σφραγισμένα προ – βιομηχανικά DSSCs της εταιρίας GreatCell Solar εξετάστηκαν πριν την καταπόνησή τους καθώς και μετά από 300, 1000 και 3000 ώρες θέρμανσης στους 85°C στο σκοτάδι, στο πλαίσιο της συνεργασίας με το εργαστήριο «Διεργασίες νανοτεχνολογίας για μετατροπή ηλιακής ενέργειας και προστασία του περιβάλλοντος», του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. “Δημόκριτος”.

Οι ηλιακές κυψελίδες με βάση τον EIPs διαλύτη και συγκέντρωση I₂ 0.05 M αποδείχθηκαν οι πιο σταθερές, αφού μετά από 3000 ώρες θέρμανσης στους 85°C (στο σκοτάδι) διατήρησαν το 75% της αρχικής τους απόδοσης.

7.1 Περιγραφή των διατάξεων και της πειραματικής διαδικασίας

Στην προκειμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν υμένα πολλαπλών στρώσεων τιτανίας, κατασκευασμένα από την εταιρία GreatCell Solar. Τα υμένα αποτελούνται από: ένα συμπαγές στρώμα τιτανίας από διάλυμα TiCl₄, δυο επιστρώσεις από την εμπορικά διαθέσιμη διάφανη πάστα τιτανίας 18NRT (με μέσο όρο μεγέθους νανοσωματιδίων τα 20nm) και μια τελευταία κατεργασία με υδατικό διάλυμα TiCl₄ (σχήμα 7.2). Το συνολικό πάχος του υμενίου μετρήθηκε 10–12 μm.



Σχήμα 7.2: Δομή ανόδου των προ-βιομηχανικών ηλιακών κυψελίδων.

Η εμπορικά διαθέσιμη χρωστική Z907 ([cis- Bis (isothiocyanato) (2,2'-bipyridyl -4,4'-dicarboxylato) (4,4'-di-nonyl-2'-bipyridyl)ruthenium (II)]) χρησιμοποιήθηκε για την ευαισθητοποίηση των υμενίων. Γυάλινα αγωγικά υποστρώματα με επιστρώση πλατίνας λειτούργησαν ως αντίθετα ηλεκτρόδια. Μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων περιέχεται ηλεκτρολύτης με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I⁻/I₃⁻ διαλυμένο σε οργανικό διαλύτη. Ο ηλεκτρολύτης

αναφοράς παρασκευάζεται με διαλύτη το μεθόξυ–προπιονιτρίλιο (3–methoxypropionitrile, MPN) και συγκέντρωση 0.1 M I₂. Ο νέος ηλεκτρολύτης περιέχει τον πολικό διαλύτη EiPS με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις I₂ (0.05, 0.1 και 0.15 M). Σε κάθε περίπτωση τα διαλύματα των ηλεκτρολυτών περιέχουν τα κάτωθι πρόσθετα: 1–μέθυλο–3–πρόπυλο ιμιδαζολικό ιώδιο (PMII), θειοκυανιούχο γουανιδίνιο (GuSCN) και βενζιμιδαζόλη. Δυο ηλιακές κυψελίδες από την κάθε κατηγορία θερμάνθηκαν στους 85°C για 3000 ώρες στο σκοτάδι.

Για σύγκριση και καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων μελετήθηκαν τα παρακάτω μη ολοκληρωμένα συστήματα:

- A) κελιά που δεν έχουν καμία επίστρωση (τιτανίας ή καταλύτη) και περιέχουν μόνο ηλεκτρολύτη,
- B) κελιά που αποτελούνται μόνο από το συμπαγές υπόστρωμα TiCl₄ και τον ηλεκτρολύτη, χωρίς χρωστική και ενεργό στρώμα τιτανίας, και
- C) κελιά που αποτελούνται από τα στρώματα τιτανίας (18NRT) και τις προ – και μετά κατεργασίες με TiCl₄ και ηλεκτρολύτη, αλλά χωρίς χρωστική.

Τα μη ολοκληρωμένα A, B και C κελιά μελετήθηκαν συστηματικά στις ίδιες συνθήκες, που εξετάστηκαν τα ολοκληρωμένα DSSCs, με σκοπό να διαχωριστούν μερικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία τους [194].

7.2 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των DSSCs σε όλα τα στάδια γήρανσης

Οι ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες αξιολογήθηκαν πριν τη διαδικασία της θερμικής καταπόνησης (0 ώρες), στις 300, 1000 και 3000 ώρες μέσω των χαρακτηριστικών διαγραμμάτων πυκνότητας ρεύματος – τάσης (J–V) υπό συνθήκες 1 ήλιου (AM 1.5G).

Στον πίνακα 7.1 δίνονται οι βασικές ηλεκτρικές παράμετροι των DSSCs στις 0 ώρες: η πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}), η τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}), ο παράγοντας πλήρωσης (FF) και η απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική (η). Δίνονται οι μέσες τιμές και οι αποκλίσεις τους όπως υπολογίστηκαν από 5 κυψελίδες σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 7.1: Ηλεκτρικές παράμετροι (μέσες τιμές και αποκλίσεις) των DSSCs πριν τη θερμική καταπόνησή τους, όπως υπολογίστηκαν από τα J–V διαγράμματα των ηλιακών κυψελίδων.

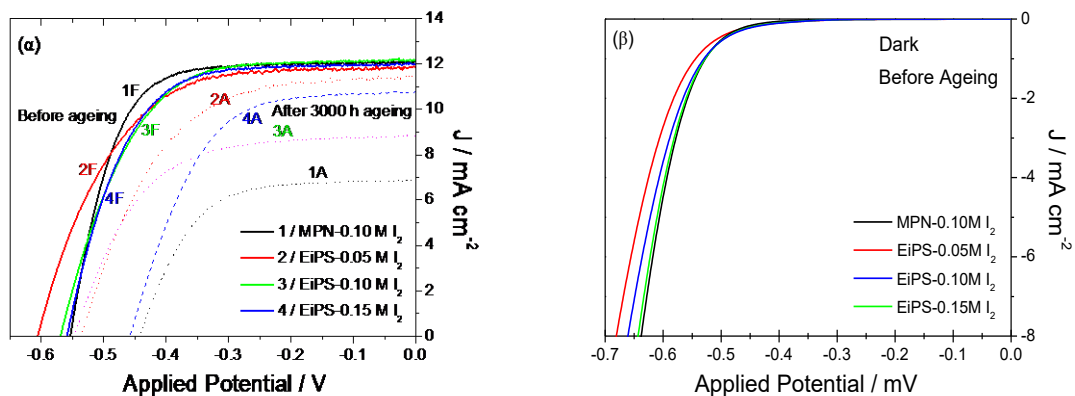
DSSC	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)
MPN– 0.10 M I ₂	12.03 ± 0.05	559 ± 5	0.71 ± 0.01	4.76 ± 0.08

EiPS – 0.05 M I₂	12.25 ± 0.03	585 ± 5	0.56 ± 0.01	4.03 ± 0.05
EiPS – 0.10 M I₂	12.01 ± 0.16	565 ± 5	0.63 ± 0.01	4.26 ± 0.05
EiPS – 0.15 M I₂	11.80 ± 0.18	563 ± 5	0.65 ± 0.01	4.32 ± 0.05

Από τον πίνακα 7.1, φαίνεται πως οι κυψελίδες αναφοράς (MPN – 0.10 M I₂) παρουσιάζουν τις μέγιστες φωτοβολταϊκές αποδόσεις (4.76%), κυρίως λόγω του υψηλού παράγοντα πλήρωσης, FF (0.71), μιας και το ρεύμα βραχυκύκλωσης (J_{sc}) και η τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}) δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των κυψελίδων. Στις κυψελίδες με βάση τον EiPS διαλύτη, ο FF παρουσιάζεται σημαντικά μειωμένος (0.56 – 0.65), λόγω της χαμηλής πτητικότητας του διαλύτη. Μάλιστα η τιμή του φαίνεται να επηρεάζεται και από τη συγκέντρωση του I₂, με αποτέλεσμα μεταξύ των EiPS – κυψελίδων, εκείνες με 0.15 M συγκέντρωση I₂ να έχουν την καλύτερη απόδοση (4.32%). Η δράση της συγκέντρωσης του I₂ εξηγείται ως εξής: σε υψηλές συγκεντρώσεις ιωδίου σχηματίζεται τριϊώδιο, I₃⁻ και συνεπώς αυξάνεται ο συντελεστής διάχυσης του τριϊωδίου (D_{I₃⁻}). Η υψηλή συγκέντρωση τριϊωδίου μπορεί να επιδράσει αρνητικά στα ρεύματα βραχυκύκλωσης και τις τάσεις ανοικτού κυκλώματος. Πιο συγκεκριμένα, ενισχύεται η δυνατότητα επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας της τιτανίας με το τριϊώδιο στον ηλεκτρολύτη, δράση που επηρεάζει αρνητικά την τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}). Επιπλέον, το ρεύμα βραχυκύκλωσης μειώνεται λόγω της απορρόφησης μέρους της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τον «χρωματισμένο» πλέον ηλεκτρολύτη. Πράγματι, οι κυψελίδες με τη χαμηλότερη συγκέντρωση ιωδίου (0.05 M) παρουσιάζουν μέγιστες τιμές τάσης ανοικτού κυκλώματος και ρεύματος βραχυκύκλωσης και αντιθέτως χαμηλότερο παράγοντα πλήρωσης. Η απόδοση των κυψελίδων αυτών είναι πάνω από 4%, έχοντας μικρή διαφορά από τις αντίστοιχες με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ιωδίου.

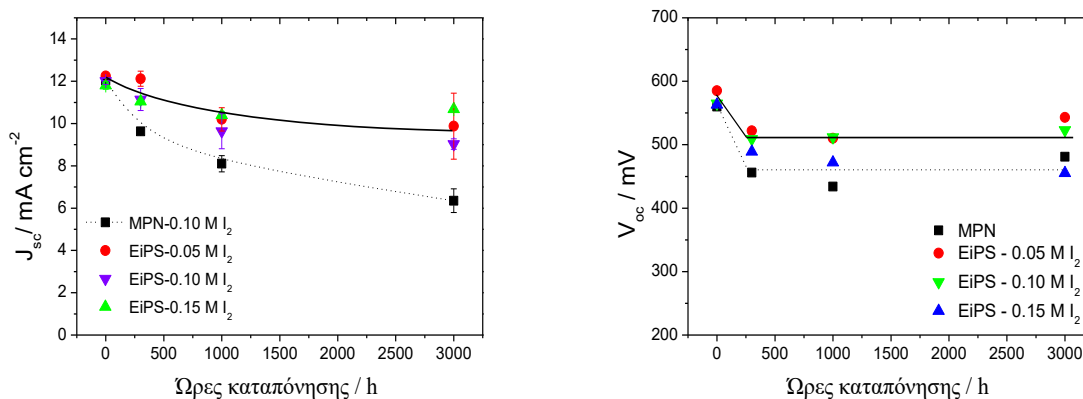
Για τη μελέτη μας επιλέχθηκαν δύο κυψελίδες από κάθε κατηγορία για θερμική καταπόνηση στους 85°C στο σκοτάδι, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος (oc). Το σχήμα 7.3(α) δίνει τα χαρακτηριστικά J-V διαγράμματα (σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου) των βέλτιστων σε απόδοση κυψελίδων πριν και μετά από 3000 ώρες θερμικής καταπόνησης. Στο σχήμα 7.3(β) παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα που ελήφθησαν σε συνθήκες σκότους. Οι τιμές έναρξης του καθοδικού ρεύματος στα διαγράμματα του σχήματος 7.3(β) ήταν παρόμοιες (~400mV) και στα τέσσερα συστήματα κυψελίδων όπως εξάλλου αναμενόταν

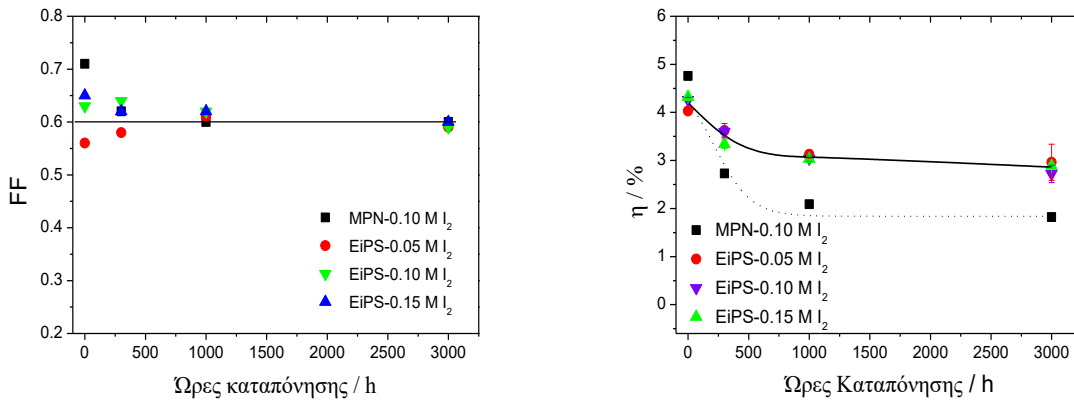
από τις μικρές διαφορές της τάσης ανοικτού κυκλώματος που παρουσιάζουν (πίνακας 7.1). Η μικρή μετατόπιση προς αρνητικά δυναμικά για το σύστημα EiPS – 0.05 M I₂ σε σύγκριση με τα υπόλοιπα βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τις μεταβολές στην τάση ανοικτού κυκλώματος στο σχήμα 7.3(α).



Σχήμα 7.3: (α) Χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος- τάσης (J-V) των βέλτιστων κυψελίδων πριν και μετά (3000 ώρες) την καταπόνηση σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου και β) τα αντίστοιχα διαγράμματα που ελήφθησαν στο σκοτάδι πριν την καταπόνηση.

Στο σχήμα 7.4 απεικονίζονται οι μέσες τιμές των ηλεκτρικών παραμέτρων όπως προσδιορίστηκαν από τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά διαγράμματα J-V (δεν παρουσιάζονται) καθώς και οι αποκλίσεις τους, στις 300, 1000 και 3000 ώρες θερμικής καταπόνησης.





Σχήμα 7.4: Μεταβολές των ηλεκτρικών παραμέτρων των DSSCs: J_{sc} , V_{oc} , FF και η , συναρτήσει του χρόνου καταπόνησης. Οι γραμμές στις γραφικές παραστάσεις σχεδιάζονται για να δείξουν την γενική τάση-εξάρτηση που παρουσιάζουν οι ηλεκτρικές παράμετροι (έντονη γραμμή – EiPS συστήματα, διακεκομμένη γραμμή – MPN σύστημα).

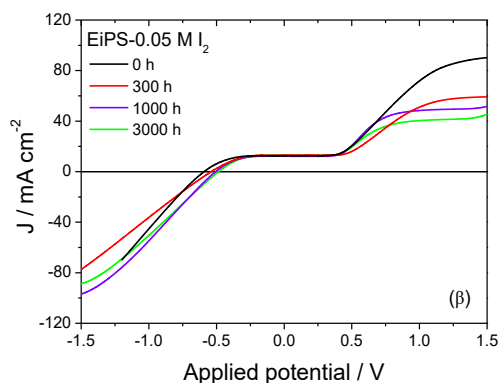
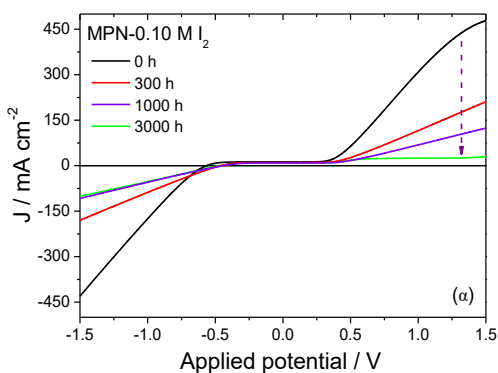
Στο σχήμα 7.4 παρατηρείται η δραματική μείωση, κατά 60%, της αρχικής απόδοσης των MPN κυψελίδων, που οφείλεται κυρίως στην πτώση κατά το ήμισυ του ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}) και λιγότερο στην μείωση της φωτοτάσης (V_{oc}) και του FF, έπειτα από 3000 ώρες θέρμανσης. Σημειωτέων, η μείωση της απόδοσης, σε ποσοστό 40%, συνέβη στις πρώτες 300 ώρες της πειραματικής διαδικασίας.

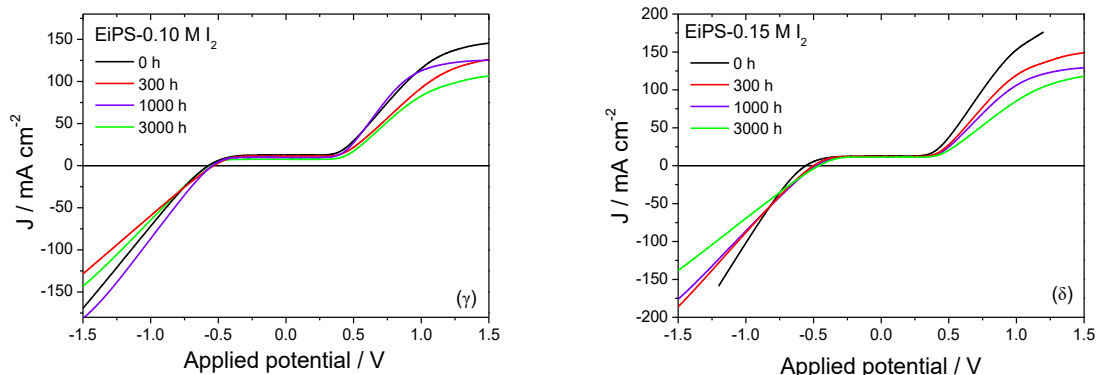
Αντιθέτως, όλες οι κυψελίδες με βάση τον EiPS διαλύτη παρουσιάζουν σημαντικά σταθερή συμπεριφορά υπό τις ίδιες συνθήκες καταπόνησης. Η αρχική απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική 4.03-4.32% μειώθηκε συνολικά 25-35 % ανάλογα με τη συγκέντρωση του ιωδίου. Σε κάθε περίπτωση οι χαμηλότερες αποδόσεις στις 3000 ώρες ήταν οριακά 3%. Η μείωση στη συνολική απόδοση αποδίδεται (α) στην σταδιακή μείωση των ρευμάτων βραχυκύκλωσης συναρτήσει του χρόνου και (β) στη γρήγορη μείωση των τάσεων ανοικτού κυκλώματος από τις πρώτες 300 ώρες της καταπόνησης. Ο παράγοντας πλήρωσης δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από τον διαλύτη EiPS. Μεταξύ των EiPS κυψελίδων, το σύστημα με τη μικρότερη συγκέντρωση ιωδίου (0.05 M) αποδεικνύεται το πιο σταθερό (διατήρηση 85% της αρχικής απόδοσης), με τη μεγαλύτερη απόδοση μετά από 3000 ώρες θερμικής καταπόνησης στους 85°C, παρά τις αρχικές χαμηλές αποδόσεις. Επομένως, ο πολικός διαλύτης EiPS, με το υψηλό σημείο ζέσεως, παρουσιάζει αξιοσημείωτη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και μπορεί επιτυχώς να ενσωματωθεί σε σύστημα ηλεκτρολυτών για ευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα.

7.3 Αντίσταση μεταφοράς ιόντων στον ηλεκτρολύτη

Μετρήσεις βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης (LSV) υλοποιήθηκαν σε όλα τα συστήματα κυψελίδων (ολοκληρωμένων και μη) πριν και σε διάφορα στάδια της θερμικής καταπόνησής τους, για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των I_3^- ιόντων στον ηλεκτρολύτη (σχήμα 7.5) [323]. Η σάρωση πραγματοποιήθηκε από την ορθή προς την ανάστροφη πόλωση, σε ένα εύρος δυναμικού, από $-1.5V$ μέχρι $+1.5V$ με ρυθμό 20 mV s^{-1} , καταγράφοντας τη διαδικασία οξείδωσης και αναγωγής των ιόντων του ηλεκτρολύτη. Το ενδιαφέρον εστιάζεται στο μέρος αναγωγής των I_3^- ιόντων: $I_3^- + 2e^-$ στην κάθοδο, με τις υψηλές τιμές του δυναμικού, να έχουν σημαντική επίδραση στον ηλεκτρολύτη. Κορεσμός του ρεύματος επέρχεται ορίζοντας την τιμή του ρεύματος ως J_{lim} και προκαλείται από τη μείωση των I_3^- ιόντων που ανάγονται στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Επομένως το ρεύμα κορεσμού καθορίζεται από τη μεταφορά μάζας στον ηλεκτρολύτη [324].

Στα συμμετρικά κελιά που περιέχουν μόνο ηλεκτρολύτη, παρατηρήθηκε μείωση της πυκνότητας ρεύματος μετά από 3000 ώρες θέρμανσης των κυψελίδων στους $85^\circ C$, στην περιοχή ανάστροφης πόλωσης. Η τάση αυτή είναι πιο έντονη στην περίπτωση των MPN – κυψελίδων.



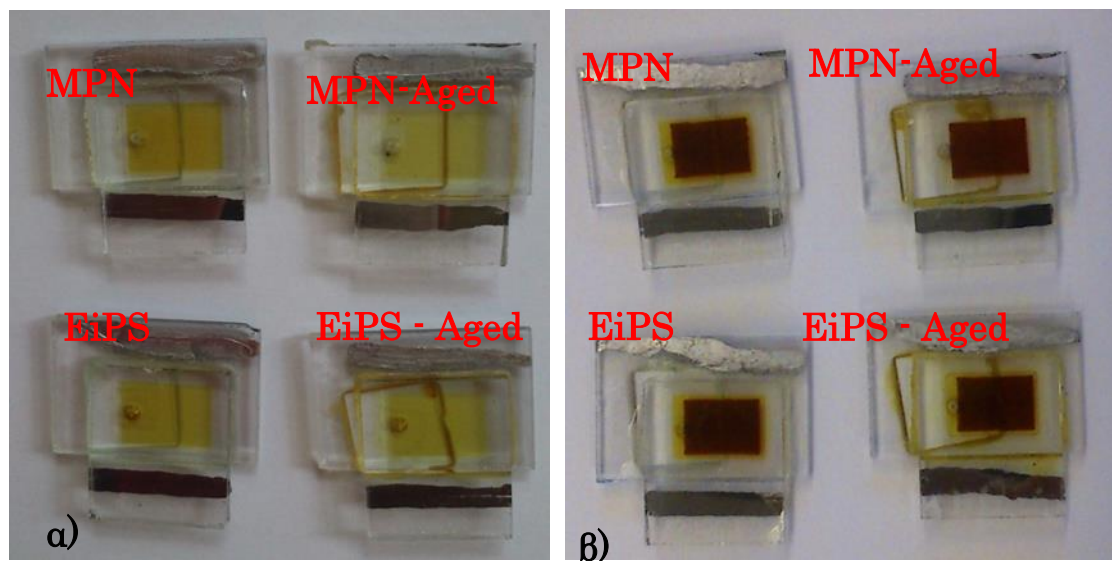


Σχήμα 7.5: Διαγράμματα βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης (LSV) υπό ακτινοβολία 1 ήλιου (AM 1.5G) των MPN (a) και EiPS κυψελίδων: 0.05 (b), 0.10 (c), και 0.15 M I₂ (d).

Αρχικά (στις 0 h), όλες οι κυψελίδες παρουσιάζουν κορεσμό της πυκνότητας ρεύματος (J_{lim}) στην περιοχή ανάστροφης πόλωσης, με τον μικρότερο περιορισμό από τη διάχυση του τριϊωδίου να παρατηρείται στις MPN – κυψελίδες (σχήμα 7.5). Στο σχήμα 7.5(α), μετά τις 3000 h θερμικής καταπόνησης, φαίνεται πως το ρεύμα βραχυκύκλωσης (J_{sc}) δεν διαφέρει πολύ – ποσοτικά – από το ρεύμα κορεσμού, που εμφανίζεται περί τα +0.70 V. Αυτό το αποτέλεσμα πιθανόν εξηγεί τη μεγάλη πτώση του ρεύματος βραχυκύκλωσης των MPN – κυψελίδων μετά τις 3000 h (σχήμα 7.4(α)) [314]. Στην περίπτωση των EiPS- κελιών, το ρεύμα κορεσμού μειώθηκε σε μικρότερο βαθμό. Οι τιμές αυτές βεβαιώνουν ότι υπάρχει μείωση του τριϊωδίου, σε πολύ μικρότερο ποσοστό από τις MPN – κυψελίδες. Σε κάθε περίπτωση, η σχετική μείωση του ρεύματος κορεσμού (σχήμα 7.5) είναι ανάλογη με τη σχετική μείωση της πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης στις ηλιακές κυψελίδες (σχήμα 7.4).

7.4 Χαρακτηρισμός με οπτικές τεχνικές

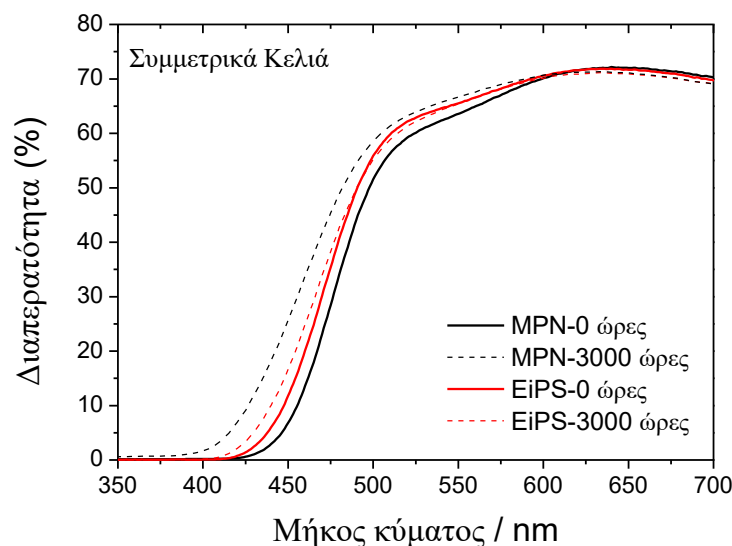
Ο αποχρωματισμός (bleaching) του ηλεκτρολύτη είναι βασικός λόγος για τη χαμηλή φωτοβολταϊκή απόδοση των κυψελίδων. Ο αποχρωματισμός του ηλεκτρολύτη σε μη ολοκληρωμένα (περιέχουν μόνο τον ηλεκτρολύτη) και σε ολοκληρωμένα κελιά αποτυπώνεται στο σχήμα 7.6.



Σχήμα 7.6: Αντιπροσωπευτικές εικόνες (α) μη ολοκληρωμένων κελιών (περιέχουν μόνο τον ηλεκτρολύτη) και (β) ολοκληρωμένων MPN και EiPS κελιών πριν και μετά τη θερμική καταπόνηση στους 85°C.

Από την οπτική αξιολόγηση των κυψελίδων, φαίνεται καθαρά ο έντονος αποχρωματισμός του ηλεκτρολύτη στις κυψελίδες με βάση το MPN. Αντίθετα, οι EiPS – κυψελίδες παρουσιάζονται σχετικά ανεπηρέαστες. Όμως, σε κάθε περίπτωση το δευτερεύον σφράγισμα έχει υποστεί χρωματισμό μετά τη θερμική καταπόνηση των κυψελίδων στους 85 °C. Αυτή η χρωματική αλλαγή στο σφραγιστικό μέσο παρατηρήθηκε και σε κελιά με πλήρη απουσία του ηλεκτρολύτη, επομένως το χρώμα αυτό δεν αποδίδεται στη διαρροή του ηλεκτρολύτη.

Η φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των οπτικών ιδιοτήτων των κυψελίδων και την αξιολόγηση του βαθμού αποχρωματισμού του ηλεκτρολύτη. Τα φάσματα οπτικής διαπερατότητας (σχήμα 7.7) των σφραγισμένων μη ολοκληρωμένων κυψελίδων, που περιέχουν μόνο τον έναν ή τον άλλο ηλεκτρολύτη, δείχνουν αύξηση της διαπερατότητας σε μήκη κύματος 400-480 nm μετά από 3000 ώρες θέρμανσης στους 85°C.



Σχήμα 7.7: Φάσματα διαπερατότητας μη ολοκληρωμένων MPN ή EiPS – κυψελίδων που περιέχουν μόνο τον ηλεκτρολύτη πριν και μετά τη θερμική καταπόνηση (0 και 3000 ώρες).

Για τις κυψελίδες με βάση το MPN η αύξηση είναι 10% στα 425 nm, ενώ για τις αντίστοιχες με τον EiPS είναι μόλις 2%. Από τα φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας (δεν παρουσιάζονται) σε άλλου τύπου μη ολοκληρωμένων κυψελίδων (με $TiCl_4$ ή / και NRT πάστα τιτανίας και ηλεκτρολύτη) επιβεβαιώνονται οι φασματικές αλλαγές κάτω από τα 475 nm. Επιπλέον, παρουσιάζουν μείωση στο σήμα ανάκλασης σε μήκη κύματος άνω των 475 nm, η οποία είναι ενδεικτική του αποχρωματισμού του ηλεκτρολύτη.

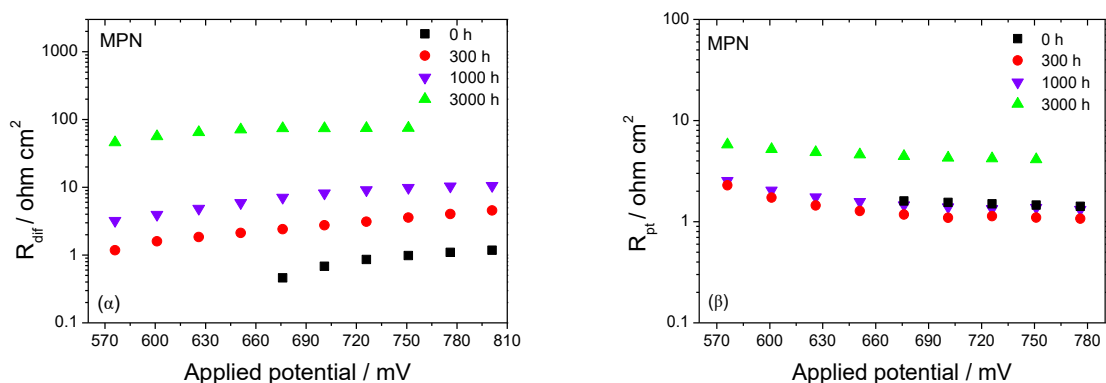
Τα παραπάνω παρατηρήθηκαν και στα αντίστοιχα φάσματα για τις ολοκληρωμένες φωτοβολταϊκές κυψελίδες. Αυτές που είχαν τον MPN-διαλύτη, παρουσίασαν μικρή αύξηση της διαπερατότητας μεταξύ 350-450 nm, που αποδίδεται στη μείωση των ιόντων του τριϊωδίου. Πάνω από τα 550 nm η αύξηση της διαπερατότητας δικαιολογείται από τη μείωση της ανακλαστικότητας, σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα στα μη ολοκληρωμένα κελιά, όπου τα στρώματα τιτανίας δεν είναι ευαισθητοποιημένα. Μικρότερες αλλαγές παρατηρήθηκαν στις οπτικές ιδιότητες των EiPS κυψελίδων πριν και μετά τη γήρανσή τους. Η σημαντικότερη αλλαγή ήταν η αύξηση του σήματος ανάκλασης σε μήκη κύματος άνω των 650 nm, που αποδίδεται σε τροποποίηση της επιφάνειας του φωτοηλεκτροδίου.

7.5 Εφαρμογή της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης

Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) εφαρμόστηκε σε όλες τις κυψελίδες σε όλα τα στάδια της μελέτης, για τη διερεύνηση της επίδρασης της θερμικής καταπόνησης στη σύνθετη αντίσταση που παρουσιάζει το σύστημα στα επιμέρους στοιχεία του και στις διεπιφάνειες του σε μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων. Τα φάσματα ελήφθησαν στο σκοτάδι σε εύρος τάσης από 0 - 0.85 V με βήμα των 25 mV. Σε κάθε περίπτωση τρία διακριτά ημικύκλια παρατηρούνται στα διαγράμματα Nyquist [325]. Το ισοδύναμο κύκλωμα αποτελείται από τρία RC κυκλώματα όπου αντιπροσωπεύουν, αντίστοιχα: την σύνθετη αντίσταση στη διεπιφάνεια πλατίνα/ ηλεκτρολύτης, την σύνθετη αντίσταση επανασύνδεσης στη διεπιφάνεια ευαισθητοποιημένου TiO_2 / ηλεκτρολύτη και την εμπέδηση διάχυσης των ιόντων στον ηλεκτρολύτη [314], όπως έχουν παρουσιαστεί στην ενότητα 3.2.

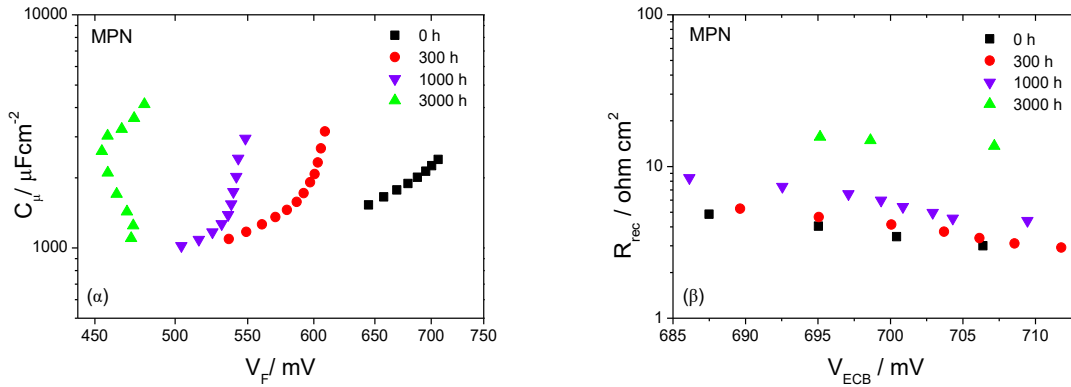
7.5.1 Εφαρμογή της EIS σε MPN – κυψελίδες

Σε πρώτη φάση εξετάζεται το σύστημα αναφοράς: MPN – κυψελίδες με 0.10 M I_2 . Η αντίσταση διάχυσης των ιόντων στον ηλεκτρολύτη (R_{dif}) παρουσίασε συστηματική αύξηση κατά τη διάρκεια της καταπόνησης, με τη σημαντικότερη αλλαγή να επέρχεται στις 3000 ώρες. Αντιθέτως, η αντίσταση ανταλλαγής e^- στη διεπιφάνεια πλατίνα / ηλεκτρολύτη (R_{pt}), παρέμεινε σταθερή τις πρώτες 1000 ώρες της μελέτης και στη συνέχεια παρουσίασε αύξηση τρεις φορές πάνω από την αρχική της τιμή (σχήμα 7.8). Η αύξηση των παραπάνω παραμέτρων οδήγησε στη μείωση του FF, από 0.70 στις 0 ώρες σε 0.60 στις 3000 ώρες.



Σχήμα 7.8: (α) Η αντίσταση διάχυσης R_{dif} (α) των ιόντων και (β) η αντίσταση στη διεπιφάνεια πλατίνα/ηλεκτρολύτης, R_{pt} , συναρτήσεως της εφαρμοζόμενης τάσης στις 0, 300, 1000 και 3000 ώρες θέρμανσης στους 85°C για τις κυψελίδες με βάση διαλύτη MPN.

Στη συνέχεια μελετάται η επίδραση της θέρμανσης των κελιών στη χωρητικότητα (C), που αντιπροσωπεύει τη μεταβολή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας συναρτήσει του επιπέδου Fermi αλλά και η αντίσταση επανασύνδεσης των φορέων φορτίου στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης (R_{rec}). Αρχικά, στο σχήμα 7.9(α), η χωρητικότητα σχεδιάζεται συναρτήσει της διαφοράς δυναμικού V_F , στη διεπιφάνεια, τιμή που υπολογίζεται από τη διόρθωση της εφαρμοζόμενης τάσης πόλωσης στο κελί αφαιρώντας την πτώση τάσης που οφείλεται στην εν σειρά αντίσταση: $V_{series}=IR_{series}$. Η τιμή R_{series} υπολογίζεται ως το άθροισμα των R_s , R_{pt} και R_{dif} αντιστάσεων [261]. Η χωρητικότητα που παρουσιάζεται στο σχήμα οφείλεται κατά βάση στη χημική χωρητικότητα (C_μ) της διεπιφάνειας [325], [314].



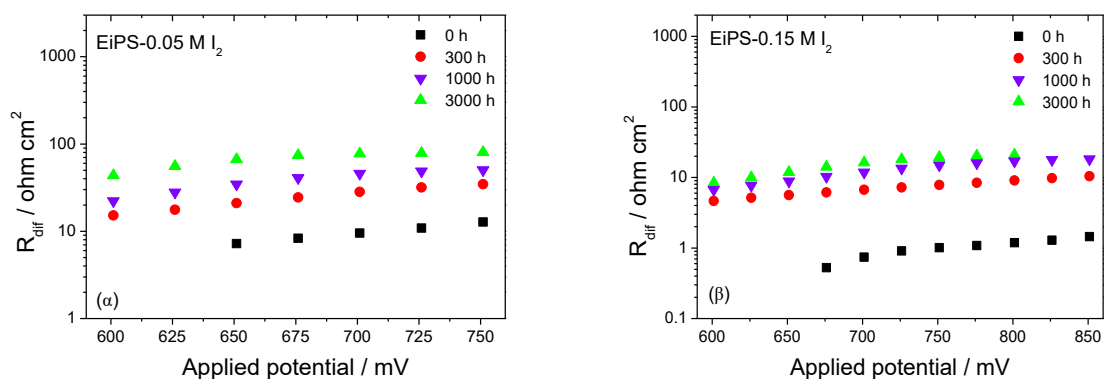
Σχήμα 7.9: (α) Μεταβολή της χημικής χωρητικότητας (C_μ) συναρτήσει της τάσης V_F στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτροδίου ηλεκτρολύτη και (β) η αντίσταση επανασύνδεσης R_{rec} συναρτήσει της θέσης ισοδύναμης ζώνης V_{ECB} για τις ηλιακές κυψελίδες με διαλύτη MPN.

Στο σχήμα 7.9(α) η χημική χωρητικότητα μεταβάλλεται εκθετικά, όπως αναμενόταν, λόγω της εκθετικής κατανομής των επιφανειακών καταστάσεων που λειτουργούν ως ενεργειακές παγίδες ηλεκτρονίων κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας (E_c). Όπως παρουσιάζεται στο γράφημα $C_\mu - V_F$, η E_c των MPN – κυψελίδων μετατοπίζεται θετικά κατά 240 mV μετά από 3000 ώρες θέρμανσης. Λαμβάνοντας υπόψη τη μετατόπιση αυτή, εξισώνουμε την κατώτερη τιμή ενέργειας της ζώνης αγωγιμότητας για όλες τις κυψελίδες σε κάθε στάδιο μελέτης και σχεδιάζουμε την αντίσταση επανασύνδεσης (R_{rec}) συναρτήσει ενός ισοδύναμου δυναμικού της ζώνης αγωγιμότητας V_{ECB} προκειμένου να βγάλουμε συμπεράσματα για την εξάρτησή της από την θερμική καταπόνηση (σχήμα 7.9(β)). Έτσι βρίσκουμε ότι η τιμή της R_{rec} δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα τις πρώτες 300 ώρες θέρμανσης, όμως αυξάνεται σημαντικά στη συνέχεια, κυρίως λόγω της μείωσης των ιόντων του τριϊωδίου στον ηλεκτρολύτη. Τα παραπάνω δικαιολογούν τη μεταβολή της τάσης ανοικτού κυκλώματος των κυψελίδων–MPN

κατά τη διάρκεια της καταπόνησης. Η σημαντική μείωση του V_{oc} , περί τα 100 mV μετά από 300 ώρες αποδίδεται στη μεταβολή της ζώνης αγωγιμότητας που παρατηρείται στο σχήμα 7.9(α). Επιπρόσθετη θετική μετατόπιση της ζώνης αγωγιμότητας δεν επιβαρύνει την τιμή του V_{oc} περαιτέρω, λόγω της αύξησης της αντίστασης επανασύνδεσης, που επιφέρει αντίθετο αποτέλεσμα.

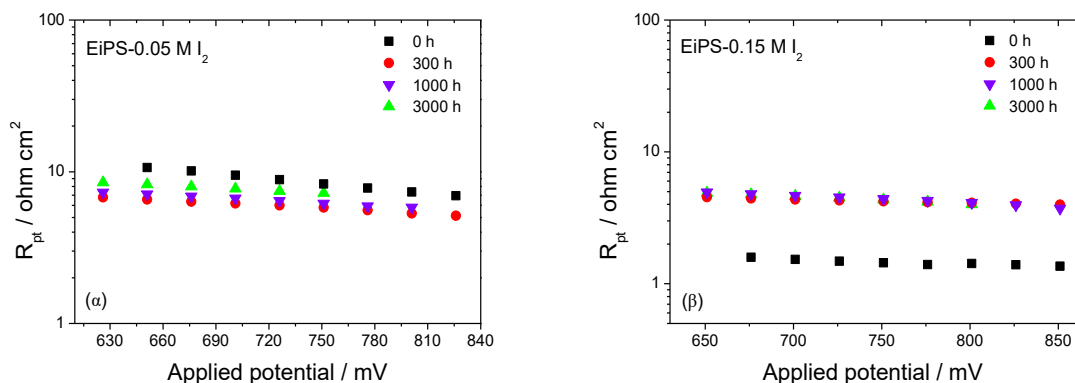
7.5.2 Εφαρμογή της EIS σε EIPS – κυψελίδες

Παρόμοια ανάλυση πραγματοποιήθηκε και για τις κυψελίδες με βάση τον διαλύτη EIPS και στις τρεις συγκεντρώσεις I_2 , 0.05, 0.10 και 0.15 M. Στο σχήμα 7.10 παρουσιάζονται οι τιμές της αντίστασης διάχυσης των ιόντων στον ηλεκτρολύτη, R_{dif} , για τις δυο ακραίες τιμές στη συγκέντρωση του ιωδίου. Σε κάθε περίπτωση οι τιμές των R_{dif} δεκαπλασιάστηκαν μετά από 3000 ώρες θέρμανσης, δικαιολογώντας τη μικρή μείωση στη συγκέντρωση των I_3^- . Η αύξηση ήταν πιο διακριτή στις πρώτες 300 ώρες της πειραματικής διαδικασίας.



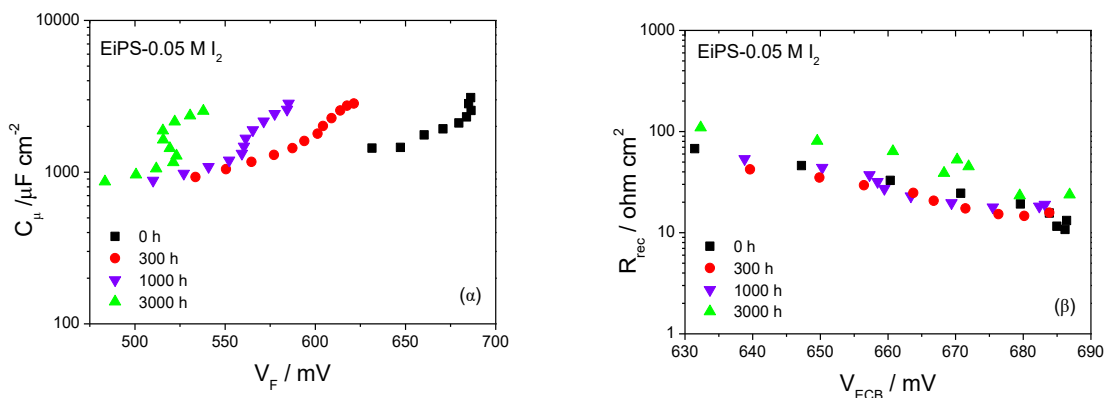
Σχήμα 7.10: (α) Η αντίσταση διάχυσης των ιόντων στον ηλεκτρολύτη, R_{dif} , για κυψελίδες με EIPS-0.05 M I_2 και (β) για EIPS-0.15 M I_2 κυψελίδες συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης στις 0, 300, 1000 και 3000 ώρες θέρμανσης στους 85°C.

Αντίστοιχα, παρουσιάζεται η μελέτη για την αντίσταση στη διεπιφάνεια πλατίνα / ηλεκτρολύτη, R_{pt} , συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης (σχήμα 7.11). Η R_{pt} δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα με τη θερμική καταπόνηση των κελιών στην περίπτωση των 0.05 και 0.10 M I_2 – κυψελίδων, ενώ αυξάνεται στην περίπτωση της μέγιστης συγκέντρωσης ιωδίου. Γενικά όμως, η τιμή της είναι σχετικά χαμηλή και δεν επιδρά σημαντικά στη μείωση της φωτοβολταϊκής τους απόδοσης.

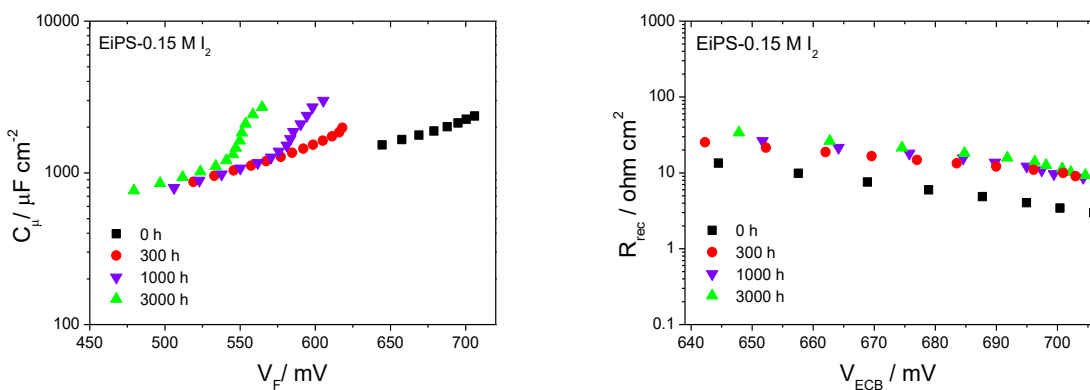


Σχήμα 7.11: Η αντίσταση στη διεπιφάνεια πλατίνα / ηλεκτρολύτης, R_{pt} , συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης (α) για τις κυψελίδες με EIPS-0.05 M I_2 και (β) για EIPS-0.15 M I_2 στις 0, 300, 1000 και 3000 ώρες θέρμανσης στους 85°C.

Ομοίως, παρουσιάζονται τα $C_{\mu} - V_F$ και $R_{rec} - V_{ECB}$ γραφήματα για τις κυψελίδες με EIPS – 0.05 M I_2 (σχήμα 7.12) και EIPS – 0.15 M I_2 (σχήμα 7.13).



Σχήμα 7.12: (α) Η μεταβολή της χημικής χωρητικότητας C_{μ} συναρτήσει της τάσης στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/ ηλεκτρολύτης (V_F) και (β) η αντίσταση επανασύνδεσης (R_{rec}) συναρτήσει του ισοδύναμου δυναμικού της ζώνης αγωγιμότητας (V_{ECB}) για τις κυψελίδες με EIPS-0.05 M I_2 στις 0, 300, 1000 και 3000 ώρες θέρμανσης στους 85°C.



Σχήμα 7.13: Αντίστοιχα γραφήματα για τη μεταβολή της C_{μ} χωρητικότητας και της αντίστασης επανασύνδεσης (R_{rec}) για τις κυψελίδες με EiPS-0.15 M I_2 στις 0, 300, 1000 και 3000 ώρες θέρμανσης στους 85°C.

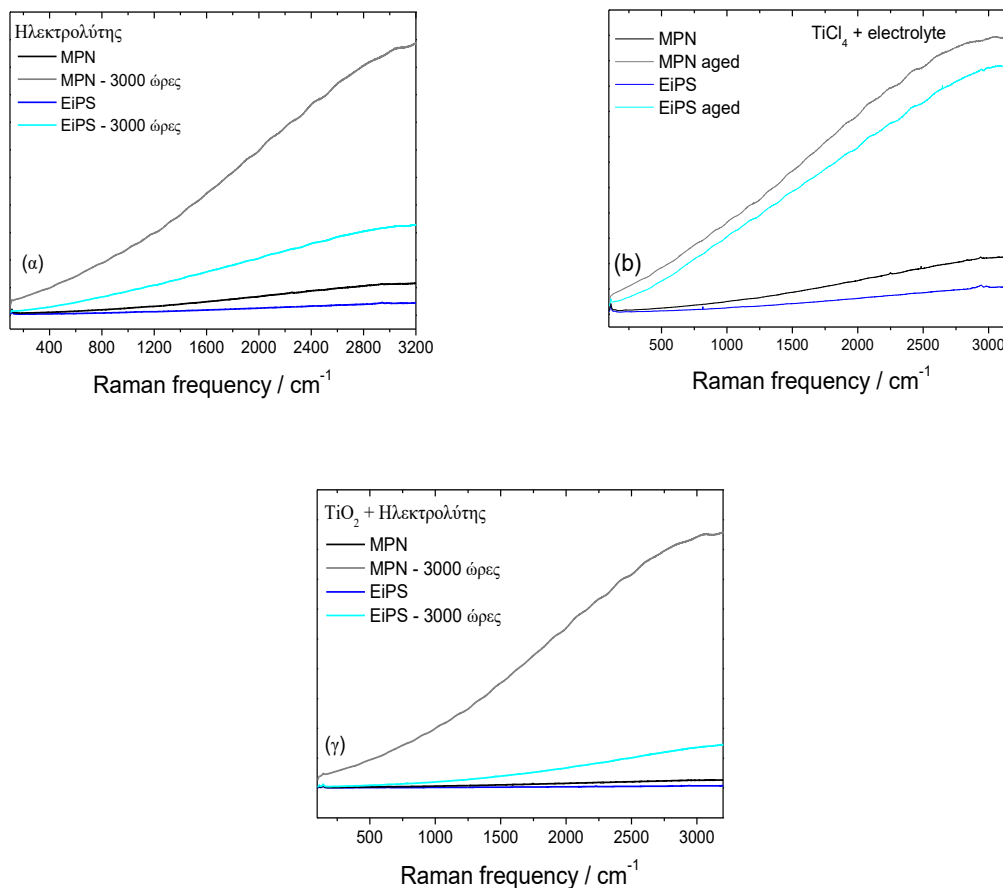
Σύμφωνα με τα παραπάνω γραφήματα, οι κυψελίδες με EiPS-0.05 M I_2 υπόκεινται σε συνεχή θετική μετατόπιση της ζώνης αγωγιμότητας (E_C) κατά τη διάρκεια της μελέτης: 50, 100 και 135 mV στις 300, 1000 και 3000 ώρες, αντίστοιχα. Η μετατόπιση αυτή είναι μικρότερη συγκρινόμενη με τα αντίστοιχα γραφήματα των κυψελίδων με MPN διαλύτη (σχήμα 7.9(α)). Η μείωση της τάσης ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}), μετά τις 300 ώρες στους 85°C, δικαιολογείται από τη μετατόπιση των 50 mV της E_C . Στην πορεία της δοκιμασίας, η μικρή αύξηση της αντίστασης επανασύνδεσης στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης (R_{rec}) δρα αντισταθμιστικά στην περαιτέρω θετική μετατόπιση της E_C . Εν τέλει, η τιμή της V_{oc} τάσης ανακτάται μερικώς, στην περίπτωση των κυψελίδων με EiPS-0.05 M I_2 . Οι κυψελίδες με EiPS-0.15 M I_2 παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Διαφέρουν ωστόσο, στις λίγο μειωμένες τιμές της R_{rec} (συγκριτικά με αυτές που προκύπτουν με χαμηλότερες συγκεντρώσεις ιωδίου). Θεωρώντας ότι οι μετατοπίσεις της E_C είναι παρόμοιες για όλες τις κυψελίδες με βάση τον διαλύτη EiPS, οι σχετικά μικρές τιμές R_{rec} είναι υπεύθυνες για τις σημαντικά χαμηλότερες τιμές V_{oc} των κυψελίδων με EiPS-0.15 M I_2 σε όλα τα βήματα της μελέτης.

7.6 Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός με micro-Raman και Φωτοφωταύγεια των DSSCs

Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί σημαντική τεχνική για τη μελέτη χαρακτηρισμού των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων και στην προκειμένη μελέτη συνέβαλε στην περαιτέρω κατανόηση της θερμικής καταπόνησης στις κυψελίδες. Τα φάσματα που καταγράφηκαν είναι «πλούσια» και οφείλονται σε δονήσεις που προέρχονται από τα επιμέρους συστατικά των κυψελίδων [314].

Αρχικά ελήφθησαν φάσματα από τα κελιά που περιέχουν μόνο ηλεκτρολύτη ή στρώμα τιτανίας και ηλεκτρολύτη (απουσία ευαισθητοποιητή) μεταξύ των αγωγίμων, γυάλινων υποστρωμάτων (σχήμα 7.14). Είναι σημαντικό να σημειώσουμε ότι στα φάσματα καταγράφονται ταυτόχρονα δονήσεις Raman και ευρεία ζώνη φωτοφωταύγειας υποβάθρου (PL). Με το πέρας της γήρανσης των κυψελίδων, ιδιαίτερα αυτών που περιέχουν διαλύτη-MPN, το επίπεδο της φωτοφωταύγειας αυξάνει σημαντικά και «κρύβει» τις δονήσεις Raman. Το φαινόμενο είναι πιο έντονο στα συμμετρικά κελιά που αποτελούνται μόνο από τον

ηλεκτρολύτη (σχήμα 7.14(α)) και επομένως μπορεί να αποδοθεί σε ενώσεις (species) που εκλύονται στον ηλεκτρολύτη μετά τη θέρμανσή του και όχι σε χημικές αντιδράσεις του ηλεκτρολύτη (διαλύτης, οξειδοαναγωγικό ζεύγος και πρόσθετα) με την επιφάνεια του ημιαγωγού ούτε στην αποδόμηση της χρωστικής.



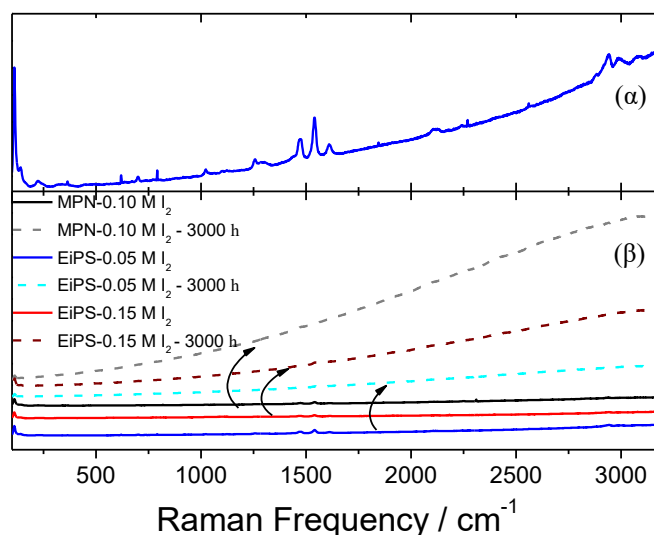
Σχήμα 7.14: Φάσματα Raman (514.4 nm) για μη ευαισθητοποιημένες κυψελίδες με βάση τους διαλύτες MPN ή EIPS πριν και μετά τη θέρμανσή τους στους 85°C που περιέχουν: (α) μόνο τον ηλεκτρολύτη, (β) το συμπαγές υπόστρωμα TiCl₄ και τον ηλεκτρολύτη και (γ) όλα τα στρώματα της τιτανίας και τον ηλεκτρολύτη.

Ακολούθως ελήφθησαν φάσματα Raman σε ολοκληρωμένες ηλιακές κυψελίδες εστιάζοντας τη δέσμη του laser στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης είτε από τη μεριά του φωτοηλεκτροδίου είτε από τη μεριά της καθόδου. Στην πρώτη περίπτωση λαμβάνεται ισχυρό σήμα και από τις κορυφές της χρωστικής, ενώ στη δεύτερη μελετάται κυρίως ο ηλεκτρολύτης. Χρησιμοποιήθηκε λέιζερ στο ορατό με μήκος κύματος 514.5 nm, τιμή που αντιστοιχεί στην ενέργεια μετάβασης του ηλεκτρονίου από το μέταλλο (Ru²⁺) στον περιφερειακό υποκαταστάτη (metal-to-ligand charge transfer transition, MLCT), και καθορίζει

το μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης της χρωστικής (530 nm για τη χρωστική Z-907) [303], [326].

Στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων κυριαρχούν η συμμετρική κορυφή του τριϊωδίου στα 110 cm^{-1} , η χαρακτηριστική δόνηση του ανατάση (συμμετρίας E_g) στα 143 cm^{-1} και μια κορυφή στα 169 cm^{-1} , που αποδίδεται σε δονήσεις των ιόντων τριϊωδίου που δεσμεύονται σε μόρια της χρωστικής. Η δέσμευση αυτή οφείλεται στην ηλεκτροστατική τους αλληλεπίδραση ($D^+ - I_3^-$) [327], [298]. Στη μεσαία περιοχή συχνοτήτων δίνεται το αποτύπωμα της χρωστικής με μια σειρά από δονήσεις στους δεσμούς των ατόμων της ($700\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) [326], [325] ενώ οι $-CH$ και $-CN$ δονήσεις στις υψηλές συχνότητες αποδίδονται στον ηλεκτρολύτη [303]. Στα 2103 και 2130 cm^{-1} παρουσιάζεται μια σύνθετη κορυφή που αποτελείται από δύο διακριτές $C=N$ δονήσεις, χαρακτηριστικές των θειοκυανομάδων ($-SCN$) που βρίσκονται είτε ελεύθερες στο ηλεκτρολύτη ή δεσμευμένες στα μόρια της Z-907 χρωστικής.

Από τα φάσματα Raman που ελήφθησαν από τη μεριά του αντίθετου ηλεκτροδίου για κάθε τύπο ολοκληρωμένης κυψελίδας (σχήμα 7.15), φαίνεται ότι η κορυφή του τριϊωδίου στα 110 cm^{-1} , που παρατηρείται έντονα πριν τη θέρμανση των κυψελίδων, υπερκαλύπτεται στο τέλος από το αυξανόμενο υπόβαθρο φωτοφωταύγειας (ιδίως για τις MPN – κυψελίδες). Τα παραπάνω ουσιαστικά επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα των φασμάτων στα μη ολοκληρωμένα κελιά (σχήμα 7.14).

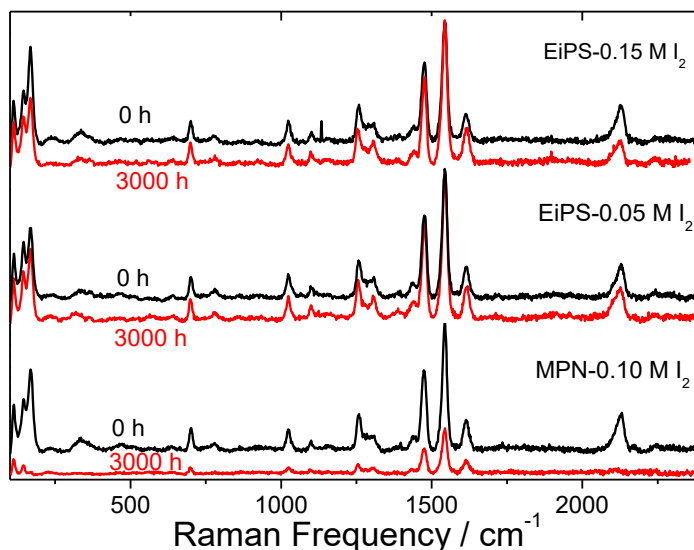


Σχήμα 7.15: (α) φάσματα Raman σε μεγάλο φασματικό εύρος για κυψελίδα με διαλύτη MPN πριν τη θερμική της καταπόνηση και (β) για κυψελίδες με MPN και EiPS - 0.05 και 0.15 M I₂ πριν και μετά από τις 3000 ώρες. Όλα τα φάσματα ελήφθησαν από τη μεριά του αντίθετου ηλεκτροδίου.

Η δημιουργία ενώσεων που εκπέμπουν φωταύγεια μέσα στον ηλεκτρολύτη και η συσσώρευσή τους στην επιφάνεια της τιτανίας είναι δυνατό να μετατοπίσουν τη ζώνη αγωγιμότητας του φωτοηλεκτροδίου. Κατ' επέκταση δικαιολογείται η μεταβολή των οπτικών μετρήσεων και των φασμάτων εμπέδησης των καταπονημένων κυψελίδων [314].

Επιπλέον, η παρουσία των προσροφημένων προϊόντων στο φωτοηλεκτρόδιο μπορεί να επιφέρει αλλαγές στις χαρακτηριστικές κορυφές των φασμάτων Raman στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης, όπως τη δημιουργία νέων κορυφών, την αλλαγή έντασης των δονήσεων της χρωστικής και την αλλαγή στον πληθυσμό των δέσμιων ιόντων τριϊωδίου στις ενώσεις προσθήκης D⁺- I₃⁻.

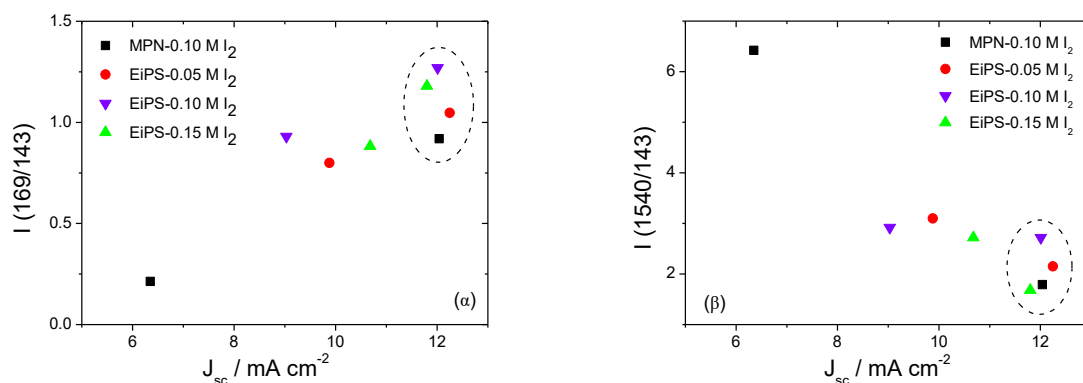
Αντίστοιχα φάσματα Raman ελήφθησαν και από τη μεριά του φωτοηλεκτροδίου για κυψελίδες με MPN και EiPS - 0.05 και 0.15 M I₂ ηλεκτρολύτες (σχήμα 7.16).



Σχήμα 7.16: Φάσματα Micro-Raman των κυψελίδων με διαλύτη MPN και EiPS - 0.05 και 0.15 M I₂ που ελήφθησαν από τη μεριά του φωτοηλεκτροδίου στις 0 και στις 3000 ώρες καταπόνησης. Τα φάσματα διορθώθηκαν ως προς το υπόβαθρο φωτοφωταύγειας.

Μετά από τις 3000 ώρες θέρμανσης των κυψελίδων, δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες μεταβολές ούτε στη συχνότητες ούτε στο πλάτος των δονήσεων της χρωστικής. Στη περίπτωση των κυψελίδων με MPN παρουσιάζεται μεγάλη μείωση στην ένταση της σκέδασης που

οφείλεται στην αποδόμησή της χρωστικής και δικαιολογεί τις μειωμένες φωτοβολταϊκές αποδόσεις. Επιπλέον παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στις σχετικές εντάσεις των δονήσεων στα φάσματα πριν και μετά τη καταπόνηση των κυψελίδων. Οι διαφορές αυτές αναλύθηκαν κανονικοποιώντας ως προς μια αναφορά, τη σταθερή ένταση της κορυφής της τιτανίας στα 143 cm^{-1} . Στα σχήματα 7.17(α) δίνεται ο λόγος των εντάσεων των κορυφών I_{169}/I_{143} συναρτήσει του ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}) όλων των τύπων κυψελίδων πριν και μετά τη γήρανσή τους. Ο λόγος παρουσιάζει σχεδόν γραμμική εξάρτηση, συμπεριφορά που συνάδει με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας [314]. Από την άλλη, αθροίζοντας τις εντάσεις των δονήσεων στα 169 και 110 cm^{-1} προκύπτει μια σχεδόν σταθερή ένταση για όλους τους τύπους των κυψελίδων, ανεξαρτήτως των συνθηκών καταπόνησης. Αυτό πιθανόν υπονοεί ότι τα ιόντα τριϊωδίου που ήταν δεμένα με τα μόρια της χρωστικής, ελευθερώθηκαν, μετά τη θέρμανσή τους, στον ηλεκτρολύτη. Ταυτόχρονα, η σχετική ένταση των δονήσεων της χρωστικής αυξάνεται σημαντικά με τη γήρανση, ακολουθώντας αντίστροφη πορεία (σχήμα 7.17(β)). Ο λόγος των εντάσεων I_{1540}/I_{143} , όπου η δόνηση στα 1540 cm^{-1} αποδίδεται στο δακτύλιο της διπυριδίνης της Z907, δίνεται συναρτήσει του ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}) για όλους τους τύπους κυψελίδων πριν και μετά τη γήρανσή τους.



Σχήμα 7.17: (α) Σχετική ένταση της κορυφής στα 169 cm^{-1} και β) της ισχυρότερης δόνησης της χρωστικής στα 1540 cm^{-1} , με αναφορά την κορυφή της τιτανίας στα 143 cm^{-1} , συναρτήσει του ρεύματος βραχυκύκλωσης πριν (σημεία εντός κύκλων) και μετά από 3000 ώρες θέρμανσης των κελιών.

Από τα παραπάνω καταλήγουμε πως παράλληλα με την αποσύνδεση των δεσμευμένου τριϊωδίου από την ευαισθητοποιημένη τιτανία, που προκαλεί μείωση της έντασης της δόνησης στα 169 cm^{-1} , η δόνηση των διπυριδίνων της χρωστικής αυξάνεται σημαντικά. Το φαινόμενο χρήζει περαιτέρω μελέτης. Μια πρώτη υπόθεση είναι ότι η αύξηση της σχετικής έντασης των δονήσεων της χρωστικής οφείλεται στην αλλαγή της χημικής χωρητικότητας του

φωτοηλεκτροδίου, που ρυθμίζει τον αριθμό των φορέων που δεσμεύονται στο φωτοηλεκτρόδιο, και έμμεσα καθορίζει και το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας και επομένως τον όγκο σκέδασης.

7.7 Συμπεράσματα

Ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες αξιολογήθηκαν λεπτομερώς ως προς τη σταθερότητά τους, έπειτα από εκτεταμένη θερμική καταπόνηση στους 85°C στο σκοτάδι για 3000 ώρες. Ο κοινός οργανικός διαλύτης MPN χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά συγκριτικά με τον EIPs, που παρουσιάζει υψηλό σημείο ζέσεως. Τρεις νέοι ηλεκτρολύτες με βάση τον EIPs περιέχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις ιωδίου (0.05, 0.10 και 0.15 M) και ενσωματώνονται σε ηλιακές κυψελίδες. Συνδυασμός από τεχνικές που περιλαμβάνουν τη βολταμετρία γραμμικής σάρωσης με φασματοσκοπίες υπεριώδους – ορατού, εμπέδησης και Raman εφαρμόστηκαν σε όλους τους τύπους κυψελίδων με σκοπό τη μελέτη όλων των επιμέρους συστατικών τους και των αλλαγών που τους επιφέρει η θερμική γήρανση.

Σύμφωνα με την ανάλυση, παρά την καλή συμπεριφορά των EIPs κυψελίδων, υπάρχουν ακόμη πολλά ζητήματα προς επίλυση. Ο επίμονος αποχρωματισμός του ηλεκτρολύτη επιφέρει μείωση των ρευμάτων βραχυκύκλωσης. Παράλληλα εκλύονται ενώσεις στον ηλεκτρολύτη που φθορίζουν, οι οποίες προκαλούν τροποποίηση της ευαισθητοποιημένης τιτανίας με αποτέλεσμα τη μείωση των τάσεων ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}). Αυτές οι αλλαγές επιφέρουν μεταβολή στη χημική χωρητικότητα του φωτοηλεκτροδίου που μελετάται στα φάσματα EIS. Σχετικές φασματοσκοπικές μεταβολές στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτη μελετήθηκαν και μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Η πιο ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι η αντίθετη εξάρτηση των εντάσεων της δόνησης στα 169 cm^{-1} (αλληλεπίδραση τριϊωδίου με τη χρωστική) και των δονήσεων της χρωστικής (π.χ. 1540 cm^{-1}) από τη διάρκεια της θερμικής καταπόνησης και η σχεδόν γραμμική τους εξάρτηση με το ρεύμα βραχυκύκλωσης, που και αυτά συνάδουν με τις αλλαγές στη χημική χωρητικότητα του φωτοηλεκτροδίου.

Το σημαντικότερο όμως είναι πως τα νέα συστήματα επέδειξαν σημαντική βελτίωση στη σταθερότητά τους. Οι κυψελίδες EIPs- 0.05 M I_2 διατήρησαν το 75% της αρχικής φωτοβολταϊκής τους απόδοσης μετά από 3000 ώρες στους 85°C. Επομένως, οι μη πτητικοί διαλύτες υπερτερούν ως προς τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα των DSSCs, ανοίγοντας το

δρόμο για τη λεπτομερή μελέτη τους στο μέλλον προς την ανάπτυξη νέων σταθερών οξειδοαναγωγικών ηλεκτρολυτών.

ΑΝΤΙΘΕΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΚΟΛΛΟΕΙΔΟΥΣ ΓΡΑΦΙΤΗ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ

Στο παρόν κεφάλαιο, υδατικά διαλύματα κολλοειδούς γραφίτη (Colloidal Graphite, CG) εναποτίθενται σε αγώγιμα γυάλινα υποστρώματα, που ενσωματώνονται ως αντίθετα ηλεκτρόδια σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες, για μείωση του σημαντικού κόστους των σχετικών διατάξεων που χρησιμοποιούν λευκόχρυσο (Pt). Επίσης, στον ηλεκτρολύτη εμπεριέχεται το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του κοβαλτίου ($\text{Co}^{2+/3+}$), που αποτελεί εναλλακτική λύση έναντι του κλασικού ζεύγους ιωδίου/ τριϊωδίου [52], [328], [292]. Το $\text{Co}^{2+/3+}$ απορροφά λιγότερο στην περιοχή του ορατού [291], δεν είναι διαβρωτικό ως προς τα μεταλλικά ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται ως κάθοδοι [329] και παρουσιάζει θετικότερο δυναμικό (0.56 V vs SHE) οδηγώντας σε αυξημένες τιμές τάσης ανοικτού κυκλώματος (άνω των 0.9 V) χωρίς μείωση των ρευμάτων βραχυκύκλωσης [143], [330], [331]. Μέχρι σήμερα, η υψηλότερη φωτοβολταϊκή απόδοση ηλιακής κυψελίδας, υπό συνθήκες 1 ήλιου, σε σύστημα με οξειδοαναγωγικό ζεύγος κοβαλτίου και ευαισθητοποιητή την πορφυρίνη με την εμπορική ονομασία ‘SM315’ φτάνει το 13% [330], [144].

Παρά τις εξαιρετικές αποδόσεις που παρουσιάζουν τα παραπάνω συστήματα, οι ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες με βάση το κοβάλτιο παρουσιάζουν αργή μεταφορά μάζας στον ηλεκτρολύτη και γρήγορη επανασύνδεση των φωτοδιεγερόμενων ηλεκτρονίων με το κατιόν Co^{3+} του ηλεκτρολύτη. Για την εξάλειψη των παραπάνω, έχουν μελετηθεί και νέοι διαλύτες υψηλής πτητικότητας [332] όπως και νέες οργανικές χρωστικές που αποτελούνται κυρίως από πλευρικές ομάδες τριφαινυλαμίνης [271]. Η χρήση των νέων οξειδοαναγωγικών ζευγών οδήγησε και στην ανάπτυξη νέων καταλυτικών υλικών για χρήση ως αντίθετα ηλεκτρόδια. Υλικά χαμηλού κόστους, φιλικά προς το περιβάλλον και υψηλής καταλυτικής δράσης, όπως πολυμερή [333], αιθάλη (carbon black) [334], νανοσωλήνες άνθρακα [335], γραφένιο και ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου [336], κολλοειδής γραφίτης [337] ή και μίγματα των παραπάνω [338], [339] έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικές προτάσεις έναντι της πλατίνας.

Ο κολλοειδής γραφίτης χρησιμοποιείται ευρέως σε ηλεκτρονικές εφαρμογές [338], [340], [341], [342]. Σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες έχει ενσωματωθεί από την ομάδα του Veerapan [343] όπου όμως εξετάστηκε σύστημα κολλοειδούς γραφίτη σε συνδυασμό με το ζεύγος ιώδιο/τριϊώδιο και τη χρωστική ρουθηνίου N719. Η μελέτη τους κατέληξε στην επιτυχή ενσωμάτωση του γραφίτη, με τις κυψελίδες να προσεγγίζουν το 92% της φωτοβολταϊκής απόδοσης των κυψελίδων αναφοράς (με αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας).

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, αντίθετα ηλεκτρόδια κολλοειδούς γραφίτη παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν μορφολογικά και δομικά μέσω XRD, SEM και Raman φασματοσκοπία. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόδια ενσωματώθηκαν σε συμμετρικές κυψελίδες καθώς και σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες υγρής κατάστασης με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{Co}^{2+/3+}$ και την οργανική χρωστική D35, η οποία αναγεννάται με εξαιρετικό ρυθμό από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος [332], [271]. Αρχικά μελετήθηκε η καταλυτική δράση των ηλεκτροδίων ως προς το οξειδοαναγωγικό ζεύγος, χρησιμοποιώντας τεχνικές βολταμετρίας και ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Στη συνέχεια αξιολογήθηκαν οι κυψελίδες ως προς τη φωτοβολταϊκή τους απόδοση.

8.1 Κατασκευή των ηλεκτροδίων κολλοειδούς γραφίτη

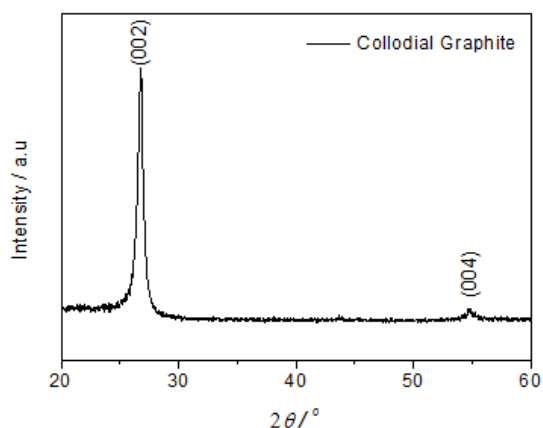
Πρότυπο διάλυμα εμπορικά διαθέσιμου κολλοειδούς γραφίτη (Agar Scientific) συγκεντρώσεως 18% (w/v) αραιώθηκε για την παρασκευή τριών ομοιογενών διαλυμάτων συγκεντρώσεως 2, 4 και 8% (w/v) αντίστοιχα. Η αραιώση του πρότυπου διαλύματος έγινε με υπερκάθαρο νερό και σε κάθε διάλυμα προστέθηκε ποσότητα αιθυλοκυτταρίνης (ethyl cellulose) σε αναλογία 2:1. Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για περίπου 2 ώρες. Τα εναιωρήματα που προέκυψαν εναποτέθηκαν σε καθαρά γυάλινα αγωγίμα υποστρώματα με τη μέθοδο της περιστροφής (spin-coating) με ταχύτητα 2000 rpm για 90 sec. Για κάθε συγκέντρωση προετοιμάστηκαν τρία διαφορετικά ηλεκτρόδια, τα οποία διέφεραν ως προς τον αριθμό των επιστρώσεων: 1, 4 και 7, αντίστοιχα. Στο τέλος τα ηλεκτρόδια θερμάνθηκαν στους 300°C για 30 λεπτά (με ρυθμό 5°C/ λεπτό). Για ευκολία, θα χρησιμοποιηθούν οι κάτωθι κωδικοί ονομασίας των ηλεκτροδίων: $\text{GG}_{n_1-n_2}$, όπου το n_1 αντιστοιχεί στη συγκέντρωση του κάθε διαλύματος (% w/v) και το n_2 στον αριθμό των επιστρώσεων. Για παράδειγμα, GG_{4-7} ονομάζεται το ηλεκτρόδιο που παρασκευάστηκε με διάλυμα CG 4% (w/v) έχοντας 7 επιστρώσεις του ίδιου διαλύματος.

Η δομή της φωτοανόδου των κυψελίδων παρουσιάζεται αναλυτικά στην ενότητα 4.1.3.3. Στη μελέτη χρησιμοποιήθηκε ο ηλεκτρολύτης H-Co1 (4.3 ενότητα). Τα παραπάνω ενσωματώθηκαν σε μη σφραγισμένα συμμετρικά κελιά και σε DSSCs.

8.2 Χαρακτηρισμός του αντίθετου ηλεκτροδίου

8.2.1 Οπτικές και δομικές ιδιότητες

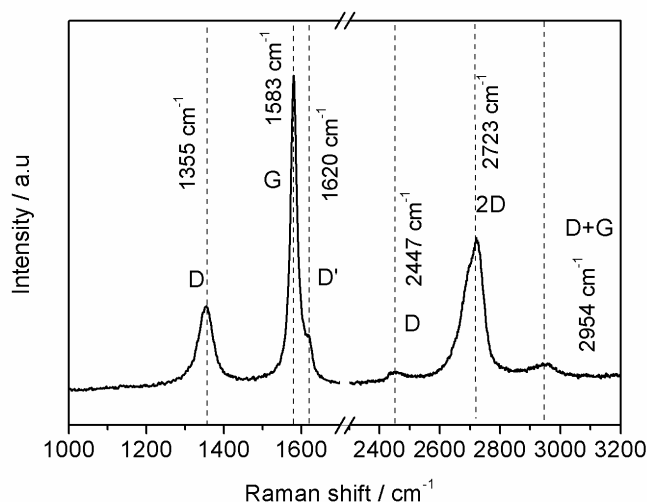
Το περιθλασίγραμμα ακτινών-X για σκόνη κολλοειδούς γραφίτη δίνεται στο Σχήμα 8.1 και παρουσιάζει τη χαρακτηριστική (002) κορυφή περίθλασης σε $2\theta \sim 26.8^\circ$, η οποία αντιστοιχεί σε μια απόσταση πλεγμάτων επιπέδων (d) της τάξης των 3.32 \AA , σύμφωνα με την εξίσωση Bragg: $d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$, (8.1), όπου λ είναι το μήκος κύματος των ακτινών X (1.54 \AA) και θ η γωνία σκέδασης (ακτίνα).



Σχήμα 8.1: Διάγραμμα περίθλασης ακτινών-X σε σκόνη κολλοειδούς γραφίτη.

Τα παραπάνω συμφωνούν με τη βιβλιογραφία, όπου είναι γνωστό ότι τα γραφιτικά στρώματα είναι διατεταγμένα σε εξαγωνική κρυσταλλική δομή, που αντιστοιχεί σε $(\frac{P6_3}{mmc} = D4_{6H})$. Η ενδοατομική απόσταση των ατόμων του άνθρακα στο κρυσταλλικό πλέγμα υπολογίστηκε ίση με 0.142 nm και η απόσταση μεταξύ των επιπέδων ίση με 0.335 nm . Το μέγεθος του κρυσταλλίτη κατά μήκος του c- άξονα, L_c , υπολογίστηκε ίσο με 16.3 nm , σύμφωνα με την εξίσωση Scherrer: $L_c = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}$ (8.2), όπου k είναι το αδιάστατο μέγεθος που ισούται με 0.94 (Scherrer σταθερά) για τη χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης $2\theta \sim 26.8^\circ$ [344] και B είναι το πλάτος της κορυφής στο μέσο της μέγιστης έντασης (FWHM, σε ακτίνα).

Οι δομικές ιδιότητες του κολλοειδούς γραφίτη (σε σκόνη) μελετήθηκαν και με micro-Raman φασματοσκοπία. Στο σχήμα 8.2 παρουσιάζεται η πρώτη και η δεύτερη τάξη σκέδασης Raman του υλικού. Δυο κορυφές εμφανίζονται στις χαμηλές συχνότητες στα 1355 (D) και 1583 cm^{-1} (G) με επιπλέον την κορυφή στα 1620 cm^{-1} (D'). Οι τρεις δεύτερης τάξης σκέδασης κορυφές παρουσιάζονται στα 2447, 2723 και 2954 cm^{-1} , που ονομάζονται G*, 2D και D+G ζώνες αντίστοιχα [345].

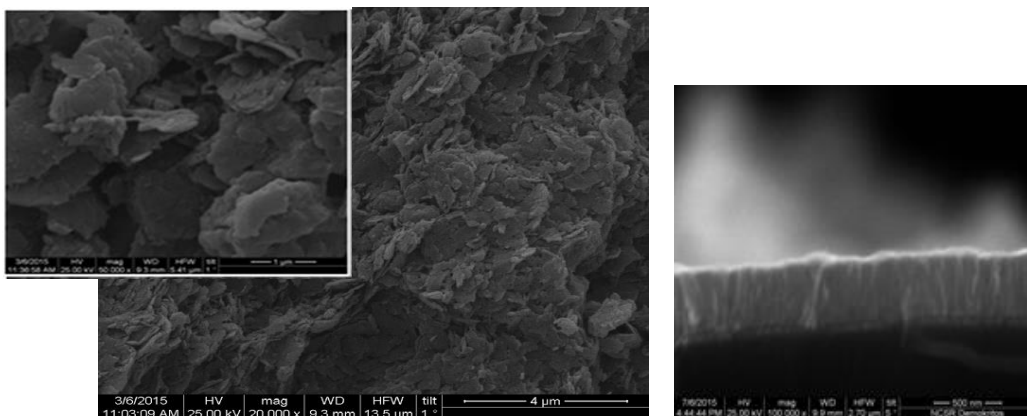


Σχήμα 8.2: Φάσμα Raman των πρώτης και δεύτερης τάξης σκέδασης δονήσεων της σκόνης κολλοειδούς γραφίτη.

Από τις δονήσεις D και G υπολογίζεται ο λόγος I_D / I_G , χαρακτηριστική παράμετρος της ύπαρξης ατελειών στο γραφιτικό υλικό. Πιο συγκεκριμένα, η G κορυφή στα 1583 cm^{-1} προέρχεται από τις εντός του επιπέδου ταλαντώσεις των συμμετρικών sp^2 δεσμών C-C σε κρυστάλλους γραφίτη και σχετίζεται με φωνόνιο συμμετρίας E_{2g} , ενώ η D κορυφή (1355 cm^{-1}) σχετίζεται με φωνόνιο A_{1g} συμμετρίας που ενεργοποιείται από την παρουσία ατελειών. Όταν το υλικό παρουσιάζει ατέλειες (πχ. λόγω μη καθαρότητας υλικού) η συμμετρία χάνεται και ανενεργά φωνόνια του εξαγωνικού πλέγματος δίνουν τη δόνηση D. Στην περίπτωση του κολλοειδούς γραφίτη, ο λόγος I_D / I_G ισούται με 1.47. Στις χαμηλές συχνότητες παρατηρείται και η χαρακτηριστική δόνηση και για άλλα γραφιτικά υλικά, όπως το γραφένιο, το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου, οι νανοσωλήνες άνθρακα και σε ίνες άνθρακα, η δόνηση D' [345], [346], [347], [348], [349]. Επιπλέον, η D' συνδέεται με την πυκνότητα των ενεργών καταστάσεων του γραφιτικού υλικού [350].

8.2.2 Μορφολογία Υμενίων Κολλοειδούς Γραφίτη

Η μορφολογία των υμενίων κολλοειδούς γραφίτη μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Οι εικόνες των υμενίων, που παρουσιάζονται στο σχήμα 8.3 (αριστερά) σε μεγέθυνση $\times 20.000$ και $\times 50.000$ (ένθετη εικόνα), δείχνουν μια επιφάνεια πλούσια σε γραφιτικά επίπεδα (edge planes), συνεπώς μια επιφάνεια με πολλά ενεργά (καταλυτικά) σημεία [351].



Σχήμα 8.3: (αριστερά) Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) υμενίων κολλοειδούς γραφίτη σε μεγέθυνση $\times 20.000$ και $\times 50.000$ (ένθετο) και (δεξιά) εικόνα κάθετης τομής SEM για το υμένιο CG4-7.

Στον Πίνακα 8.1 δίνονται τα πάχη των υμενίων στο τέλος της παρασκευής τους, τα οποία παρουσιάζουν μη γραμμική αύξηση με τον αριθμό των επιστρώσεων. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στον τρόπο παρασκευής των υμενίων καθώς με τη μέθοδο περιστροφικής εναπόθεσης ‘χάνεται’ μερικώς ποσότητα υλικού.

Πίνακας 8.1: Πάχος των υμενίων κολλοειδούς γραφίτη που κατασκευάστηκαν, όπως μετρήθηκαν από τις εικόνες κάθετης τομής SEM.

ΥΜΕΝΙΟ	CG2-1	CG2-4	CG2-7	CG4-1	CG4-4	CG4-7	CG8-1	CG8-4	CG8-7
Πάχος (nm)	344	401	410	357	415	450	400	430	512

Από το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM), υπολογίστηκε για το υμένιο CG4-7 η επιφανειακή τραχύτητα R_{rms} ίση με 23 nm και η μέση τραχύτητα R_a στα 18 nm. Οι παραπάνω τιμές δείχνουν πως τα παρασκευασθέντα υμένια είναι αρκετά λεία.

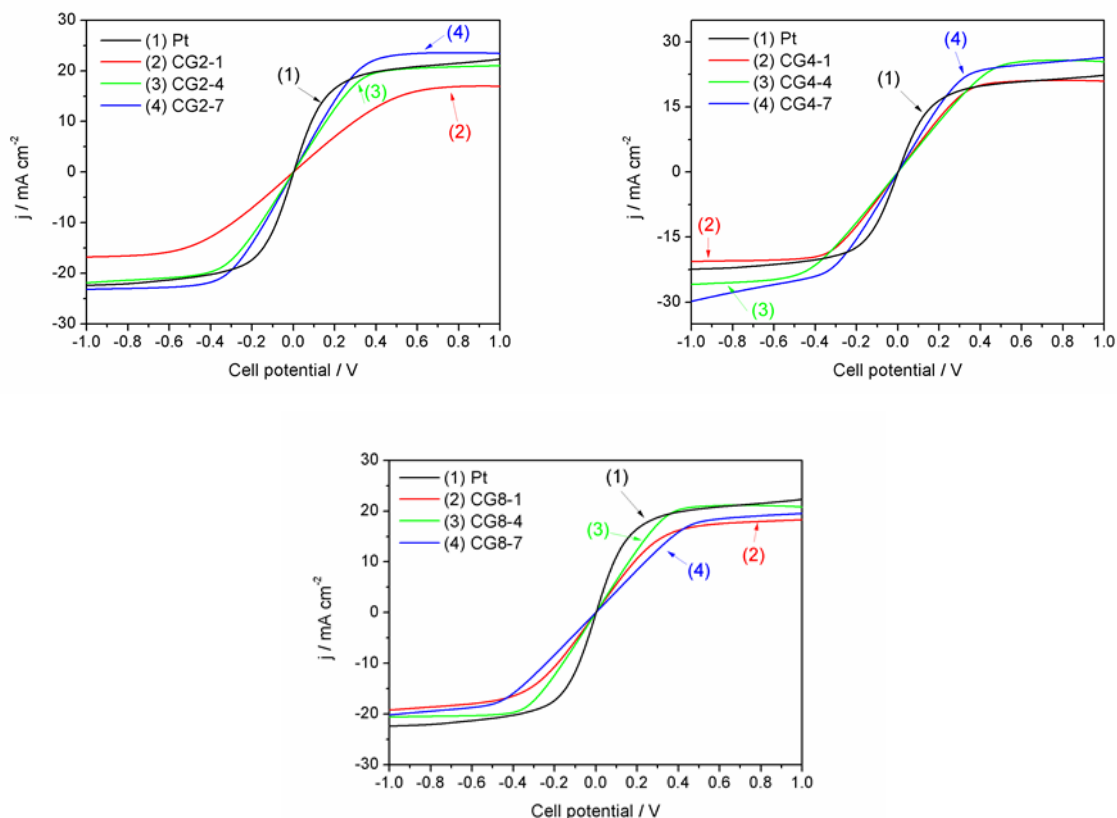
8.3 Μελέτη της καταλυτικής δράσης των CG ηλεκτροδίων μέσω συμμετρικών κυψελίδων

8.3.1 Διαγράμματα Tafel

Μετά το χαρακτηρισμό της μορφολογίας, των δομικών και δονητικών ιδιοτήτων του κολλοειδούς γραφίτη, τα νέα ηλεκτρόδια ενσωματώθηκαν σε συμμετρικά κελιά με δομή: FTO/CG_{n1-n2}//Ηλεκτρολύτης// CG_{n1-n2}/FTO. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε περιέχει το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Co^{2+/3+} και είναι ο ίδιος με αυτόν που χρησιμοποιήθηκε στις ολοκληρωμένες ηλιακές κυψελίδες. Η ενεργός περιοχή των ηλεκτροδίων καθορίστηκε σε 0.25 cm².

Τα γραμμικά βολταμογραφήματα (σχήμα 8.4) κατεγράφησαν για όλα τα συμμετρικά κελιά αποτελούμενα από CG_{n1-n2} ηλεκτρόδια και μετατράπηκαν στα αντίστοιχα Tafel διαγράμματα για τον χαρακτηρισμό της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας και τη μελέτη μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια αντίθετο ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης. Τα Tafel διαγράμματα αναπαριστούν τη λογαριθμική πυκνότητα ρεύματος (j) συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης (V).

Από το σχήμα 8.4, οι τιμές του ρεύματος κορεσμού (J_{lim}), που καθορίζονται από τη μεταφορά μάζας στον ηλεκτρολύτη, υπολογίζονται από την τομή του καθοδικού ρεύματος με τον άξονα των y και κυμαίνονται από 15 - 25 mA cm⁻².



Σχήμα 8.4: Γραμμικά βολταμογραφήματα των συμμετρικών κελιών με CG_{n1-n2} και Pt ηλεκτρόδια με ταχύτητα σάρωσης 10 mV s⁻¹.

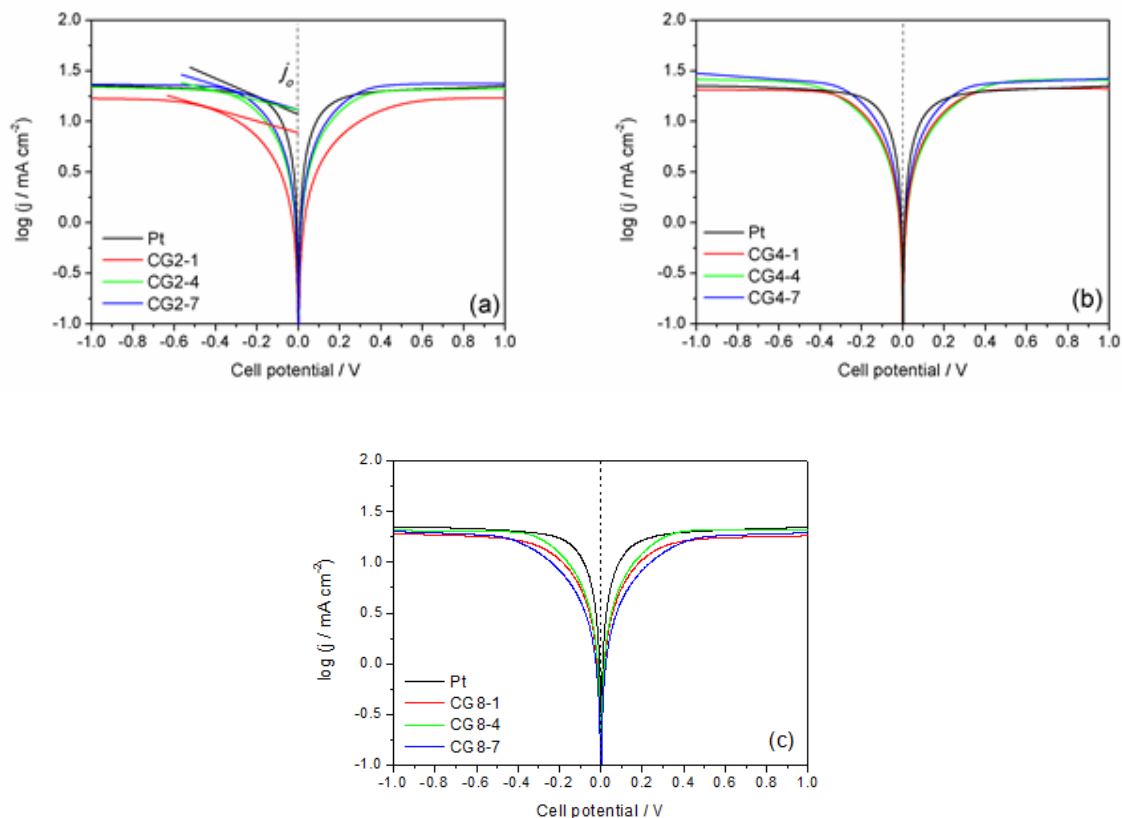
Οι συντελεστές διάχυσης του ρεύματος κορεσμού των ιόντων Co³⁺ στον ηλεκτρολύτη υπολογίζονται από την εξίσωση: $D_{app} = \frac{J_{lim} \times \delta}{2nFC}$ (8.3), όπου J_{lim} είναι η πυκνότητα του ρεύματος κορεσμού, δ η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων ($\delta = 50 \mu\text{m}$), n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρεται κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση $\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$, δηλαδή $n=1$, F η σταθερά Faraday και C η συγκέντρωση των ιόντων που βρίσκονται σε έλλειψη και περιορίζουν τη διάχυση (εν προκειμένω των Co³⁺). Η μέση τιμή των συντελεστών διάχυσης υπολογίστηκε σε $7.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, και είναι σε συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας [143], [332], [271], [289], [352].

Τα Tafel διαγράμματα (σχήμα 8.5) χωρίζονται σε τρεις περιοχές – ζώνες. Την περιοχή στα υψηλά δυναμικά (E) αντιστοιχεί στη ζώνη διάχυσης και εξαρτάται από τη μεταφορά των ιόντων ιωδίου και τριϊωδίου στον ηλεκτρολύτη, την περιοχή Tafel σε χαμηλότερα δυναμικά (άνω των 120 mV) και τη ζώνη πόλωσης που αντιστοιχεί στα χαμηλά δυναμικά. Στη ζώνη Tafel, το

δυναμικό E παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση με τον λογάριθμο της πυκνότητας του ρεύματος (lgj) και δίνεται από τη σχέση: $E = \frac{2.3 RT (lgj - lgj_0)}{a n F}$ (εξίσωση 8.4),

όπου R η σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία σε Kelvin, F η σταθερά Faraday, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στην αντίδραση και a ο παράγοντας συμμετρίας. Με βάση την εξίσωση 8.4, η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής στη ζώνη Tafel, προσδιορίζεται από την τομή του καθοδικού μέρους του διαγράμματος (εφαπτόμενη στο σημείο με τη μέγιστη καμπυλότητα) με τη κατακόρυφη γραμμή στα 0 V [353], [354]. Η καμπύλη στα πολύ χαμηλά δυναμικά προκύπτει από την ηλεκτροχημική αντίδραση, όπου το δυναμικό E παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος. Η κλίση της καμπύλης δίνει την αντίσταση μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια αντίθετο ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης. Τα τελευταία αναφέρονται αναλυτικά στην ενότητα 8.3.2.

Επιστρέφοντας στην ανάλυση της Tafel ζώνης, ακολουθεί ο προσδιορισμός της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής, j_0 , μεταξύ των CG ηλεκτροδίων και του οξειδοαναγωγικού ζεύγους, όπως φαίνεται και στο σχήμα 8.5. Αυξημένη j_0 τιμή δηλώνει καλύτερη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα του αντίθετου ηλεκτροδίου ως προς το οξειδοαναγωγικό μέσο. Στην περίπτωση των CG_{n1-n2} ηλεκτροδίων, υψηλές j_0 τιμές (με μικρές αποκλίσεις) ελήφθησαν συνδυάζοντας διαφορετικό αριθμό στρωμάτων των τριών διαφορετικών ως προς τη συγκέντρωση (2, 4 και 8%) CG – διαλυμάτων. Συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόδια, CG2-4, CG2-7 και CG4-7 παρουσίασαν τις καλύτερες τιμές (13.2 mA cm⁻²) από το ηλεκτρόδιο αναφοράς, Pt (12.02 mA cm⁻²), επιβεβαιώνοντας ότι η προσθήκη επιπλέον στρωμάτων στα CG2 και CG4 διαλύματα, δρα θετικά ως προς την καταλυτική ικανότητα. Επιπροσθέτως, στην περίπτωση των CG2-n₂ και CG4-n₂ ηλεκτροδίων, η j_0 επηρεάζεται αμυδρά από τον αριθμό των στρωμάτων, εκτός από το CG2-1 που περιέχει τη λιγότερη μάζα κολλοειδούς γραφίτη και παρουσιάζει μικρή δράση ως προς την αναγωγή των ιόντων Co³⁺. Αντίστοιχα, στην περίπτωση των CG8-n₂ ηλεκτροδίων, οι τιμές j_0 ήταν χαμηλότερες, πιθανότερα λόγω της υψηλής συγκέντρωσης κολλοειδούς γραφίτη.



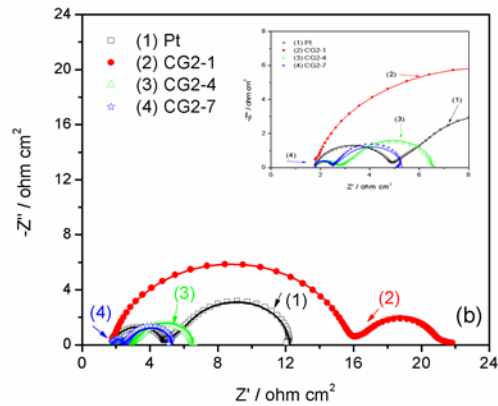
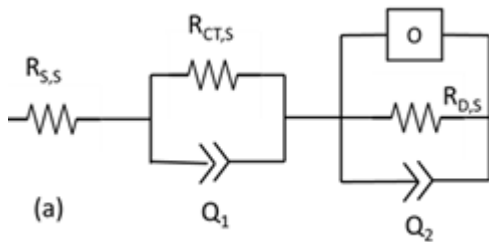
Σχήμα 8.5: Διαγράμματα Tafel των CG_{n1-n2} και Pt συμμετρικών κυψελίδων με ταχύτητα σάρωσης 10 mV s⁻¹.

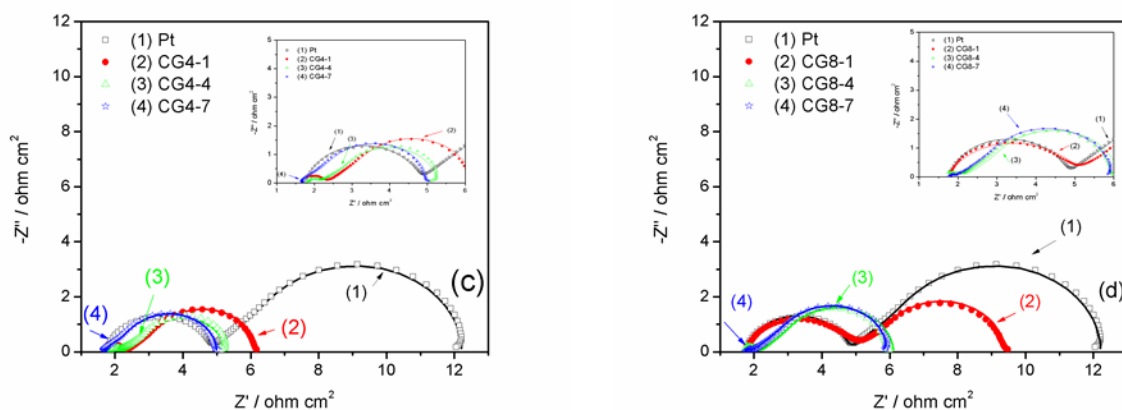
Η συνολική αντίσταση του κελιού (overall cell resistance, R_{CV}) είναι άλλη μια σημαντική παράμετρος που υπολογίζεται από τα Tafel διαγράμματα σε δυναμικά γύρω από τα 0 V, όπου οι τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος είναι χαμηλές [293]. Το συμμετρικό κελί αναφοράς παρουσιάζει τη χαμηλότερη R_{CV} τιμή (10.86 ohm cm²) και ακολουθείται από το CG2-7 (13.55 ohm cm²) και το CG4-7 (12.49 ohm cm²) κελί [336], [352], [355], [356].

8.3.2 Ηλεκτροχημική εμπέδηση σε CG_{n1-n2} συμμετρικές κυψελίδες

Περισσότερες πληροφορίες ως προς την καταλυτική ικανότητα των ηλεκτροδίων δίνονται με την εφαρμογή της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης στα συμμετρικά κελιά. Τα Nyquist διαγράμματα απεικονίζουν δυο συμπιεσμένα ημικύκλια που περιγράφουν τις διεργασίες στις αντίστοιχες διεπιφάνειες. Στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων, η απόκριση του συστήματος αποδίδεται στη μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια αντίθετο ηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης, ενώ στις χαμηλότερες συχνότητες στη διάχυση Nernst των ιόντων στον ηλεκτρολύτη [352], [355]. Για την προσομοίωση του συστήματος χρησιμοποιήθηκε το

ακόλουθο ισοδύναμο κύκλωμα: $R_{s,s}(R_{CT,s} Q_1)(R_{D,s} Q_2O)$ (σχήμα 8.6) [352], [355], [357]. Η αντίσταση $R_{s,s}$ είναι το άθροισμα των ωμικών αντιστάσεων (λόγω ηλεκτροδίων, ηλεκτρολύτη ή/και επαφών) στο κύκλωμα και προσδιορίζεται από την τιμή εκκίνησης του πρώτου ημικυκλίου και φαίνεται πως δεν μεταβάλλεται με τα CG ηλεκτρόδια. Συνεπώς φαίνεται να υπάρχει καλή πρόσδεση μεταξύ του κολλοειδούς γραφίτη και του FTO υποστρώματος. Οι παράμετροι $R_{CT,s}$ και Q_1 είναι, αντίστοιχα, η αντίσταση μεταφοράς φορτίου και η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια αντίθετο ηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης. Έπειτα, σε σειρά, έχουμε τα ακόλουθα στοιχεία, τοποθετημένα παράλληλα για την ακριβέστερη προσομοίωση του συστήματος που δηλώνουν την εμπέδηση διάχυσης των ιόντων Co^{3+} στον ηλεκτρολύτη. Τα $R_{D,s}$, Q_2 και O στοιχεία προσδιορίζουν αντίστοιχα την αντίσταση, τη χωρητικότητα διπλοστοιβάδας $(Y_o j\omega)^{-n}$ ενώ το στοιχείο O καθορίζει την εμπέδηση διάχυσης $tanh(B\sqrt{j\omega})/Y_o\sqrt{j\omega}$, όπου B ο συντελεστής αντίδρασης για τον οποίο ισχύει $B = \frac{\delta}{\sqrt{D_{app}}}$ και Y_o ένα συστατικό του στοιχείου σταθερής φάσης [357]. Η χρήση του O στοιχείου που χρησιμοποιήθηκε, είναι το στοιχείο Warburg πεπερασμένου μήκους διάχυσης, καθώς η διάχυση των σωματιδίων λαμβάνει χώρα σε πεπερασμένο μήκος δ .





Σχήμα 8.6: (a) Ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των συμμετρικών κελιών και τα διαγράμματα Nyquist των Pt και των (b) CG2-n₂, (c) CG4-n₂ και (d) CG8-n₂ αντίθετων ηλεκτροδίων. Οι ένθετες εικόνες εστιάζουν στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων. Οι ενιαίες γραμμές αντιστοιχούν στην προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) με βάση το ισοδύναμο κύκλωμα.

Συγκρίνοντας τα φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης Nyquist (σχήμα 8.6) για τις συμμετρικές κυψελίδες με βάση τα CG_{n1-n2} ηλεκτρόδια και την αντίστοιχη κυψελίδα αναφοράς (με Pt), η τιμή $R_{CT,S}$ των πρώτων μειώνεται με την αύξηση των CG στρωμάτων, φτάνοντας κάτω από τα 0.50 ohm cm². Εξαιρείται η περίπτωση του CG2-1 ηλεκτροδίου (6.98 ohm cm²). Τα παραπάνω είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της γραμμικής βολταμετρίας. Η επιτυχής αναγωγή των Co³⁺ ιόντων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη, εξυπηρετεί στην αναγέννηση της χρωστικής στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης οδηγώντας σε αυξημένα ρεύματα βραχυκύκλωσης. Επιπλέον, οι τιμές των $R_{CT,S}$ των γραφικών ηλεκτροδίων (τυπικά κάτω του 1 ohm cm²) είναι χαμηλότερες των αντίστοιχων τιμών για την κυψελίδα αναφοράς, υποδηλώνοντας αξιοσημείωτη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα απέναντι στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος του κοβαλτίου.

Η αντίσταση μεταφοράς των ηλεκτρονίων, $R_{CT,S}$ στη διεπιφάνεια ηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτη σχετίζεται με το ρεύμα ανταλλαγής j_o μέσω της εξίσωσης:

$$j_o = \frac{RT}{nFR_{CT,S}} \quad (8.5),$$

όπου R η σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία σε μονάδες K, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται (εδώ n = 1) και F η σταθερά Faraday [358]. Υψηλές j_o

τιμές ($> 20 \text{ mA cm}^{-2}$) ελήφθησαν από την ανάλυση λόγω των χαμηλών $R_{CT,S}$, τιμών, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα των Tafel διαγραμμάτων (πίνακας 8.2).

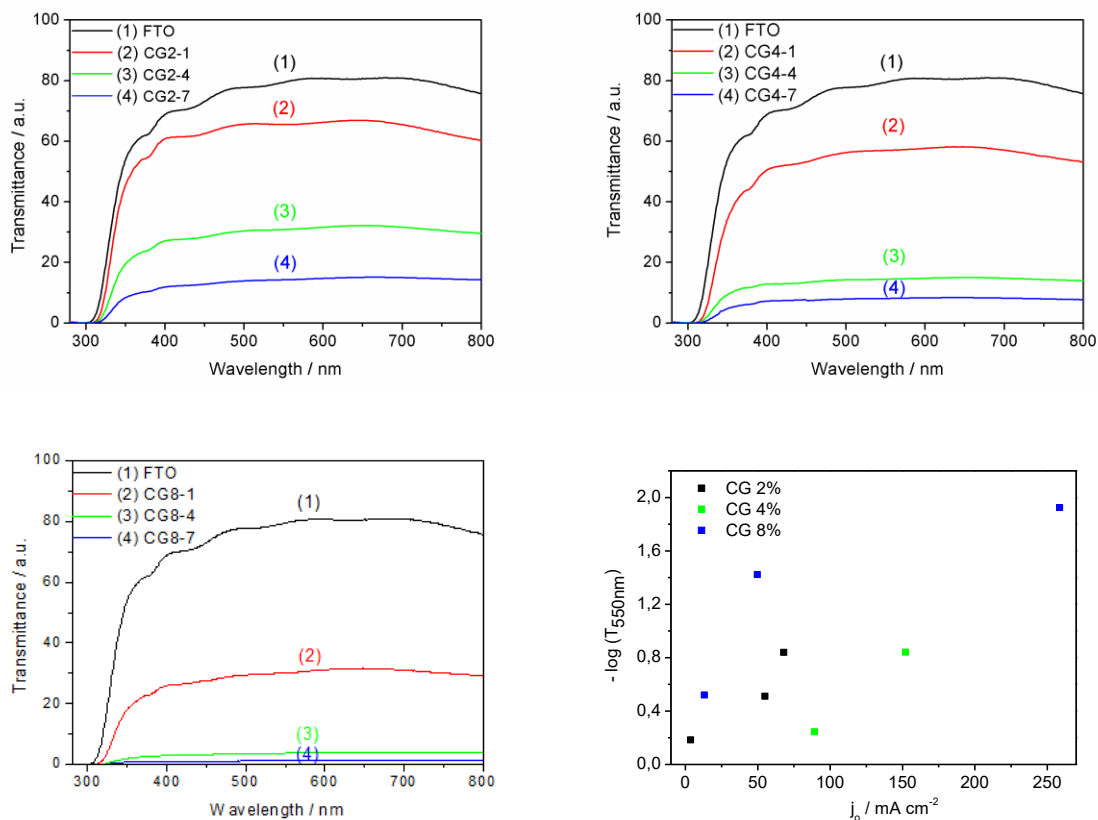
Πίνακας 8.2: Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, j_o και η αντίσταση μεταφοράς των ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια αντίθετο ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης, $R_{CT,S}$, όπως υπολογίστηκαν από τα Tafel διαγράμματα.

CE	CG στρώσεις (n ₂)	j_o (mA cm ⁻²)	$R_{CT,S}$ (ohm cm ²)
Pt	-	14.50	1.77
CG2-n ₂	1	5.89	4.36
	4	14.80	1.74
	7	16.80	1.53
CG4-n ₂	1	16.20	1.59
	4	17.06	1.51
	7	17.20	1.49
CG8-n ₂	1	13.20	1.95
	4	15.80	1.63
	7	11.80	2.18

Επιπρόσθετα, η ανάλυση των φασμάτων εμπέδησης στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων επιβεβαιώνει ότι η διάχυση των ιόντων στον ηλεκτρολύτη είναι αμετάβλητη και ανεξάρτητη του ηλεκτροδίου που χρησιμοποιείται.

8.3.3 Οπτικές ιδιότητες των CG_{n1-n2} ηλεκτροδίων

Φάσματα οπτικής διαπερατότητας των CG_{n1-n2} ηλεκτροδίων ελήφθησαν και συσχετίστηκαν με την ηλεκτροκαταλυτική τους δραστηριότητα. Η διαπερατότητα φαίνεται να εξαρτάται από τη συγκέντρωση του κολλοειδούς γραφίτη στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Στο σχήμα 8.7 δίνεται η οπτική απορρόφηση στα 550 nm ($-\log T_{550}$) του εκάστοτε ηλεκτροδίου σε σχέση με την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (j_o) που υπολογίστηκε από τις μετρήσεις εμπέδησης (EIS).



Σχήμα 8.7: (αριστερά) Οπτικά φάσματα διαπερατότητας των CG_{n1-n2} ηλεκτροδίων και (δεξιά) οπτική απορρόφηση στα 550nm ($-\log T_{550}$) των CG_{n1-n2} ηλεκτροδίων συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής, j_0 (EIS).

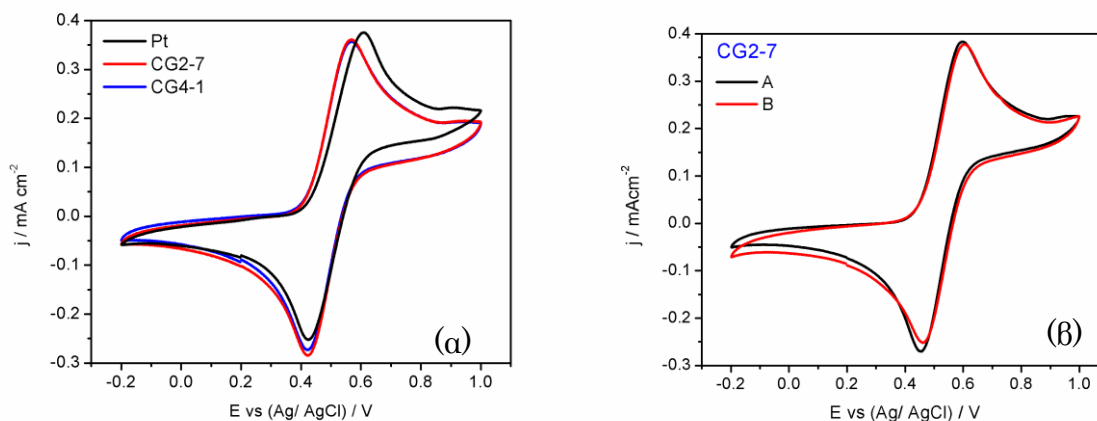
Σύμφωνα με την εξίσωση των Beer–Lambert, η οπτική απορρόφηση στα 550 nm ($-\log T_{550}$) είναι ανάλογη της μάζας του αντίθετου ηλεκτροδίου, ενώ η j_0 τιμή αντικατοπτρίζει την ηλεκτροκαταλυτική ικανότητα των ηλεκτροδίων. Από τα γραφήματα επιβεβαιώνεται πως η αύξηση της μάζας κολλοειδούς γραφίτη, βελτιώνει την καταλυτική ικανότητα του ηλεκτροδίου. Η συσχέτιση οπτικών και ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων για ένα ηλεκτρόδιο παρατηρείται και σε άλλα υλικά άνθρακα [352], [356].

8.4 Ηλεκτροχημικές παράμετροι της καθόδου

Πληροφορίες για την καταλυτική ικανότητα των νέων αντίθετων ηλεκτροδίων κολλοειδούς γραφίτη, δίνονται και από πειράματα κυκλικής βολταμετρίας σε διάταξη τριών ηλεκτροδίων. Επιλεκτικά μελετήθηκαν τα Pt, CG2-7 και CG4-1 αντίθετα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας. Για αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε φύλλο πλατίνας και για ηλεκτρόδιο αναφοράς άργυρος/χλωριούχος άργυρος (Ag/AgCl). Ο ηλεκτρολύτης περιέχει 2

mM $[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)]^{2+}$ και εξαφθοροφωσφορικό τετραβουτυλαμμώνιο (TBA PF_6) συγκέντρωσης 0.1 M σε ακετονιτρίλιο (ACN), ως ηλεκτρολύτης υποστήριξης.

Τα ηλεκτρόδια εργασίας παρέμειναν σταθερά σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. 300 συνεχόμενα κύκλοι ελήφθησαν για το CG2-7 ηλεκτρόδιο για να μελετηθεί η χημική, ηλεκτροχημική και μηχανική του σταθερότητα πάνω στο FTO γυαλί.



Σχήμα 8.8: (α) Κυκλικά βολταμογραφήματα (CV) των Pt, CG2-7 και CG4-1 αντίθετων ηλεκτροδίων και (β) 1^{ος} και 300^{ος} CV κύκλος των CG2-7 ηλεκτροδίων με ταχύτητα σάρωσης 50 mV s⁻¹.

Ο πίνακας 8.3 συνοψίζει τις σημαντικότερες παραμέτρους που εξάγονται από τα κυκλικά βολταμογραφήματα, όπως τη διαφορά μεταξύ του ανοδικού $(E_p)_a$ και καθοδικού $(E_p)_c$ δυναμικού κορυφής, $\Delta E_{pp} = |(E_p)_c - (E_p)_a|$ και το δυναμικό ημίσεως – κύματος $E_{1/2}$, όπου $E_{1/2} = \frac{(E_p)_a + (E_p)_c}{2}$. Η ΔE_{pp} είναι αντιστρόφως ανάλογη του ρυθμού της οξειδοαναγωγικής δράσης και ο ρυθμός μεταφοράς των ηλεκτρονίων μπορεί να υπολογιστεί από την παράμετρο ΔE_{pp} μέσω της θεωρίας που προτάθηκε από τον Nicholson το 1965 [359], [163]. Σύμφωνα με τη θεωρία, μικρότερες ΔE_{pp} τιμές οδηγούν σε γρηγορότερες οξειδοαναγωγικές δράσεις, αποδεικνύοντας καλύτερη ηλεκτροκαταλυτική ικανότητα. Σε πλήρως αντιστρεπτές δράσεις με μεταφορά ενός ηλεκτρονίου η τιμή ΔE_{pp} ισούται με 56.5 mV/n, με τις πειραματικές τιμές να είναι συνήθως μεγαλύτερες, 70-80 mV/n. Άλλη κρίσιμη παράμετρος για την ηλεκτροκαταλυτική ικανότητα των ηλεκτροδίων είναι και το καθοδικό ρεύμα κορυφής ($J_{p,c}$) [360].

Πίνακας 8.3: Ηλεκτροχημικές παράμετροι (E_p)_a, (E_p)_c, ΔE_{pp} και E_{1/2}, όπως προσδιορίστηκαν από τα αντίστοιχα κυκλικά βολταμογραφήματα.

Αντίθετο ηλεκτρόδιο	(E _p) _c *	(E _p) _a *	ΔE _{pp} / mV	E _{1/2} *
CG2-7	567	421	146	494
CG4-1	570	424	146	497
Pt (sputtered)	605	424	181	514.5

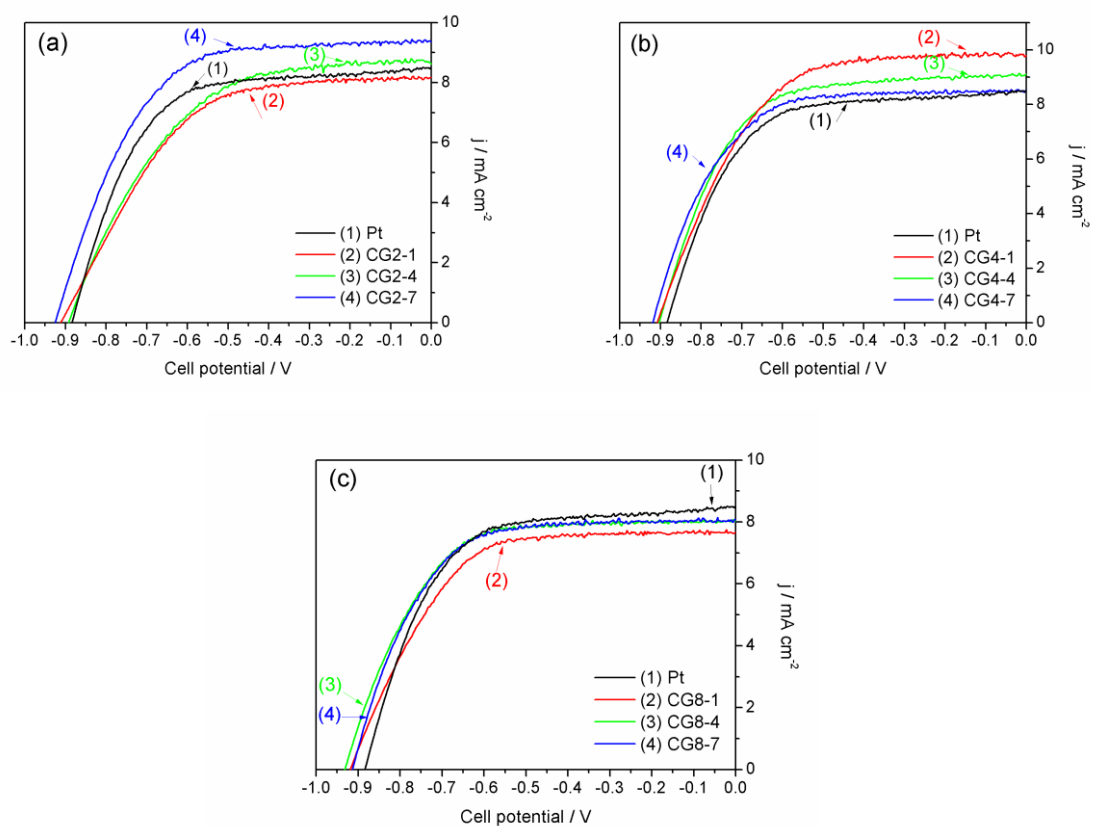
*vs (Ag/AgCl) / mV (ταχύτητα σάρωσης: 50 mVs⁻¹)

Τα κυκλικά βολταμογραφήματα για το οξειδοαναγωγικό ζεύγος κοβαλτίου παρουσιάζουν ημί-αντιστρεπτή συμπεριφορά. Σε όλες τις περιπτώσεις, η πυκνότητα του καθοδικού ρεύματος κορυφής υπολογίστηκε περίπου σε 0.33 mAcm⁻², επιβεβαιώνοντας τη συγκρίσιμη ηλεκτροενεργή επιφάνεια. Επιπλέον, με βάση τα βολταμογραφήματα, φαίνεται πως οι διαφορές στις συνθήκες παρασκευής των γραφιτικών ηλεκτροδίων, δεν επηρεάζουν σημαντικά την αναγωγή των Co(bpy)³⁺ ιόντων. Αντιθέτως, τα CG_{n1-n2} αντίθετα ηλεκτρόδια παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές της παραμέτρου ΔE_{pp} (146 mV) σε σύγκριση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς, την Pt (181 mV), που σημαίνει πως ανταποκρίνονται με μεγαλύτερη ταχύτητα στη μεταφορά των ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια αντίθετο ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης. Αυτή η εξαιρετική επίδοση είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα για τα σύμπλοκα κοβαλτίου, των οποίων οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας είναι σχετικά αργοί [271].

Επιπροσθέτως, η μελέτη ηλεκτροχημικής σταθερότητας του CG2-7 ηλεκτροδίου μετά από 300 κύκλους, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 8.8(β), υπήρξε ενθαρρυντική. Δεν παρατηρήθηκαν ουσιαστικές διαφορές μεταξύ του πρώτου και του 300^{ου} κύκλου, καθώς τα δυναμικά κορυφής (E_p)_a, (E_p)_c και τα ανοδικά και καθοδικά ρεύματα κορυφής παρουσιάζουν μικρές διαφορές στον 300^ο κύκλο του βολταμογραφήματος. Συνεπώς, τα ηλεκτρόδια κολλοειδούς γραφίτη αναδεικνύουν εξαιρετική ηλεκτροχημική σταθερότητα που μπορεί να αποδοθεί στη μοναδική τους γραφιτική δομή και αποτελούν εξαιρετική επιλογή για χρήση ως αντίθετα ηλεκτρόδια σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες.

8.5 Φωτοβολταϊκή απόδοση των CG_{n1-n2} ηλιακών κυψελίδων

Τα νέα ηλεκτρόδια που προετοιμάστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις (2, 4 και 8 % w/v) και στρώματα (1, 4 και 7) κολλοειδούς γραφίτη ενσωματώθηκαν σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες. Οι ηλιακές κυψελίδες μετρήθηκαν σε συνθήκες φωτισμού ενός (1) ήλιου.



Σχήμα 8.9: Χαρακτηριστικά J-V γραφήματα των DSSCs που αποτελούνται από τα CG_{n1-n2} ηλεκτρόδια και το ηλεκτρόδιο αναφοράς, Pt.

Οι ηλεκτρικές παράμετροι: J_{sc} , V_{oc} , FF και η , δίνονται στον πίνακα 8.4, όπως προσδιορίστηκαν από τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά J - V διαγράμματα.

Πίνακας 8.4: Ηλεκτρικές παράμετροι των DSSCs που αποτελούνται από τα CG_{n1-n2} ηλεκτρόδια και το ηλεκτρόδιο αναφοράς, Pt.

Αντίθετο ηλεκτρόδιο	Στρώματα (n2)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
Pt	-	8.51	884	0.62	4.70
CG2-n ₂	1	8.61	893	0.54	4.16
	4	9.26	866	0.54	4.30
	7	9.35	926	0.61	5.29
CG4-n ₂	1	9.80	908	0.59	5.24
	4	9.11	904	0.63	5.16
	7	8.50	919	0.64	4.99
CG8-n ₂	1	7.66	919	0.62	4.33
	4	8.06	932	0.63	4.76
	7	8.09	913	0.64	4.74

Με βάση την αξιολόγηση των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων, είναι φανερό πως τα ηλεκτρόδια κολλοειδούς γραφίτη μπορούν επιτυχώς να ενσωματωθούν σε ηλιακές κυψελίδες αντικαθιστώντας το ευρέως χρησιμοποιούμενο ηλεκτρόδιο πλατίνας. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του κολλοειδούς γραφίτη καθώς και ο αριθμός επιστρώσεων αυτού, είναι βασικές παράμετροι όσον αφορά στην φωτοβολταϊκή απόδοση των κυψελίδων. Οι κυψελίδες με βάση τα CG2-n₂ ηλεκτρόδια παρουσιάζουν βέλτιστες αποδόσεις με την αύξηση των στρωμάτων κολλοειδούς γραφίτη. Από το 4.16%, η απόδοση φτάνει το 5.29% κυρίως λόγω της βελτίωσης του ρεύματος βραχυκύκλωσης, J_{sc} και του παράγοντα πλήρωσης, FF. Τα αποτελέσματα ήταν αναμενόμενα εξαιτίας των μειωμένων $R_{CT,S}$ τιμών όπως υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Η κυψελίδα με βάση το CG2-7 ηλεκτρόδιο παρουσίασε τη βέλτιστη συμπεριφορά (5.29%), ξεπερνώντας τη φωτοβολταϊκή απόδοση της αντίστοιχης κυψελίδας αναφοράς (4.70%) κατά 13%. Η αύξηση οφείλεται στη βελτίωση των ηλεκτρικών παραμέτρων J_{sc} και V_{oc} .

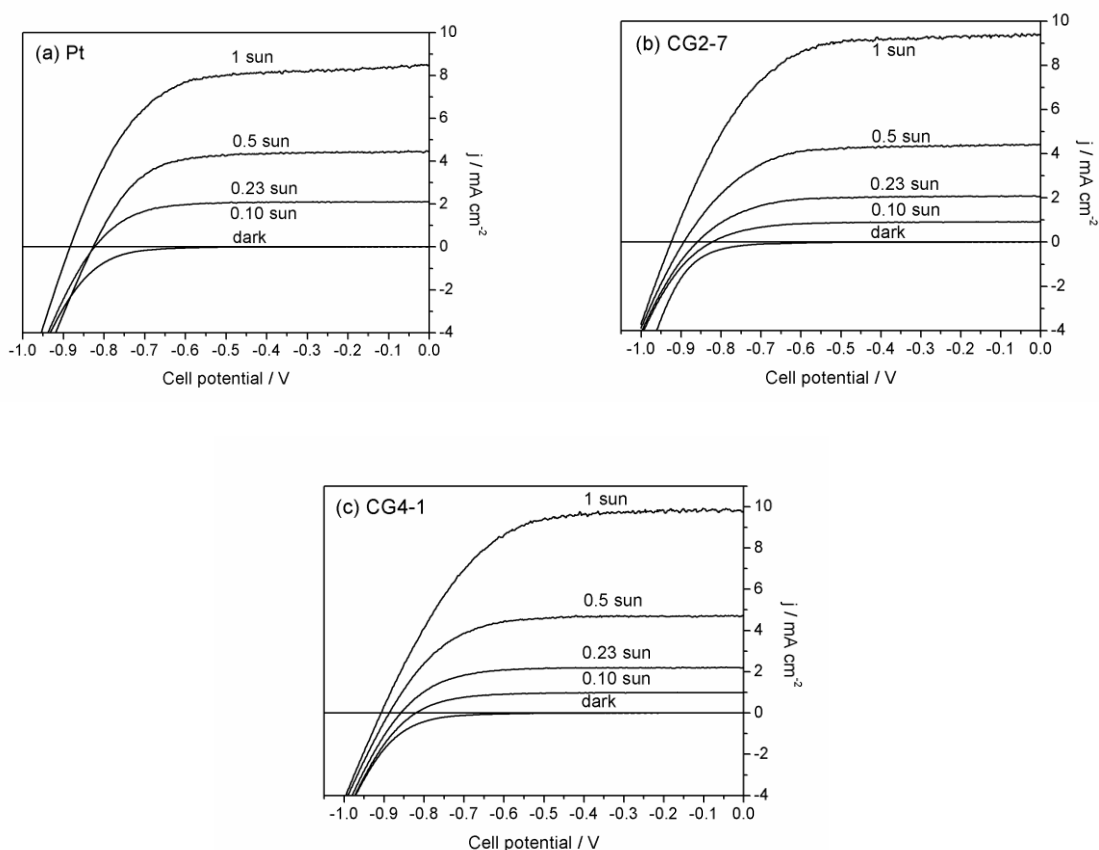
Μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του κολλοειδούς γραφίτη σε 4% w/v, ο αριθμός των επιστρώσεων δεν είναι καθοριστικός καθώς οι διαφορές στην αξιολόγηση των κυψελίδων είναι λιγιστές. Και σε αυτή την περίπτωση όμως, οι αποδόσεις είναι ανώτερες του κελιού αναφοράς. Αξιοσημείωτο είναι ότι η κυψελίδα με βάση το CG4-1 'ανταγωνίζεται' την CG2-7- κυψελίδα, με απόδοση 5.24%. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση περαιτέρω, στο 8% w/v, οι κυψελίδες παρουσιάζουν μείωση των ηλεκτρικών παραμέτρων τους, συνεπώς και της απόδοσής τους. Οι τιμές είναι βέβαια ισότιμες της κυψελίδας αναφοράς, ανεξαρτήτως του αριθμού των επιστρώσεων.

Συμπεραίνει κανείς πως ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο, που αποτελείται από χαμηλής συγκέντρωσης διάλυμα κολλοειδούς γραφίτη, παρουσιάζει εξαιρετική αναλογία κόστους – απόδοσης σε σχέση με ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας. Από την άλλη, τα πιο πυκνά ή/και παχιά ηλεκτρόδια είναι αρκετά αποδοτικά λόγω των αυξημένων FF τιμών που σχετίζονται με χαμηλές αντιστάσεις στη διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη.

Τα βέλτιστα σε φωτοβολταϊκή συμπεριφορά κελιά με βάση τα CG2-7 και CG4-1 ηλεκτρόδια, συγκρίθηκαν με το αντίστοιχο αναφοράς (Pt) και σε συνθήκες σκότους. Οι πυκνότητες των ρευμάτων σκότους υπολογίστηκαν από τα χαρακτηριστικά διαγράμματα που ελήφθησαν και είναι: 0.72, 0.31 και 0.41 στα 0.8 V για κυψελίδες με ηλεκτρόδια τα Pt, CG2-7

και CG4-1, αντίστοιχα. Οι χαμηλές τιμές για τα γραφίτικα ηλεκτρόδια αποδίδονται στη βελτιωμένη δομή των αντίθετων ηλεκτροδίων και το σταθερό τους δέσιμο πάνω στο αγώγιμο υπόστρωμα (FTO), που αποτρέπει την απολέπιση του υλικού [336]. Συνεπώς τα παραπάνω ηλεκτρόδια πλεονεκτούν και για εφαρμογή σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού.

Οι παραπάνω κυψελίδες αξιολογήθηκαν περαιτέρω και σε διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολήσης: 1, 0.5, 0.23 και 0.10 ήλιοι, με σκοπό τη μελέτη μεταφοράς μάζας των οξειδοαναγωγικών μέσων στον ηλεκτρολύτη. Στο σχήμα 8.10 και στον πίνακα 8.5 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά J-V διαγράμματα και οι ηλεκτρικές παράμετροι που προέκυψαν εξ αυτών.

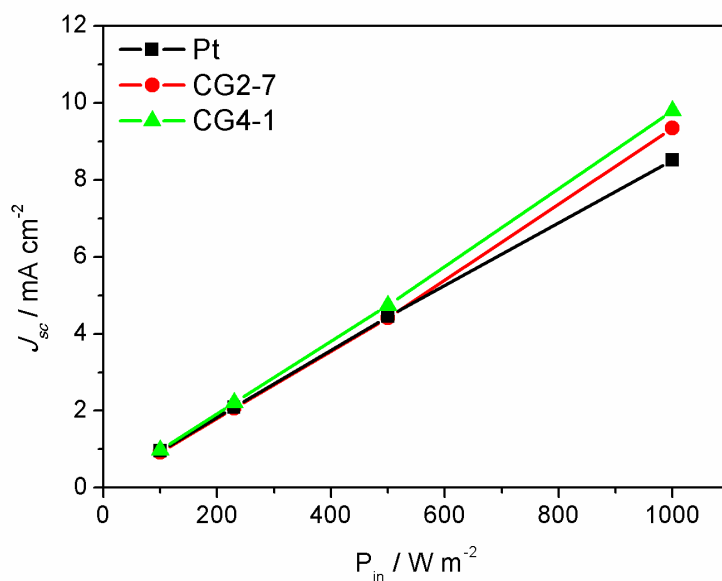


Σχήμα 8.10: Χαρακτηριστικά J-V γραφήματα των DSSCs που αποτελούνται από τα Pt, CG2-7 και CG4-1 ηλεκτρόδια σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1, 0.5, 0.23 και 0.10 ήλιοι.

Πίνακας 8.5: Φωτοβολταϊκές παράμετροι (J_{sc} , V_{oc} , FF και η) των DSSCs με αντίθετα ηλεκτρόδια Pt, CG2-7 και CG4-1 υπό διάφορες συνθήκες ακτινοβολήσης.

Αντίθετο ηλεκτρόδιο	Ένταση ακτινοβολίας (ήλιος)	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
Pt	1	8.51	884	0.62	4.70
	0.5	4.45	828	0.69	5.05
	0.23	2.09	824	0.71	5.33
	0.10	0.95	791	0.71	5.31
CG2-7	1	9.35	926	0.61	5.29
	0.5	4.41	894	0.64	5.08
	0.23	2.07	861	0.67	5.23
	0.10	0.92	824	0.67	5.09
CG4-1	1	9.80	908	0.59	5.24
	0.5	4.74	888	0.65	5.49
	0.23	2.21	859	0.69	5.68
	0.10	0.98	821	0.70	5.60

Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις, σε συνθήκες υψηλής ακτινοβολήσης, οι κυψελίδες με βάση τα γραφικά ηλεκτρόδια, ξεπερνούν σε απόδοση την κυψελίδα αναφοράς λόγω των βελτιωμένων ρευμάτων βραχυκύκλωσης, J_{sc} και τάσεων ανοικτού κυκλώματος, V_{oc} . Ειδικά υπό συνθήκες ακτινοβολήσης 0.23 ήλιοι (230 W/m^2) η κυψελίδα με βάση το CG4-1 ηλεκτρόδιο αγγίζει το 5.68% σε απόδοση, ενώ η αντίστοιχη μέτρηση με ηλεκτρόδιο πλατίνας είναι 5.33%. Οι πυκνότητες των ρευμάτων J_{sc} δίνονται συναρτήσει της προσπίπτουσας πυκνότητας φωτεινής ισχύος (ροής) στο σχήμα 8.11. Στην περίπτωση των ηλεκτροδίων κολλοειδούς γραφίτη, η πυκνότητα του ρεύματος βραχυκύκλωσης παρουσιάζει γραμμικότητα με την ένταση της ακτινοβολίας, ενώ στην περίπτωση της πλατίνας υπάρχει μερική απόκλιση από τη γραμμικότητα σε συνθήκες υψηλής ακτινοβολήσης (> 0.23 ήλιοι).



Σχήμα 8.11: Διαγράμματα της πυκνότητας φωτορεύματος βραχυκύκλωσης, J_{sc} συναρτήσει της προσπίπτουσας πυκνότητας φωτεινής ισχύος (ροής), P_{in} , για τις βέλτιστες σε απόδοση DSSCs, με βάση τα αντίθετα ηλεκτρόδια Pt, CG2-7 και CG4-1.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, οι κυψελίδες με τα CG_{n1-n2} ηλεκτρόδια δεν παρουσιάζουν περιορισμό του ρεύματος από την διάχυση των ιόντων του ηλεκτρολύτη [113].

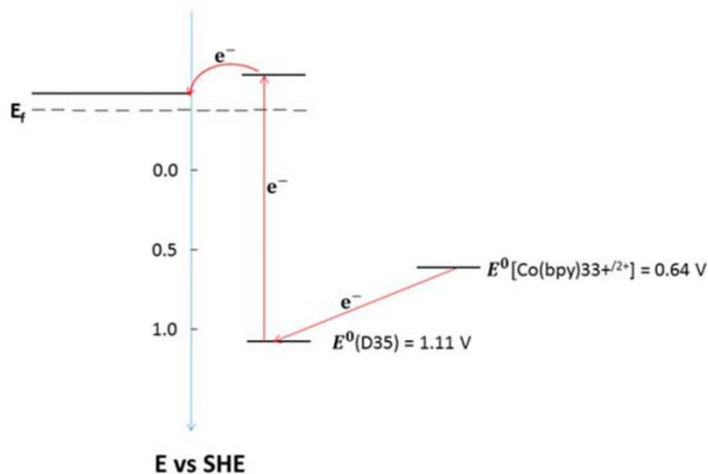
8.6 Ενεργειακό διάγραμμα των DSSCs

Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό της φωτοβολταϊκής απόδοσης των κυψελίδων και την ανάλυση των πειραμάτων της κυκλικής βολταμετρίας, καθορίζεται η ενέργεια Fermi του φωτοηλεκτροδίου ($E_{F,n,OC}$) σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος (oc) και μπορεί να κατασκευαστεί το ενεργειακό διάγραμμα της διεπιφάνειας φωτοηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης (σε συνθήκες 1 ήλιου).

Η ενέργεια Fermi, $E_{F,n,OC}$ δίνεται από τη σχέση: $E_{F,n,OC} = E_{redox} - V_{oc}$, όπου η τιμή E_{redox} υπολογίζεται από την εξίσωση του Nernst [$E_{redox} = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{1F}\right) \ln\left(\frac{a_{red}}{a_{ox}}\right) = E_{1/2} - 0.0257 \ln\left(\frac{0.2}{0.075}\right) = E_{1/2} - 0.0252$].

Στην περίπτωση της CG2-7 κυψελίδας το δυναμικό ημίσεως – κύματος ($E_{1/2}$) προσδιορίστηκε στα 637 mV vs SHE (Standard hydrogen electrode) και το V_{oc} ίσο με 926 mV. Η ενέργεια $E_{F,n,OC}$ υπολογίζεται ίση με -0.314 V vs SHE. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η ενέργεια E_o της προσροφημένης χρωστικής στην τιτανία είναι 1.11 V vs SHE [271], το δυναμικό που

απαιτείται για την αναγέννηση της χρωστικής για το οξειδοαναγωγικό ζεύγος κοβαλτίου (II/III) είναι 470 mV. Στο σχήμα 8.12 παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα της διεπιφάνειας φωτοηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης όπου και επιβεβαιώνεται η σωστή επιλογή χρήσης του $\text{Co}^{2+/3+}$ ζεύγους στον ηλεκτρολύτη για την αναγέννηση της οξειδωμένων μορίων της D35 χρωστικής.



Σχήμα 8.12: Ενεργειακό διάγραμμα της νανοδομημένης τιτανίας ευαισθητοποιημένης με την οργανική χρωστική D35, σε επαφή με το $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη.

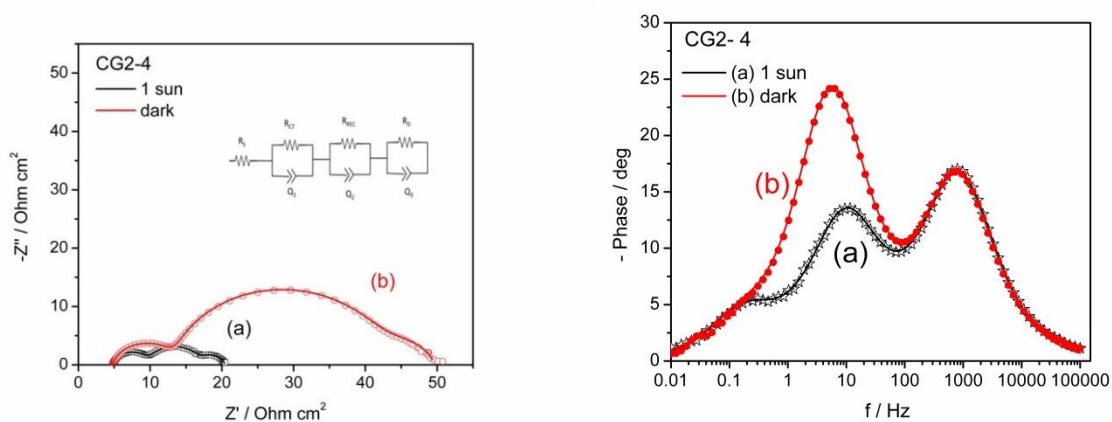
Επιπλέον, πιστοποιείται και ο αποτελεσματικός συνδυασμός του $\text{Co}^{2+/3+}$ ζεύγους με τα CG_{n1-n2} ηλεκτρόδια, με τη μεταφορά των φορτίων στη διεπιφάνεια αντίθετο ηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης να είναι γρήγορη. Συνέπεια αυτού είναι η αποδοτικότερη αναγέννηση της οξειδωμένης μορφής της D35 χρωστικής στην επιφάνεια της τιτανίας.

8.7 Εφαρμογή της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) στις ηλιακές κυψελίδες με κολλοειδή γραφίτη

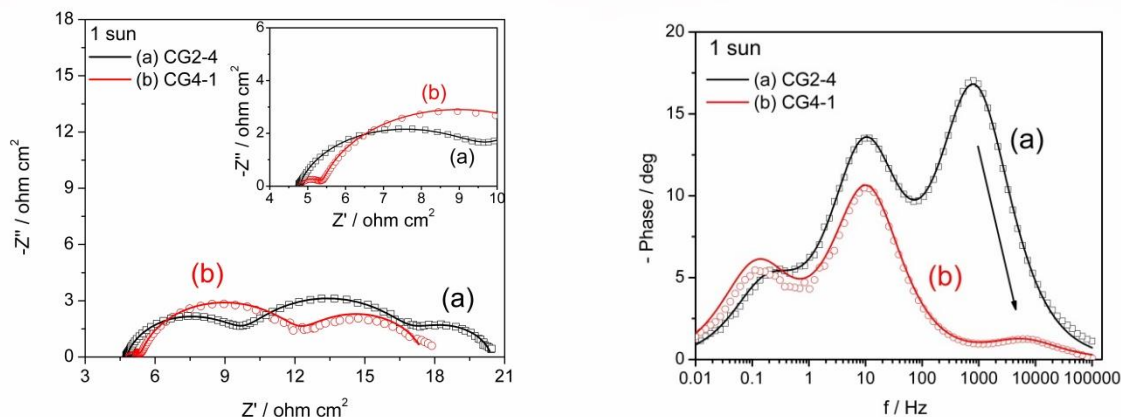
Για την πλήρη κατανόηση της φωτοβολταϊκής συμπεριφοράς των CG_{n1-n2} DSSCs, εφαρμόστηκες η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου (1000 W m^{-2}) αλλά και στο σκοτάδι. Σε κάθε περίπτωση επιβεβαιώνονται οι διαφορετικές διεργασίες που συμβαίνουν μέσα σε μια κυψελίδα. Για την ακρίβεια, στο σκοτάδι και σε συνθήκες ορθής πόλωσης, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο μεσοσκοπικό δίκτυο της τιτανίας και αντιδρούν με τα κατιόντα του ηλεκτρολύτη, εν προκειμένω τα $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$. Υπό ακτινοβολήση, η οξειδωμένη μορφή της χρωστικής αναγεννάται από τα κατιόντα $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$, ενώ ταυτόχρονα το $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ μετατρέπεται σε

$\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Η εμπέδηση λόγω μεταφοράς των ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας της τιτανίας στα $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ ιόντα στον ηλεκτρολύτη, αντιστοιχίζεται στο δεύτερο ημικύκλιο του διαγράμματος. Η τιμή της είναι αρκετά μικρότερη όταν η κυψελίδα ακτινοβολείται, παρά στο σκοτάδι, ακόμη και με την εφαρμογή ίδιας τάσης στο φωτοηλεκτρόδιο.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενός Nyquist διαγράμματος δίνεται στο σχήμα 8.13, όπου τρία ημικύκλια παρατηρούνται σε κάθε περίπτωση. Κατά σειρά αυξανόμενης συχνότητας τα ημικύκλια αντιστοιχούν στη διάχυση Nernst των ιόντων στον ηλεκτρολύτη, στη μεταφορά των ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης και τέλος στη μεταφορά ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια αντίθετο ηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης. Οι ενιαίες γραμμές δείχνουν την προσαρμογή με βάση το ισοδύναμο κύκλωμα (σχήμα 8.13 αριστερά): $R_s(R_{CT}Q_1)(R_{REC}Q_2)(R_DQ_3)$ [361], όπου R_s η εν σειρά αντίσταση, $R_{CT}Q_1$ που αντιστοιχεί στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου και τη χωρητικότητα διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια αντίθετου ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη, $R_{REC}Q_2$ η αντίσταση επανασύνδεσης των φορέων και η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης και τέλος τα στοιχεία R_DQ_3 περιγράφουν καλύτερα τη διάχυση των οξειδοαναγωγικών ιόντων στον ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 8.13: (αριστερά) Nyquist διαγράμματα της CG2-4 – κυψελίδας με εφαρμογή τάσης ίση με το V_{oc} σε συνθήκες 1 ήλιου και στο σκοτάδι. Στο ένθετο δίνεται το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε. (δεξιά) τα αντίστοιχα Bode διαγράμματα. Οι ενιαίες γραμμές αντιστοιχούν στην προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) με βάση το ισοδύναμο κύκλωμα.



Σχήμα 8.14: (αριστερά) Nyquist και (δεξιά) Bode διαγράμματα των CG2-4 και CG4-1 – κυψελίδων με εφαρμογή τάσης ίση με το V_{oc} σε συνθήκες 1 ήλιου. Στο ένθετο αριστερά δίνεται έμφαση στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων. Οι ενιαίες γραμμές αντιστοιχούν στην προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) με βάση το ισοδύναμο κύκλωμα.

Από τα Bode διαγράμματα στο σχήμα 8.13 (δεξιά) φαίνεται πως η χαρακτηριστική συχνότητα αυξάνεται κατά δυο φορές στις δυο συνθήκες ακτινοβολίας ($f_{sun} = 6.31$ και $f_{dark} = 11.55$ Hz), δηλώνοντας αντίστοιχα τη μείωση του χρόνου ζωής των ηλεκτρονίων κατά τον παράγοντα δυο. Η συμπεριφορά αυτή είναι συνήθης σε DSSCs και ερμηνεύεται από τη διαφορετική συγκέντρωση των $Co(bpy)_3^{3+}$ ιόντων. Πράγματι, υπό ακτινοβολία ($R_{CT} = 5.03$ ohm cm^2) τα $Co(bpy)_3^{3+}$ ιόντα σχηματίζονται ‘in situ’ από την αναγέννηση της χρωστικής στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης, ενώ στο σκοτάδι ($R_{CT} = 8.6$ ohm cm^2) τα κατιόντα παράγονται στο αντίθετο ηλεκτρόδιο και διεισδύουν στη μεσοπορώδη τιτανία μέσω του μηχανισμού της διάχυσης [353].

Για τον αντίκτυπο που έχει το αντίθετο ηλεκτρόδιο στη φωτοβολταϊκή απόδοση των ηλιακών κυψελίδων μελετήθηκαν κυψελίδες με βάση τα CG2-4 και CG4-1 ηλεκτρόδια [362]. Στο σχήμα 8.14 δίνονται τα Nyquist με τα αντίστοιχα Bode διαγράμματα των κυψελίδων σε συνθήκες ακτινοβολίας και ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}). Η τιμή της αντίστασης στη διεπιφάνεια αντίθετο ηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης (R_{CT}) της CG4-1 κυψελίδας είναι σημαντικά μικρή και ίση με 0.64 ohm cm^2 (< 1 ohm cm^2), ενώ η αντίστοιχη της CG2-4 κυψελίδας είναι 5.03 ohm cm^2 . Η μικρή διαφορά που παρουσιάζουν τα πάχη της επίστρωσης του κολλοειδούς γραφίτη των δυο συγκεκριμένων ηλεκτροδίων, παίζει πιθανόν καταλυτικό ρόλο στη μείωση της αντίστασης μεταφοράς φορτίου στη συγκεκριμένη διεπιφάνεια επηρεάζοντας τις τιμές των παραγόντων πλήρωσης άρα και των φωτοβολταϊκών αποδόσεων.

Η παραπάνω ανάλυση οδήγησε σε σημαντικά αποτελέσματα ως προς το ρυθμό αναγωγής των ιόντων $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ ιόντων στα $\text{CG}_{\text{n1-n2}}$ αντίθετα ηλεκτρόδια. Πιο συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόδια κολλοειδούς γραφίτη παρουσιάζουν γρήγορους ρυθμούς αναγωγής των ιόντων στη διεπιφάνεια. Αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα επιλογής αυτών των ηλεκτροδίων για το ογκώδες οξειδοαναγωγικό ζεύγος του κοβαλτίου. Όπως έχει συζητηθεί στη βιβλιογραφία, οι διεργασίες μεταφοράς φορτίου ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους όπως το ζεύγος $\text{Co}^{2+/3+}$ [363], εξαρτώνται σημαντικά από την παρουσία χημικών ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου [364], [365], [366]. Επιπλέον η κινητική εξαρτάται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου [367], όπως στην περίπτωση των sp^2 καρβονικών υλικών, η κινητική καθορίζεται από την παρουσία οξειδίων οδηγώντας σε αύξηση της αντιστρεπτότητας [366], [367], [368].

Μια ενδεικτική προσέγγιση για τη χρήση του οξειδοαναγωγικού μέσου του κοβαλτίου είναι η θεωρία των μοριακών τροχιακών, η οποία παρέχει ποιοτική ερμηνεία στις διαφορές των κινητικών παραμέτρων ανάμεσα στα ηλεκτρόδια πλατίνας και κολλοειδούς γραφίτη. Εφόσον η ηλεκτρονιακή μεταφορά στα σύμπλοκα κοβαλτίου – πυριδίνης, υποδηλώνει ανασύνταξη μεταξύ των d_6 (low spin) και d_7 (high spin) τροχιακών [271], τα αποτελέσματα μπορούν να ερμηνευθούν έχοντας υπόψη ότι στην περίπτωση των $\text{CG}_{\text{n1-n2}}$ ηλεκτροδίων απαιτείται μικρότερη ενέργεια εσωτερικής ανασύνταξης. Αυτό πιθανώς εξηγείται από την αλλαγή του ηλεκτρονιακού δεσμού μεταξύ του κέντρου του κοβαλτίου και του αζωτούχου κέντρου της διπυριδίνης. Τα $\text{bpy-ligand } \pi^*$ τροχιακά αλληλοεπιδρούν (επικαλύπτονται) με την επιφάνεια του αντίθετου ηλεκτροδίου (π.χ με ένα π^* τροχιακό της CO ομάδας), δρώντας σαν μοριακό σύρμα (molecular wire) για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων [271]. Σκεπτόμενοι πως μεγαλύτερη αλληλεπίδραση προέρχεται από ατομικά τροχιακά, είναι φανερό πως περισσότερο επιτυχής επικάλυψη μπορεί να συμβεί με επιφάνεια κολλοειδούς γραφίτη αντί πλατίνας. Συνεπώς, μεγαλύτερος ρυθμός αντίδρασης αναμένεται για την ηλεκτρονιακή μεταφορά στην επιφάνεια κολλοειδούς γραφίτη. Η γρήγορη αναγωγή του οξειδοαναγωγικού ζεύγους έχει ως αποτέλεσμα και τη γρήγορη αναγέννηση της οξειδωμένης μορφής της χρωστικής αλλά και τη μείωση της επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού με τα κατιόντα $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$. Έχει ήδη σχολιαστεί πως δυναμικό ίσο με 470 mV είναι επαρκές για την αναγέννηση της D35. Επομένως, το ρεύμα βραχυκύκλωσης και κατά συνέπεια οι αποδόσεις των κυψελίδων με βάση τα ηλεκτρόδια κολλοειδούς γραφίτη παρουσιάζονται βελτιωμένα έναντι των κυψελίδων αναφοράς (Pt ηλεκτρόδια).

8.8 Συμπεράσματα

Νέα αντίθετα ηλεκτρόδια κolloειδούς γραφίτη ενσωματώθηκαν σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες με την οργανική χρωστική D35 και την προσθήκη υγρού ηλεκτρολύτη με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{Co}^{2+/3+}$. Τα αντίθετα ηλεκτρόδια διέφεραν ως προς τη συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος κolloειδούς γραφίτη που εναποτέθηκε (2, 4 και 8% w/v) καθώς και τον αριθμό των επιστρώσεων που έγιναν (1, 4 και 7). Ο χαρακτηρισμός της γραφιτικής δομής του υλικού έγινε σε σκόνη κolloειδούς γραφίτη με μετρήσεις XRD και Raman, ενώ οι εικόνες SEM αποκάλυψαν την ύπαρξη πληθώρας γραφιτικών επιπέδων που λειτουργούν ως καταλυτικά σημεία.

Τα περισσότερα CG_{n1-n2} ηλεκτρόδια υπερτερούσαν ή είχαν ισάξιες αποδόσεις ως προς το κελί αναφοράς, Pt. Οι κυψελίδες με βάση τα CG2-7 και CG4-1 ηλεκτρόδια παρουσίασαν βέλτιστες αποδόσεις 5.29 και 5.24%, αντίστοιχα, με την κυψελίδα αναφοράς να είναι μόλις στο 4.70% σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου. Τα CG_{n1-n2} ηλεκτρόδια επέδειξαν εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική ικανότητα ως προς την αναγωγή των $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$ κατιόντων, όπως επιβεβαιώθηκε από τις μετρήσεις γραμμικής βολταμετρίας και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Οι τιμές της αντίστασης μεταφοράς των ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια αντίθετο ηλεκτρόδιο/ ηλεκτρολύτης, $R_{CT,S}$ προσδιορίστηκαν κάτω του 1 ohm cm^2 και επίσης πολύ μικρότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες του ηλεκτροδίου πλατίνας. Συνδυάζοντας τη διαπερατότητα που μερικά από τα CG_{n1-n2} ηλεκτρόδια παρουσιάζουν, η ευκολία κατασκευής τους και οι εξαιρετικές φωτοβολταϊκές αποδόσεις των αντίστοιχων κυψελίδων, τα καθιστούν ιδανικά αντίθετα ηλεκτρόδια για DSSCs για ακτινοβολήση είτε από τη μεριά του φωτοηλεκτροδίου είτε από το αντίθετο ηλεκτρόδιο. Επιπλέον, αποδεικνύονται κατάλληλα ηλεκτρόδια και για εφαρμογές χαμηλού φωτισμού. Μεταξύ αυτών, η ημιδιαφανής κυψελίδα CG4-1 παρουσίασε τη μέγιστη φωτοβολταϊκή απόδοση 5.68% σε ακτινοβολήση 0.23 ήλιων.

Μέσω των πειραμάτων κυκλικής βολταμετρίας, τα γραφιτικά ηλεκτρόδια παρουσίασαν μειωμένες τιμές ΔE_{pp} σε σύγκριση με την πλατίνα, συνεπώς καλύτερη καταλυτική ικανότητα έναντι του $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ ζεύγους. Πιο συγκεκριμένα, η τιμή ΔE_{pp} υπολογίστηκε 146 mV και 181 mV για ηλεκτρόδιο κolloειδούς γραφίτη και την Pt αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας τη γρήγορη μεταφορά φορτίου στην περίπτωση των γραφιτικών ηλεκτροδίων. Συνδυάζοντας τα

CV και τα φωτοηλεκτροχημικά δεδομένα, υπολογίστηκε η ενέργεια Fermi της τιτανίας σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος (oc) και σχεδιάστηκε το ενεργειακό διάγραμμα των κυψελίδων. Γρηγορότερη αναγέννηση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους, έχει ως αποτέλεσμα την αποδοτικότερη αναγέννηση της οξειδωμένης χρωστικής. Και όπως αποδείχθηκε, 470 mV είναι αρκετά για την αναγέννηση της D35 χρωστικής για τη γρήγορη αναγωγή του Co^{3+} από το αντίθετο ηλεκτρόδιο και τη μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης. Συνεπώς οι τιμές των ρευμάτων βραχυκύκλωσης, όπως και οι αποδόσεις μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, των CG_{n1-n2} – ηλιακών κυψελίδων είναι βελτιωμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των Pt – κυψελίδων.

ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΙΚΕΣ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ

Καινοτόμες φωτοβολταϊκές διατάξεις λιγότερο κοστοβόρες, κατασκευασμένες από υλικά φιλικά προς το περιβάλλον, που συναντώνται σε αφθονία στη φύση, μελετώνται για την αντικατάσταση των εμπορικά διαθέσιμων φωτοβολταϊκών στοιχείων πυριτίου. Στο πλαίσιο αυτό, χημικές ενώσεις όπως οι περοβσκίτες, έχουν ήδη τραβήξει το ενδιαφέρον της έρευνας [228], [219], [369], [370]. Μέχρι και σήμερα η υψηλότερη φωτοβολταϊκή απόδοση που δίνεται από το Εθνικό Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (National Renewable Energy Laboratory, NREL) ίση με 25.2 % [31]. Στην παρούσα φάση και με βάση την εμπειρία που έχει αποκτηθεί σε διατάξεις εργαστηριακού τύπου, κατασκευάζονται περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες μεγαλύτερων διαστάσεων, χρησιμοποιώντας βιομηχανικά συμβατές μεθόδους εναπόθεσης των υλικών. Πλέον, οι περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες παρουσιάζουν σταθερότητα για χιλιάδες ώρες υπό πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Η υβριδική οργανική – ανόργανη ένωση $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ παρουσιάζει εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες για χρήση σε φωτοβολταϊκές διατάξεις, που οδηγούν σε μέγιστες αποδόσεις και χαμηλότερο κόστος συγκριτικά με τις συμβατικές κυψελίδες πυριτίου. Δεδομένης όμως της τοξικότητας του μολύβδου (Pb), ανόργανοι περοβσκίτες κασσιτέρου (Sn) όπως οι CsSnI_3 [252], [371] και Cs_2SnI_6 [253], έχουν αναπτυχθεί και ενσωματωθεί επιτυχώς ως υλικά μεταφοράς οπών (HTMs) σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες. Η τελευταία ένωση παρουσιάζεται αρκετά υποσχόμενη για κατασκευή μεγάλων διαστάσεων φωτοβολταϊκών διατάξεων, καθώς είναι σταθερή σε παρουσία οξυγόνου και υγρασίας, λόγω της υψηλής κατάστασης οξείδωσης του κασσιτέρου (Sn^{4+}).

Από την άλλη μεριά έχει ήδη αναφερθεί στη βιβλιογραφία πως η φύση του ανιόντος αλογόνου ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ή και η μίξη αυτών επηρεάζει τις οπτό–ηλεκτρονικές ιδιότητες, και κατ' επέκταση τις φωτοβολταϊκές αποδόσεις των ηλιακών κυψελίδων [370]. Με βάση τα παραπάνω, στην παρούσα ενότητα μελετώνται διεξοδικά ως HTMs οι περοβσκιτικές ενώσεις με χημικό τύπο Cs_2SnX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), οι οποίες αποτελούν μια παραλλαγή του περοβσκίτη ABX_3 , και αναφέρονται ως ατελείς περοβσκίτες “defect perovskites”. Μέσω των περοβσκιτών Cs_2SnBr_6 και Cs_2SnI_6 , σε στερεή μορφή, παρασκευάζεται και ο μεικτός περοβσκίτης

Cs₂SnI₃Br₃, η δομή του οποίου καθώς και οι ιδιότητες του μελετώνται για εφαρμογή σε ηλιακές κυψελίδες.

9.1 Πειραματικό μέρος

Δίνεται λεπτομερώς το πειραματικό μέρος του κεφαλαίου, με έμφαση στην κατασκευή των μερών αλλά και του συνόλου των κυψελίδων και τις τεχνικές χαρακτηρισμού αυτών.

9.1.1 Κατασκευή φωτοηλεκτροδίου

Γυαλί FTO χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για την εναπόθεση της τιτανίας. Το υπόστρωμα καθαρίζεται επιμελώς με υδατικό διάλυμα σαπουνιού (2% v/v Hellmanex), απιονισμένο νερό και αιθανόλη και έπειτα βυθίζεται σε διάλυμα αιθανόλης / ακετόνης (1:1 v/v) σε λουτρό υπερήχων για 15 λεπτά. Για την προετοιμασία του συμπαγούς υποστρώματος τιτανίας, πάχους ~60 nm, παρασκευάζεται το πρόδρομο διάλυμα με 1 ml titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) σε 39 ml απόλυτης αιθανόλης. Η επίστρωση του υμενίου γίνεται με περιστροφική εναπόθεση (spin – coating) και έπειτα τα υμένια θερμαίνονται μέχρι τους 480°C για 30 λεπτά. Η διαδικασία πραγματοποιείται συνολικά δυο φορές. Το μεσοπορώδες στρώμα της τιτανίας, πάχους 5 – 6 μm, παρασκευάζεται με την εναπόθεση της εμπορικά διαθέσιμης πάστας τιτανίας D/SP (Solaronix) με την τεχνική doctor – blade πάνω από το συμπαγές υπόστρωμα. Η πυροσυσσωμάτωση των νανοσωματιδίων πραγματοποιείται σε τρία διαδοχικά στάδια: στους 125°C για 5 λεπτά, στους 325°C για 15 λεπτά και στους 525°C για 30 λεπτά. Ακολουθεί επίστρωση του στρώματος σκέδασης με την πάστα WER4, με εφαρμογή της ίδιας τεχνικής. Μετά την πυροσυσσωμάτωση των σωματιδίων στο ίδιο πρόγραμμα, πραγματοποιείται η βύθιση του υμενίου σε υδατικό διάλυμα (40 mM) TiCl₄ στους 70°C για 60 λεπτά και η εκ νέου ανόπτησή του στους 450°C για 60 λεπτά.

Τα υμένια βυθίζονται σε διάλυμα χρωστικής για τουλάχιστον 12 ώρες. Στη μελέτη μας χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά διαθέσιμες χρωστικές, όπως τα σύμπλοκα ρουθηνίου Z907 και N719 και οι οργανικές χρωστικές D35 και MK-2. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων δίνονται στην παράγραφο 4.2.

9.1.2 Παρασκευή των διαλυμάτων περοβσκιτών – μεταφορέων οπών

9.1.2.1 Παρασκευή του $Cs_2SnI_3Br_3$

Ποσότητα 50 mg από τον περοβσκίτη $Cs_2SnI_3Br_3$ διαλύεται σε 1 ml διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) σε θερμοκρασία δωματίου. Τεταρτοταγής βούτυλο–πυριδίνη (TBP) προστίθεται στο διάλυμα σε αναλογία 1:26 ml/mg (TBP: $Cs_2SnI_3Br_3$) [150]. Από αποθεματικό διάλυμα, που περιέχει 170 mg Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (LiTFSI) σε 1 ml ακετονιτρίλιο, χρησιμοποιούνται 37.5 μ l στο διάλυμα του περοβσκίτη ως πρόσθετο [372].

9.1.2.2 Παρασκευή του Cs_2SnX_6

Ποσότητα 50 mg από τον περοβσκίτη Cs_2SnX_6 διαλύεται σε 1 ml διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) σε θερμοκρασία δωματίου. Το αποτέλεσμα είναι ένα λευκό εναιώρημα για το Cs_2SnCl_6 , κιτρινωπό εναιώρημα για το Cs_2SnBr_6 και πορτοκαλί – καφέ για Cs_2SnI_6 διάλυμα. Στα διαλύματα προστίθεται τεταρτοταγής βούτυλο–πυριδίνη (TBP) με αναλογία 1:26 ml/mg (TBP: Cs_2SnX_6) [150]. Από αποθεματικό διάλυμα, που περιέχει 170 mg bis(trifluoromethane)sulfonamide (LiTFSI) σε 1 ml ακετονιτρίλιο, χρησιμοποιούμε 37.5 μ l σε κάθε διάλυμα περοβσκίτη [372].

9.1.3 Κατασκευή των DSSCs

Μικρή ποσότητα από το διάλυμα του περοβσκίτη εναποτίθεται στο ευαισθητοποιημένο υμένιο και θερμαίνεται στους 130°C για 20 sec σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μερικές σταγόνες του περοβσκίτη εναποτίθενται και στο αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας (παράγραφος 4.4.1 – A), που με τη σειρά του θερμαίνεται στους 130°C για 20 sec σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μη σφραγισμένες κυψελίδες κατασκευάζονται με την προσθήκη μιας ακόμη σταγόνας του διαλύματος περοβσκίτη πάνω στο φωτοηλεκτρόδιο. Το αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας τοποθετείται από πάνω και η διάταξη σταθεροποιείται μηχανικά μέσω ειδικής βάσης από πλεξιγκλάς.

9.1.4 Τεχνικές χαρακτηρισμού των DSSCs

Οι κυψελίδες ακτινοβολούνται από τη μεριά του φωτοηλεκτροδίου σε συνθήκες 1 ήλιου (AM 1.5G, 1000 W m⁻²). Η ενεργός επιφάνεια ορίζεται μέσω μαύρης μεταλλικής μάσκας σε

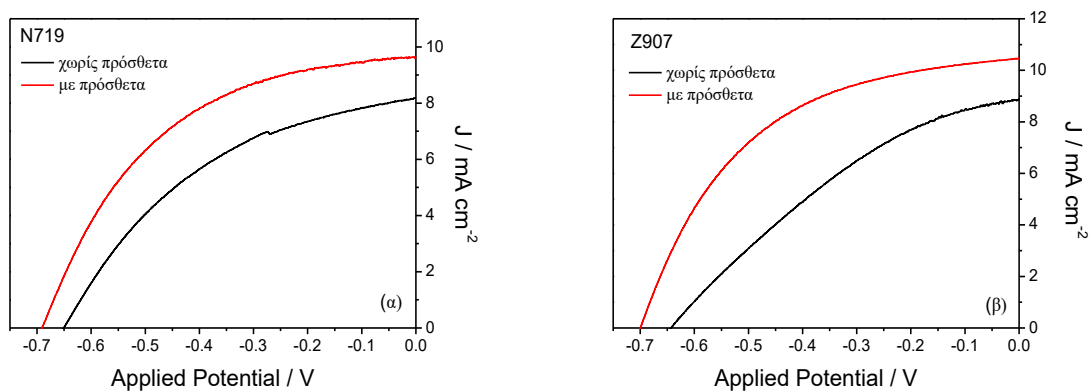
0.152 cm². Με χρήση ουδέτερων οπτικών φίλτρων λαμβάνονται χαρακτηριστικά διαγράμματα ρεύματος – τάσης και σε χαμηλότερες εντάσεις ακτινοβολίας (0.50, 0.23, 0,10 ήλιους) αλλά και σε συνθήκες σκότους. Μετρήσεις μονοχρωματικής κβαντικής απόδοσης (IPCE) πραγματοποιούνται για τον υπολογισμό του παραγόμενου φωτορεύματος συναρτήσει του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS) εφαρμόζεται σε συνθήκες 1 ήλιου και στο σκοτάδι, για τιμή δυναμικού ίση με την τάση ανοικτού κυκλώματος της κυψελίδας (V_{oc}).

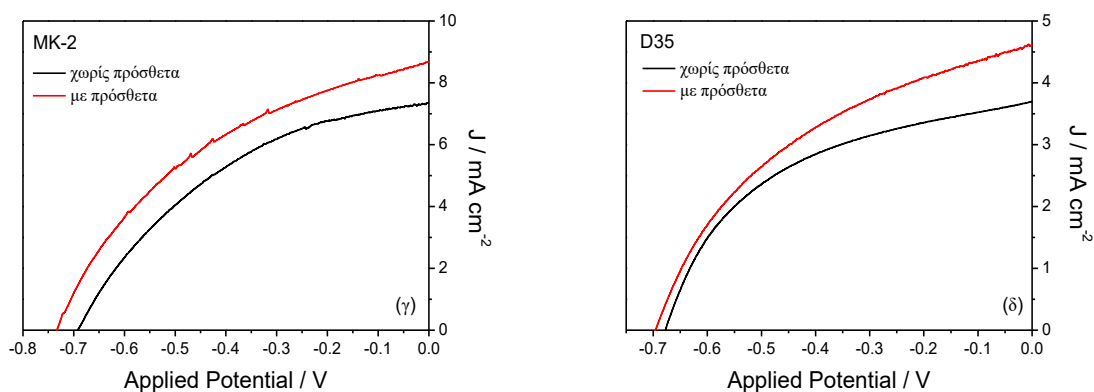
9.2 Ο μεικτός περοβσκήτης Cs₂SnI₃Br₃ ως υλικό μεταφοράς οπών σε DSSCs

Ο μεικτός περοβσκήτης Cs₂SnI₃Br₃ είναι το αντικείμενο μελέτης αυτής της υποενότητας καθώς χρησιμοποιείται ως υλικό μεταφοράς των οπών σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες με βάση εμπορικά διαθέσιμα σύμπλοκα ρουθηνίου ή οργανικές χρωστικές.

9.2.1 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των DSSCs

Στο σχήμα 9.1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος – τάσης, σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου, για ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες με βάση σύμπλοκα ρουθηνίου (N719, Z907) ή οργανικές χρωστικές (MK-2, D35) και με μεταφορέα οπών τον περοβσκήτη Cs₂SnI₃Br₃, με ή χωρίς πρόσθετα στο διάλυμά του.





Σχήμα 9.1: Χαρακτηριστικά J – V διαγράμματα για DSSCs με HTM τον περοβσκίτη $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ (με ή χωρίς πρόσθετα) και διαφορετικούς ευαισθητοποιητές (N719, Z907, MK-2 και D35) σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου.

Οι ηλεκτρικές παράμετροι: πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}), τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}), παράγοντας πλήρωσης (FF) και απόδοση μετατροπής ισχύος (η), υπολογίζονται από τα αντίστοιχα διαγράμματα και συνοψίζονται στον πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1: Ηλεκτρικές παράμετροι των DSSCs με HTM τον περοβσκίτη $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ (με ή χωρίς πρόσθετα) και τους ευαισθητοποιητές N719, Z907, MK-2 και D35.

Χρωστική / Περοβσκίτης	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	η (%)
N719 /χωρίς πρόσθετα	8.19	0.65	0.43	2.26
N719 /με πρόσθετα	9.63	0.69	0.49	3.23
Z907 /χωρίς πρόσθετα	8.91	0.64	0.35	2.01
Z907 /με πρόσθετα	10.50	0.70	0.50	3.63
MK-2 /χωρίς πρόσθετα	7.37	0.69	0.42	2.14
MK-2 /με πρόσθετα	8.68	0.73	0.42	2.64
D35 /χωρίς πρόσθετα	3.70	0.68	0.47	1.20
D35 /με πρόσθετα	4.63	0.70	0.42	1.35

Το σημαντικότερο αποτέλεσμα που εξάγεται από τις μετρήσεις είναι η επιτυχή ενσωμάτωση του περοβσκίτη $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ ως μεταφορέας οπών σε DSSCs (με ή χωρίς τα πρόσθετα). Σημειώνεται δε πως η προσθήκη των πρόσθετων TBP και LiTFSI στο διάλυμα του $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ αυξάνει σημαντικά την τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}) και κατά συνέπεια τη

φωτοβολταϊκή απόδοση (η) των διατάξεων, λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των οπών. Ίδια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί άλλωστε και σε υγρού τύπου ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες [150], [372].

Βέλτιστη απόδοση (3.63 %) επετεύχθη με την ευαισθητοποίηση του υμενίου με τη Z907 χρωστική, όπου σημειώθηκε και η μέγιστη J_{sc} τιμή ίση με 10.50 mA cm^{-2} . Σχετικά υψηλή απόδοση, ίση με 3.23%, μετρήθηκε και για την N719 – κυψελίδα πάντα με τη χρήση των προσθέτων. Οι χαμηλότερες J_{sc} τιμές για τις κυψελίδες με τις οργανικές χρωστικές αποδίδονται στο αυξημένο πάχος του υμενίου, που και με βάση τη βιβλιογραφία δεν είναι και το βέλτιστο για την περίπτωση τους. Πριν όμως απορριφθούν ως μη αποδοτικές, απαιτείται συστηματική μελέτη βελτιστοποίησης του συστήματος, όπως για παράδειγμα του υμενίου (εύρεση του βέλτιστου πάχους, χρήση κατάλληλης πάστας τιτανίας, επεξεργασία του υμενίου, κα). Θυμίζουμε πως οι MK-2 και D35 χρωστικές παρουσιάζουν υψηλούς συντελεστές απορρόφησης, $38,400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (480 nm) και $31,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (500 nm) αντίστοιχα, οπότε για την πλήρη εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας και την ελαχιστοποίηση της αντίστασης μεταφοράς των ηλεκτρονίων στο υπόστρωμα, απαιτείται στρώμα τιτανίας με πάχος μικρότερο των $2 \mu\text{m}$ [373]. Για παράδειγμα μελέτη με την οργανική D102 χρωστική ($\epsilon = 55800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 491 nm) κατέληξε πως το βέλτιστο πάχος του υμενίου είναι περίπου $1.6 \mu\text{m}$ με την απόδοση της διάταξης να ξεπερνά το 4% [111]. Ελαφρώς καλύτερη φωτοβολταϊκή απόδοση (4.63 %) παρουσίασε διάταξη με βάση τον περοβσκίτη Cs_2SnI_6 και τη Z907 χρωστική [253]. Συγκριτικά, κατασκευάστηκαν κυψελίδες με μεταφορέα οπών τον περοβσκίτη Cs_2SnBr_6 . Ο περοβσκίτης αυτός παρουσίασε χαμηλή διαλυτότητα στο DMF (λιγότερο από 5 mg σε 1 ml του διαλύτη), με αποτέλεσμα οι αποδόσεις των διατάξεων να μην ξεπερνούν το 0.1%.

9.2.2 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των DSSCs σε διάφορες συνθήκες ακτινοβολίας

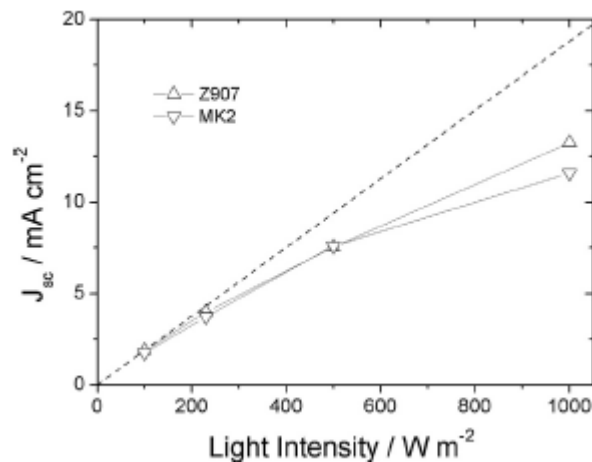
Έχοντας τα βέλτιστα αποτελέσματα σε κάθε κατηγορία ευαισθητοποιητών, επιλέγονται οι χρωστικές Z907 και MK-2 για περαιτέρω μελέτη με νέα σειρά φωτοηλεκτροδίων. Σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου οι αποδόσεις είναι παραπλήσιες του πίνακα 9.1, με μικρή αύξηση στα ρεύματα βραχυκύκλωσης αλλά ταυτόχρονη μείωση της φωτοτάσης. Οι νέες κυψελίδες μετρήθηκαν σε διαφορετικές εντάσεις ακτινοβολίας (1, 0.5, 0.23 και 0.10 ήλιους αλλά και στο σκοτάδι). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 9.2.

Όπως παρατηρούμε, μέγιστες αποδόσεις σημειώνονται για ένταση ακτινοβολίας 100 W m^{-2} (0.10 ήλιοι), όπου για τη μεν Z907 – κυψελίδα η απόδοση φτάνει το 7.3% ενώ για τη MK-2 το 5.6%. Αυτές οι αποδόσεις είναι οι υψηλότερες που είχαν παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία για ευαισθητοποιημένες κυψελίδες στερεού τύπου [253].

Πίνακας 9.2: Ηλεκτρικές παράμετροι των DSSCs με βάση τον περοβσκίτη $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ (με πρόσθετα) και τις χρωστικές Z907 και MK-2 σε διαφορετικές εντάσεις ακτινοβολήσης.

Χρωστική	Ένταση Ακτινοβολίας (ήλιος)	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
Z907	1	13.25	618	0.42	3.45
	0.5	7.54	599	0.53	4.80
	0.23	3.98	582	0.63	6.35
	0.10	1.88	564	0.69	7.30
MK-2	1	11.58	591	0.29	1.96
	0.5	7.60	574	0.31	2.74
	0.23	3.73	562	0.48	4.39
	0.10	1.75	545	0.59	5.60

Για την κατανόηση της παραπάνω συμπεριφοράς και την άντληση πληροφορίας ως προς τη μεταφορά μάζας στο HTM, παρουσιάζονται οι J_{sc} τιμές συναρτήσει της προσπίπτουσας πυκνότητας ισχύος (σχήμα 9.2).



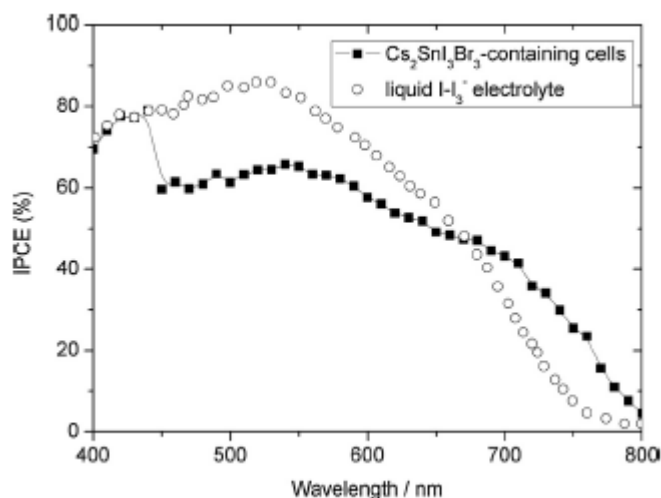
Σχήμα 9.2: Η πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης, J_{sc} συναρτήσει της προσπίπτουσας πυκνότητας ισχύος, P_{in} , για τις βέλτιστες σε απόδοση Z907 και MK-2 DSSCs.

Και στις δυο κυψελίδες υπάρχει απόκλιση από τη γραμμικότητα σε ένταση ακτινοβολίας ίση και μεγαλύτερη των 0.23 ήλιων. Για χαμηλή πυκνότητα ισχύος (0.10 ήλιοι), οι τιμές των ρευμάτων βραχυκύκλωσης είναι αρκετά υψηλές οδηγώντας τις κυψελίδες σε

αποδόσεις μέχρι και 7.3%. Αυξανόμενης της έντασης της ακτινοβολίας, παρατηρείται περιορισμός στο ρεύμα που πιθανώς οφείλεται σε μεγαλύτερη αντίσταση φορτίου στον μεταφορέα οπών.

9.2.3 Μέτρηση κβαντικής απόδοσης IPCE της Z907 – κυψελίδας

Μέτρηση IPCE της βέλτιστης Z907–κυψελίδας που αποτελείται από τον $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ περοβσκίτη, πραγματοποιήθηκε για την εύρεση της κβαντικής απόδοσης (μετατροπή των προσπίπτοντων φωτονίων σε ηλεκτρόνια) και συγκρίθηκε με αντίστοιχη κυψελίδα που περιέχει έναν κοινό υγρό ηλεκτρολύτη με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- (σχήμα 9.3).



Σχήμα 9.3: Μέτρηση μονοχρωματικής κβαντικής απόδοσης για Z907 – κυψελίδες με βάση τον περοβσκίτη $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ ή το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- , συναρτήσει του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

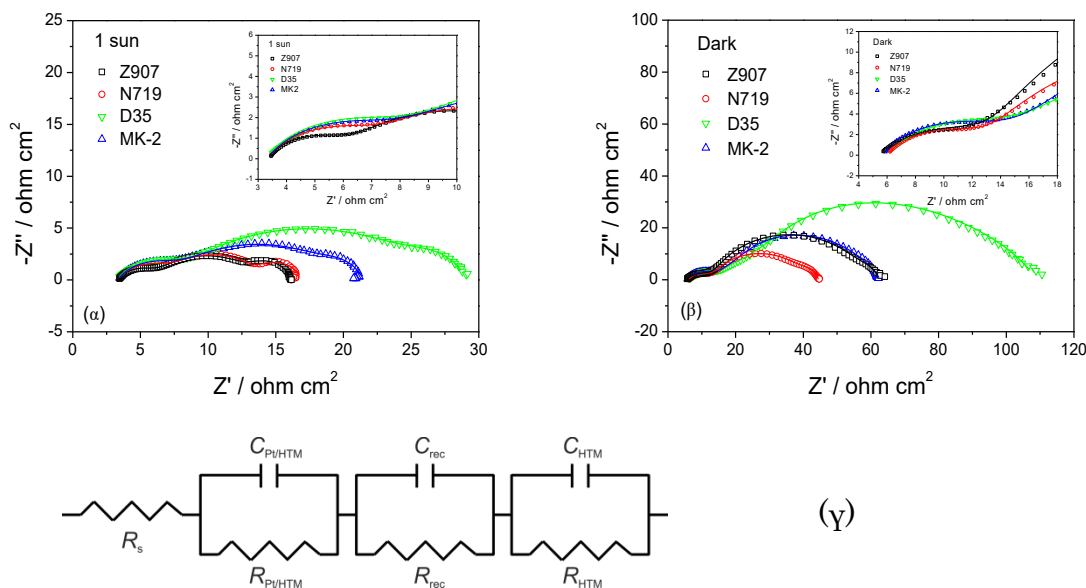
Τα IPCE (λ) διαγράμματα ελήφθησαν σε χαμηλές εντάσεις προσπίπτουσας ακτινοβολίας και η ολοκλήρωση του $J(\lambda)$ σε 0.10 ήλιους, οδήγησαν σε πυκνότητες ρεύματος βραχυκύκλωσης 1.76 mA cm^{-2} , τιμή παραπλήσια της πειραματικά προσδιοριζόμενης, 1.88 mA cm^{-2} . Με γραμμική προσέγγιση, η προβλεπόμενη τιμή για ακτινοβολία 1 ήλιου (17.6 mA cm^{-2}) υπερέρχει της αντίστοιχης πειραματικής (13.25 mA cm^{-2}), επιβεβαιώνοντας τους περιορισμούς της μεταφοράς μάζας στο HTM.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το IPCE διάγραμμα της Z907 – $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ κυψελίδας είναι ελαφρώς μετατοπισμένο προς το εγγύς υπέρυθρο συγκριτικά με την υγρού τύπου κυψελίδα. Ως εκ τούτου, οι κυψελίδες με βάση τον περοβσκίτη συλλέγουν περισσότερα φωτόνια στη φασματική περιοχή 700 – 800 nm και επωφελούνται από την ισχυρή απορρόφηση

του περοβσκίτη. Αυτή το σημαντικό συμπέρασμα, που έχει παρατηρηθεί και στη βιβλιογραφία [253], φανερώνει πως οι περοβσκίτες σε μια ηλιακή κυψελίδα λειτουργούν σαν μεταφορείς σπών αλλά και σαν ευαισθητοποιητές. Πράγματι το IPCE φάσμα μοιάζει με το αντίστοιχο των κυψελίδων με βάση τον CsSnI₃ περοβσκίτη [374].

9.2.4 Εφαρμογή της EIS

Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης εφαρμόστηκε στο σύνολο των κυψελίδων, με σκοπό την κατανόηση των διαφορών που παρουσιάζονται στις ηλεκτρικές παραμέτρους και τη μελέτη της ηλεκτρονιακής μεταφοράς και της δράσης της επανασύνδεσης. Από τη πειραματική διαδικασία ελήφθησαν Nyquist διαγράμματα στο σκοτάδι και στον 1 ήλιο, σε δυναμικό ίσο με τη V_{oc} τιμή των κυψελίδων (σχήμα 9.4).

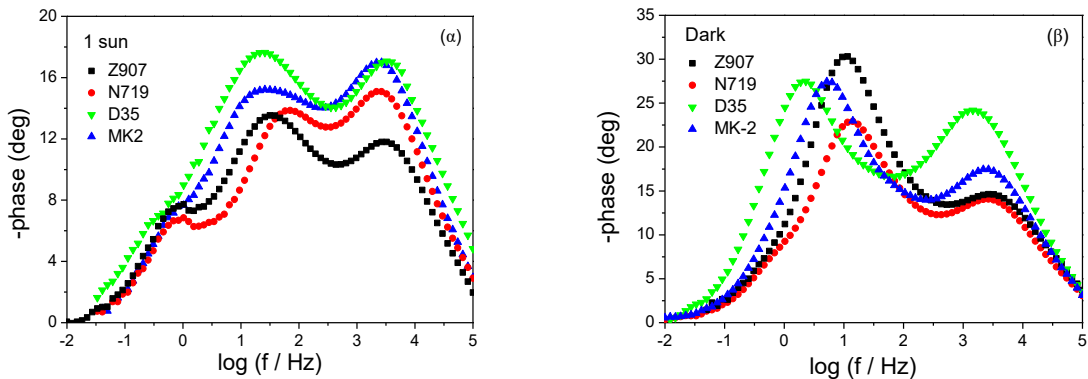


Σχήμα 9.4: Nyquist διαγράμματα των Cs₂SnI₃Br₃ – κυψελίδων με βάση τις Z907, N719, MK-2 και D35 χρωστικές σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου (α) και στο σκοτάδι (β). Στα ένθετα δίνεται έμφαση στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων. Παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα (σύμβολα) και η ανάλυσή τους με γραμμές, καθώς και το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δεδομένων (γ).

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων με τη χρήση του ισοδύναμου κυκλώματος του σχήματος 9.4(γ) συνοψίζονται στον πίνακα 9.3. Το ισοδύναμο κύκλωμα αποτελείται από τα εξής στοιχεία: (1) την ωμική εν σειρά αντίσταση, R_s , που προσδιορίζεται από την τιμή έναρξης του πρώτου ημικυκλίου στις υψηλές συχνότητες και αποδίδεται στην αντίσταση των επαφών, των υποστρωμάτων και του HTM, (2) την αντίσταση μεταφοράς φορτίου, $R_{Pt/HTM}$, και τη χωρητικότητα $C_{Pt/HTM}$ στη διεπιφάνεια Pt/ HTM, (3) την

αντίσταση επανασύνδεσης των φορέων R_{rec} και τη χωρητικότητα C_{rec} στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/HTM και (4) την αντίσταση μεταφοράς R_{HTM} και C_{HTM} στο HTM. Η τελευταία αντίσταση είναι εύκολα διακριτή στην περίπτωση ακτινοβολήσης των κυψελίδων, όπου εμφανίζονται 3 ημικύκλια [375]. Όταν οι μετρήσεις διεξάγονται στο σκοτάδι (κοντά στην τιμή V_{oc}), το ημικύκλιο στις χαμηλές συχνότητες «καλύπτεται» από την αυξανόμενη αντίσταση επανασύνδεσης με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτός ο ακριβής προσδιορισμός των R_{HTM} τιμών [361]. Η ποιότητα της ανάλυση των δεδομένων (fitting) δίνεται από την μέση τετραγωνική απόκλιση, χ^2 , που για κάθε περίπτωση υπολογίστηκε κάτω του 0.005. Τα σφάλματα για τις τιμές της αντίστασης R_s είναι $< 1\%$, για τις $R_{P/HTM}$ και R_{rec} κάτω του 5% , ενώ για την R_{HTM} αντίσταση είναι αρκετά μεγαλύτερα ($15-25\%$) και εξαρτώνται από τις συνθήκες διεξαγωγής της μέτρησης (1 ήλιος ή σκοτάδι). Μόνο για τις κυψελίδες με βάση τις χρωστικές ρουθηνίου και σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου, οι R_{HTM} τιμές υπολογίστηκαν με υψηλή ακρίβεια (4% σφάλμα). Η περιοχή υψηλών συχνοτήτων παρουσιάζεται στο ένθετο του σχήματος 9.4(α) και (β) και σχετίζεται με την αντίσταση $R_{PT/HTM}$, που εμφανίζεται με ένα διακριτό ημικύκλιο δείχνοντας τον συμπαγή χαρακτήρα της πλατίνας του αντίθετου ηλεκτροδίου [352].

Τα αντίστοιχα Bode διαγράμματα παρουσιάζονται στο σχήμα 9.5, με τρεις κορυφές να είναι ορατές σε συνθήκες ακτινοβολήσης των κυψελίδων και δύο στο σκοτάδι (αντίστοιχα των Nyquist διαγραμμάτων).



Σχήμα 9.5: (α) Bode διαγράμματα των $Cs_2SnI_3Br_3$ – κυψελίδων με βάση τις Z907, N719, MK-2 και D35 χρωστικές σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου και (β) στο σκοτάδι.

Ο χρόνος ζωής (τ_e) των ηλεκτρονίων προσδιορίστηκε για όλα τα υπό μελέτη συστήματα από την εξίσωση:

$$\tau_e = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (9.1),$$

όπου f_{max} αντιστοιχεί στη συχνότητα της μέγιστης τιμής της φάσης για την κορυφή της επανασύνδεσης (μεσαία) (πίνακας 9.3).

Πίνακας 9.3: Τιμές των R_s , $R_{Pv/HTM}$, R_{rec} , R_{HTM} αντιστάσεων και του χρόνου ζωής των ηλεκτρονίων πριν την επανασύνδεσή τους, τ_e , όπως προσδιορίστηκαν από την ανάλυση των δεδομένων της EIS μεθόδου για όλα τα υπό συζήτηση συστήματα.

	Χρωστική	R_s (ohm)	$R_{Pv/HTM}$ (ohm cm ²)	R_{rec} (ohm cm ²)	R_{HTM} (ohm cm ²)	τ_e (ms)
Σκοτάδι	Z907	21.5	6.33	30.80	2.62	30.9
	N719	23.8	7.62	26.55	4.34	20.6
	D35	24.0	9.05	55.48	2.89	103.4
	MK-2	22.7	8.83	45.35	2.24	56.5
1 ήλιος	Z907	24.5	2.77	7.37	2.56	9.2
	N719	24.1	4.09	6.32	3.05	4.1
	D35	22.7	4.55	18.88	2.48	25.2
	MK-2	22.1	4.28	12.07	1.81	16.9

Ο κυψελίδες με βάση τα σύμπλοκα ρουθηνίου, Z907 και N719 έχουν τις μικρότερες $R_{Pv/HTM}$, R_{rec} και τ_e τιμές, συγκριτικά με τις αντίστοιχες D35 και MK-2 κυψελίδες. Αυτή η συμπεριφορά ήταν αναμενόμενη, λόγω της προστασίας της επιφάνειας της τιτανίας, που παρέχεται από τη δομή των οργανικών ενώσεων μέσω της στερικής παρεμπόδισης [376], [377]. Αυτό συμβαίνει στην περίπτωση της D35 χρωστικής όπου πάνω στην τριφαινυλαμίνη (TPA) βρίσκονται ογκώδεις δι-βούτυλο-φαινυλομάδες – δότες ηλεκτρονίων. Παρόλα αυτά, οι τιμές είναι αρκετά υψηλές στο σύνολο των κυψελίδων και οριακά επηρεάζουν την τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος, V_{oc} . Παρατηρείται μια μικρή υπεροχή των 20 mV στο V_{oc} των κυψελίδων με τις οργανικές χρωστικές σε σχέση με αυτές του ρουθηνίου.

Άλλη μια σημαντική παρατήρηση αφορά στις τιμές του μεγέθους $R_{HTM} \times S$ (S η ενεργός περιοχή), που κυμαίνονται από 1.8 – 3 ohm cm² σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου. Αυτές οι τιμές είναι δυο τάξεις μεγέθους χαμηλότερες από αντίστοιχες κυψελίδες στερεού τύπου με βάση τον μεταφορέα οπών Spiro OMeTAD, που χρησιμοποιείται κατά κόρον στη βιβλιογραφία [375], επιβεβαιώνοντας την εύκολη μεταφορά φορέων στον $C_{s2}SnI_3Br_3$ περοβσκίτη και την αποδοτική χρήση του ως HTM σε DSSCs.

9.2.5 Συμπεράσματα από τη χρήση του $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ περοβσκίτη

Ο περοβσκίτης $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ είναι ο πρώτος που χαρακτηρίστηκε δομικά από την κατηγορία των defect περοβσκιτών Cs_2SnX_6 (όπου X αλογόνο). Είναι μια μη τοξική ένωση με υψηλή χημική σταθερότητα, που έχει σχετικά χαμηλό κόστος. Από την ενσωμάτωσή του περοβσκίτη σε DSSCs αποδείχθηκε ότι μπορεί να αντικαταστήσει ασταθείς υγρούς ηλεκτρολύτες και πολυμερή που άγουν οπές, όπως το spiro – MeOTAD [376].

Οι οπτικές ιδιότητες και η απόδοση μεταφοράς των οπών του μικτού περοβσκίτη $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ θυμίζουν τις αντίστοιχες του Cs_2SnI_6 παρά του Cs_2SnBr_6 περοβσκίτη. Η επιλογή του ευαισθητοποιητή, των πρόσθετων στο διάλυμα του περοβσκίτη είναι κρίσιμες παράμετροι που καθορίζουν τη φωτοβολταϊκή απόδοση των κυψελίδων. Βέλτιστη απόδοση, 3.63% στον 1 ήλιο και 7.3 % σε 0.10 ήλιους, σημειώθηκε για τις Z907 – κυψελίδες. Η υψηλή απόδοση των κυψελίδων σε συνθήκες χαμηλής έντασης της ακτινοβολίας και η σχετικά χαμηλή αντίσταση μεταφοράς των οπών στο HTM, επιβεβαιώνουν τη χρήση του περοβσκίτη ως επιτυχημένο υλικό μεταφοράς οπών. Επιπλέον, η υψηλή απορρόφηση του μικτού περοβσκίτη σε όλο σχεδόν το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας συμβάλλει στην αυξημένη κβαντική απόδοση των DSSCs. Περαιτέρω βελτιστοποίηση του υποστρώματος της τιτανίας αλλά και των διεπιφανειών φωτοηλεκτρόδιο/HTM και HTM/Pt, αναμένεται να αυξήσει σημαντικά τις αποδόσεις μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική των κυψελίδων. Επιπλέον, το γεγονός ότι όλες οι κυψελίδες παρουσίασαν τιμές R_{HTM} χωρίς σημαντικές αποκλίσεις, δείχνει ότι η προσέγγιση χρήσης του $\text{Cs}_2\text{SnI}_3\text{Br}_3$ περοβσκίτη είναι γενική. Τα αποτελέσματα της μελέτης ανοίγουν νέους ορίζοντες για χρήση καινοτόμων, χημικά σταθερών και φιλικών προς το περιβάλλον υλικών, για ενσωμάτωση σε υψηλής απόδοσης ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες.

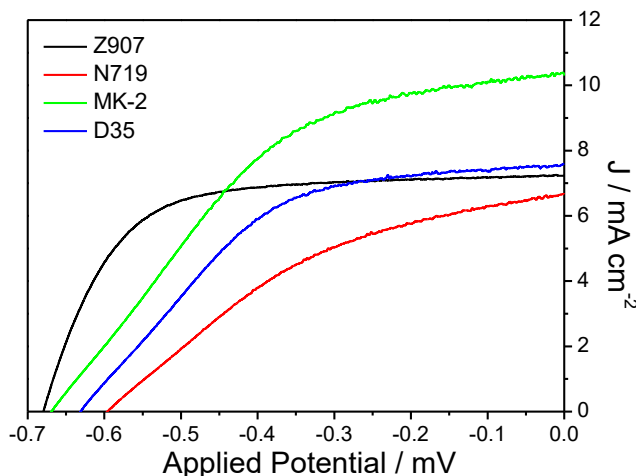
9.3 Ο περοβσκίτης Cs_2SnX_6 ως υλικό μεταφοράς οπών σε DSSCs

Ο περοβσκίτης Cs_2SnX_6 είναι το αντικείμενο μελέτης αυτής της ενότητας καθώς χρησιμοποιείται ως υλικό μεταφοράς των οπών σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες με βάση εμπορικά διαθέσιμα σύμπλοκα ρουθηνίου ή οργανικές χρωστικές.

9.3.1 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των DSSCs

Στο σχήμα 9.6 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος – τάσης, σε συνθήκες 1 ήλιου, για ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες με σύμπλοκα

ρουθηνίου και οργανικές ουσίες, σε συνδυασμό με τον περοβσκίτη Cs_2SnI_6 ως HTM. Σε πρώτη φάση, το υμένιο της τιτανίας αποτελείται μόνο από το συμπαγές υπόστρωμα (CL) και το ενεργό στρώμα (MSL), με απόν το στρώμα σκέδασης (SL). Η δομή του φωτοηλεκτροδίου περιγράφεται συνοπτικά: FTO/ CL/ MSL / χρωστική (N719, Z907, D35 ή MK-2)



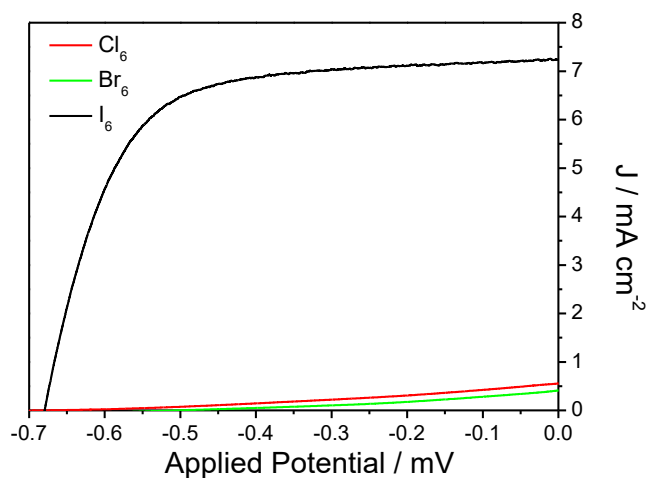
Σχήμα 9.6: Χαρακτηριστικά J – V διαγράμματα των DSSCs με βάση τον περοβσκίτη Cs_2SnI_6 και τις Z907, N719, MK-2 και D35 χρωστικές σε συνθήκες 1 ήλιου.

Οι ηλεκτρικές παράμετροι: πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}), τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}), παράγοντας πλήρωσης (FF) και απόδοση μετατροπής ισχύος (η), υπολογίζονται από τα αντίστοιχα διαγράμματα και συνοψίζονται στον πίνακα 9.4.

Πίνακας 9.4: Ηλεκτρικές παράμετροι των DSSCs με βάση τον περοβσκίτη Cs_2SnI_6 και τις Z907, N719, MK-2 και D35 χρωστικές σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου.

Χρωστική	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Z907	7.27	0.68	0.66	3.27
N719	6.67	0.60	0.40	1.60
MK-2	10.35	0.67	0.45	3.11
D35	7.60	0.63	0.55	2.40

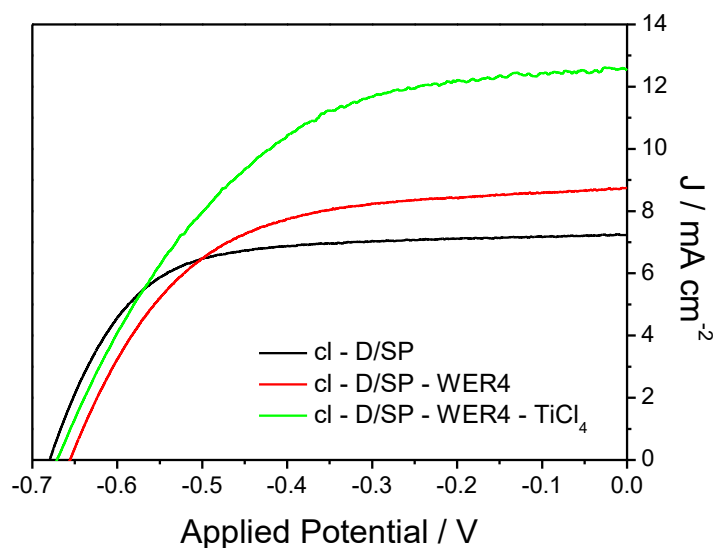
Από τα αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι ο Cs_2SnI_6 περοβσκίτης είναι αποδοτικός για εφαρμογή σε DSSCs ως HTM. Μεταξύ των κυψελίδων, υψηλή τιμή ρεύματος βραχυκύκλωσης σημειώθηκε για τη MK-2 χρωστική (10.35 mA cm^{-2}) ενώ βέλτιστη απόδοση για το σύμπλοκο ρουθηνίου Z907 (3.27 %). Η χρωστική Z907 χρησιμοποιήθηκε έπειτα σε συνδυασμό με τους περοβσκίτες Cs_2SnCl_6 και Cs_2SnBr_6 (σχήμα 9.7). Οι διατάξεις που κατασκευάστηκαν υστερούσαν κατά πολύ των αντίστοιχων Cs_2SnI_6 – κυψελίδων.



Σχήμα 9.7: Χαρακτηριστικά J – V διαγράμματα των Z907 – DSSCs με βάση τους περοβσκίτες Cs_2SnI_6 , Cs_2SnCl_6 και Cs_2SnBr_6 , σε συνθήκες 1 ήλιου.

Η φωτική απόδοση των Cs_2SnCl_6 - και Cs_2SnBr_6 - κυψελίδων εξηγείται εν μέρει από τον σχηματισμό μεγάλων κρυστάλλων, που οδήγησαν σε ανομοιόμορφη και μη πλήρη επικάλυψη της επιφάνειας της τιτανίας. Οι πυκνότητες του ρεύματος βραχυκύκλωσης είναι χαμηλότερες από 0.60 mA cm^{-2} και οι παράγοντες πλήρωσης δεν ξεπερνούν το 0.20, αντανακλώντας την προβληματική επικάλυψη της επιφάνειας τιτανίας από τον περοβσκίτη.

Ακολουθεί μελέτη βελτιστοποίησης του υμενίου με την προσθήκη του στρώματος σκέδασης με την πάστα τιτανίας WER4 και εν συνεχεία η κατεργασία του με υδατικό διάλυμα TiCl_4 . Από το σημείο αυτό και έπειτα χρησιμοποιείται η χρωστική Z907 και ο περοβσκίτης Cs_2SnI_6 ως HTM.



Σχήμα 9.8: Χαρακτηριστικά J – V διαγράμματα των Z907 – DSSCs με βάση τον περοβσκήτη Cs_2SnI_6 σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου.

Οι κατεργασίες που πραγματοποιήθηκαν στο ενεργό στρώμα της τιτανίας, επιδρούν θετικά στην τιμή της πυκνότητας του ρεύματος βραχυκύκλωσης και στην απόδοση των κυψελίδων (σχήμα 9.8 και πίνακας 9.5). Πιο συγκεκριμένα, μόνο η προσθήκη του στρώματος σκέδασης (Cl – D/SP – WER4) αυξάνει το ρεύμα βραχυκύκλωσης (8.74 mA cm^{-2}) ενώ ταυτόχρονα μειώνει σημαντικά τον παράγοντα πλήρωσης, οδηγώντας σε απόδοση 3.3%, τιμή ίση με την αντίστοιχη της κυψελίδας που δεν υπέστη καμία τροποποίηση (Cl – D/SP). Περαιτέρω επεξεργασία του υμενίου με το υδατικό TiCl_4 διάλυμα, ενισχύει σημαντικά την πυκνότητα του ρεύματος βραχυκύκλωσης (12.56%) με επιπλέον όμως μείωση του FF. Δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στην τάση ανοικτού κυκλώματος, V_{oc} , η τιμή της οποίας κυμαίνεται από 0.66 – 0.68 V για το σύνολο των Cs_2SnI_6 κυψελίδων λόγω των πρόσθετων στο διάλυμα του περοβσκήτη [378]. Η μέγιστη μετατροπή ισχύος που ελήφθη είναι 4.23%.

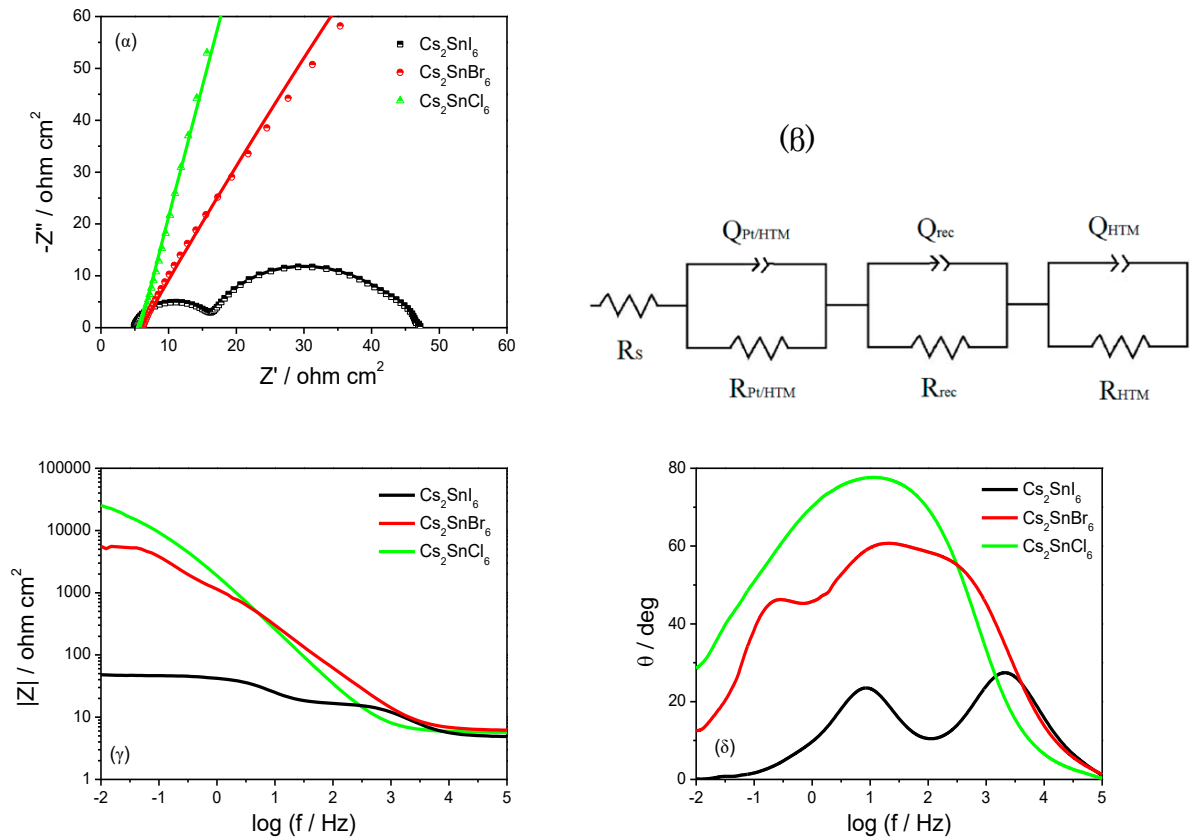
Πίνακας 9.5: Ηλεκτρικές παράμετροι σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου των Z907 – DSSCs με HTM τον περοβσκήτη Cs_2SnI_6 και διαφορετικό υμένιο.

Υμένιο	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Cl – D/SP	7.27	0.68	0.66	3.27
Cl – D/SP – WER4	8.74	0.66	0.57	3.30
Cl – D/SP – WER4 – TiCl_4	12.56	0.67	0.50	4.23

9.3.2 Εφαρμογή της EIS

Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης εφαρμόστηκε στις Cs_2SnI_6 -, Cs_2SnCl_6 - και Cs_2SnBr_6 - κυψελίδες, για την κατανόηση των διαφορών που παρουσίασαν κατά τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό τους. Τα Nyquist και τα αντίστοιχα Bode διαγράμματα ελήφθησαν στο σκοτάδι σε δυναμικό ίσο με τη V_{oc} τιμή των κυψελίδων (σχήμα 9.9).

Το ισοδύναμο κύκλωμα, που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, αποτελείται από τα εξής στοιχεία: (α) την ωμική εν σειρά αντίσταση, R_s , που προσδιορίζεται από την τιμή έναρξης του πρώτου ημικυκλίου στις υψηλές συχνότητες και αποδίδεται στην αντίσταση των επαφών, των υποστρωμάτων και του HTM, (β) την αντίσταση μεταφοράς φορτίου, $R_{Pv/HTM}$, και τη χωρητικότητα $Q_{Pv/HTM}$ στη διεπιφάνεια Pt/ HTM, (γ) την αντίσταση επανασύνδεσης των φορέων R_{rec} και τη χωρητικότητα Q_{rec} στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/HTM και (δ) την αντίσταση μεταφοράς R_{HTM} και Q_{HTM} στο HTM (σχήμα 9.9β) [361].



Σχήμα 9.9: Nyquist διαγράμματα των Cs_2SnX_6 – κυψελίδων ευαισθητοποιημένων με τη χρωστική Z907 σε συνθήκες σκότους. Παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα (σύμβολα) και η ανάλυση τους

(γραμμές) (α), το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση των Nyquist διαγραμμάτων (β), Bode διαγράμματα σε συνθήκες σκότους των Cs₂SnX₆ – κυψελίδων βάσει τη χρωστική Z907 (γ) και (δ).

Για τις Cs₂SnI₆ – κυψελίδες τα τρία ημικύκλια είναι διακριτά και οι τιμές των αντιστάσεων υπολογίστηκαν: R_{Pt/HTM} = 11.6 Ω cm², R_{rec} = 103.4 Ω cm² και R_{HTM} = 4.5 Ω cm². Οι ιδιαίτερα χαμηλές R_{Pt/HTM} και R_{HTM} τιμές αντικατοπτρίζουν την ικανότητα του Cs₂SnI₆ περοβσκίτη να χρησιμοποιηθεί ως HTM. Αυξημένες R_{rec} τιμές φανερώνουν τη δυσκολία επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων στην τιτανία με τις οπές του HTM. Στον πίνακα 9.6 δίνονται και οι αντίστοιχες τιμές για τους Cs₂SnCl₆ και Cs₂SnBr₆ περοβσκίτες. Οι αντιστάσεις R_{Pt/HTM} και R_{rec} είναι της τάξης των kΩ cm², επιβεβαιώνοντας τη μη ομοιογενή εναπόθεση των εν λόγω περοβσκιτών στο υμένιο της τιτανίας, σχηματίζοντας απομονωμένους κρυσταλλίτες, που ευθύνονται για τις χαμηλές φωτοβολταϊκές αποδόσεις των κυψελίδων.

Πίνακας 9.6: Τιμές των αντιστάσεων R_s, R_{Pt/HTM}, R_{rec} και R_{HTM} όπως προσδιορίστηκαν από την ανάλυση των δεδομένων της EIS μεθόδου για τα συστήματα που διαφέρουν ως προς το HTM.

HTM	R _s (ohm)	R _{Pt/HTM} (ohm cm ²)	R _{rec} (ohm cm ²)	R _{HTM} (ohm cm ²)
Cs ₂ SnI ₆	19.6	11.6	103.4	4.5
Cs ₂ SnBr ₆	23.6	1352.5	4542.5	-
Cs ₂ SnCl ₆	23.1	4910.0	28025.0	-

9.3.3 Συμπεράσματα από τη χρήση του Cs₂SnX₆ περοβσκίτη

Στην παρούσα υποενότητα μελετήθηκαν οι περοβσκίτες Cs₂SnX₆ (X = Cl, Br, I) με βάση τον τετρασθενή κασσίτερο και ενσωματώθηκαν ως HTMs σε DSSCs. Μεταξύ των τριών περοβσκιτών, ο Cs₂SnI₆ αποδείχθηκε πιο αποδοτικός με μέγιστη απόδοση 4.23%, και τη βέλτιστη J_{sc} τιμή ίση με 12.56 mA cm⁻², όταν χρησιμοποιήθηκε σε πολυστρωματικό υμένιο (Cl – D/SP – WER4 – TiCl₄) ευαισθητοποιημένο με το σύμπλοκο ρουθηνίου Z907. Η ανωτερότητα του Cs₂SnI₆ περοβσκίτη έναντι των Cs₂SnBr₆ και Cs₂SnCl₆, επιβεβαιώθηκε και μέσω της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης, με την χαμηλή αντίσταση μεταφοράς των οπών στη διεπιφάνεια HTM/Pt και τη γρήγορη μεταφορά των οπών εντός του HTM. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνουμε πως περοβσκίτες με βάση τον κασσίτερο μπορούν επιτυχώς να ενσωματωθούν σε DSSCs, αντικαθιστώντας τον τοξικό μόλυβδο.

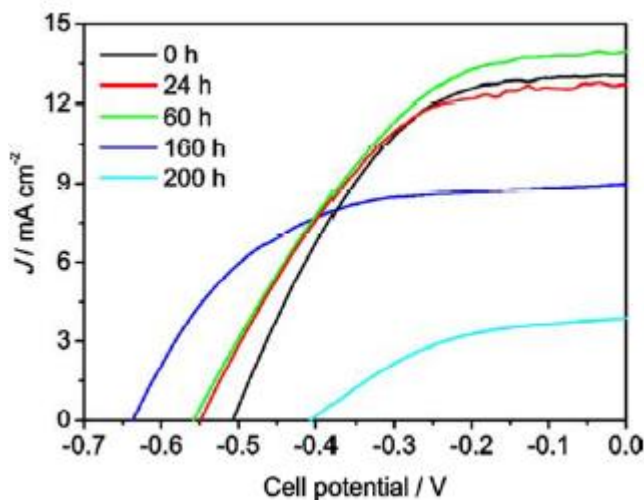
9.4 Σταθερότητα των DSSCs με βάση τον περοβσκίτη Cs₂SnI₆

Οι ανόργανοι περοβσκίτες με βάση τον κασσίτερο – Cs_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) – είναι μη τοξικές ενώσεις χαμηλού κόστους, με υψηλή χημική σταθερότητα. Ο περοβσκίτης σαν υλικό αρχίζει να παρουσιάζει βαθμιαία αποσύνθεση σε συνθήκες περιβάλλοντος μετά τη θερμοκρασία των 80°C . Στην παρούσα ενότητα η ένωση Cs_2SnI_6 – ως πιο αποδοτική – ενσωματώνεται ως μεταφορέας οπών σε σφραγισμένες ηλιακές κυψελίδες με βάση υμένιο ευαισθητοποιημένο με τη Z907 χρωστική.

Ο ηλεκτρολύτης εισάγεται στο σφραγισμένο κελί διαμέσου μιας οπής από τη μεριά του αντίθετου ηλεκτροδίου, όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.5. Οι διατάξεις μελετώνται ως προς τη σταθερότητα των φωτοβολταϊκών και ηλεκτρικών τους παραμέτρων κατά την αποθήκευσή τους στο σκοτάδι στους 40°C .

9.4.1 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των DSSCs

Στο σχήμα 9.10 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος – τάσης, σε συνθήκες 1 ήλιου, για τις σφραγισμένες ηλιακές κυψελίδες με βάση τη Z907 χρωστική και τον περοβσκίτη Cs_2SnI_6 ως HTM. Πριν την αποθήκευση των κυψελίδων στο σκοτάδι και στους 40°C , οι κυψελίδες παρουσιάζουν υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωσης, $\sim 13 \text{ mA cm}^{-2}$ και απόδοση άνω του 3%.



Σχήμα 9.10: Χαρακτηριστικά $J - V$ διαγράμματα σε συνθήκες 1 ήλιου για σφραγισμένες ηλιακές κυψελίδες με βάση τον περοβσκίτη Cs_2SnI_6 ως HTM και τη Z907 χρωστική για διαφορετικούς χρόνους αποθήκευσης (μέχρι 200 ώρες) στους 40°C στο σκοτάδι.

Οι ηλεκτρικές παράμετροι: πυκνότητα ρεύματος βραχυκύκλωσης (J_{sc}), τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}), παράγοντας πλήρωσης (FF) και απόδοση μετατροπής ισχύος (η), υπολογίζονται από τα αντίστοιχα διαγράμματα και συνοψίζονται στον πίνακα 9.7.

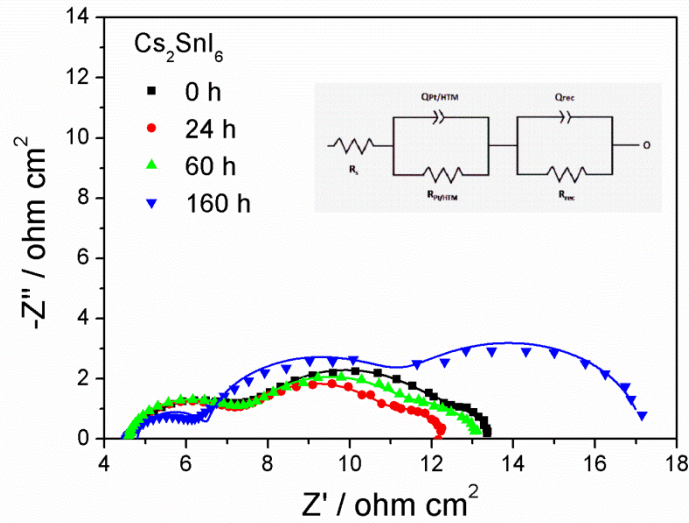
Πίνακας 9.7: Ηλεκτρικές παράμετροι σφραγισμένων DSSCs (1 ήλιο) με βάση τον περοβσκήτη Cs_2SnI_6 και τη Z907 χρωστική - μέχρι 200 ώρες αποθήκευσης στο σκοτάδι στους 40 °C.

Χρόνος αποθήκευσης	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
0	13.06	509	0.49	3.28
24	12.69	550	0.48	3.35
60	13.97	580	0.42	3.44
160	8.96	639	0.55	3.13
200	4.18	407	0.42	0.71

Η υψηλότερη απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική (3.44%) σημειώθηκε έπειτα από 60 ώρες θέρμανσης των κυψελίδων στους 40°C σε συνθήκες σκότους. Περαιτέρω καταπόνηση (στην ίδια θερμοκρασία) συνέβαλε στη σταδιακή μείωση της πυκνότητας του ρεύματος βραχυκύκλωσης, ενώ μέχρι και τις 160 ώρες η τιμή της φωτοτάσης ήταν βαθμιαία αυξανόμενη, ξεπερνώντας κατά 130 mV την αρχική τιμή. Στις 200 ώρες η τιμή J_{sc} έπεσε στα 4.18 mAcm⁻², η V_{oc} στα 407 mV, δίνοντας απόδοση μετατροπής ισχύος μόνο 0.71%. Δεν πραγματοποιήθηκε παραπέρα μελέτη μετά τις 200 ώρες λόγω μη ικανοποιητική λειτουργίας των κυψελίδων.

9.4.2 Εφαρμογή της EIS

Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης εφαρμόστηκε στις κυψελίδες μετά τη λήψη των $J - V$ διαγραμμάτων, για την κατανόηση των διαφορών που παρουσίασαν κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής τους στους 40°C στο σκοτάδι. Τα Nyquist διαγράμματα ελήφθησαν σε συνθήκες φωτισμού 1 ήλιου σε δυναμικό ίσο με τη V_{oc} τιμή των κυψελίδων (σχήμα 9.11). Στα διαγράμματα παρουσιάζονται τρία σαφώς διαχωρισμένα ημικύκλια, που κατά σειρά μειούμενης συχνότητας απεικονίζουν την αντίσταση μεταφοράς φορτίων στη διεπιφάνεια Pt/HTM, τη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/HTM και τη μεταφορά μάζας στο HTM [375].



Σχήμα 9.11: Nyquist διαγράμματα σε συνθήκες 1 ήλιου των Cs_2SnI_6 – κυψελίδων ευαισθητοποιημένων με τη χρωστική Z907. Παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα (σύμβολα) και η ανάλυση τους (γραμμές) και στο ένθετο το ισοδύναμο κύκλωμα.

Το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε είναι το: $R_s(R_{Pt/HTM} Q_{Pt/HTM})(R_{rec} Q_{rec})O$ και αποτελείται από τα κάτωθι στοιχεία: R_s είναι η ωμική εν σειρά αντίσταση, που προσδιορίζεται από την τιμή έναρξης του πρώτου ημικυκλίου στις υψηλές συχνότητες και αποδίδεται στην αντίσταση των επαφών, των υποστρωμάτων και του HTM, $R_{Pt/HTM}$ και $Q_{Pt/HTM}$ είναι αντίστοιχα η αντίσταση μεταφοράς φορτίου και η χωρητικότητα στη διεπιφάνεια Pt/HTM. Τα στοιχεία R_{rec} και Q_{rec} περιγράφουν την αντίσταση επανασύνδεσης και τη χωρητικότητα των φορέων στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/HTM και τέλος το στοιχείο O ορίζει την αντίσταση διάχυσης (Z_{Dif}) που εκφράζεται μέσω της σχέσης: $(Z_{Dif}(\omega) = R_{Dif} \{ [\coth(j\omega\tau)^{1/2}] / (j\omega\tau)^{1/2} \})$, όπου $R_{Dif} = \frac{B}{Y_0} (R_{Dif} = R_{HTM})$ και $\tau = B^2$ με το τ να είναι ο χρόνος ζωής των e^- , B ο συντελεστής της αντίδρασης Beta και Y_0 ένα στοιχείο του στοιχείου σταθερής φάσης [357, 379]. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν από τη χρήση του ισοδύναμου κυκλώματος συνοψίζονται στον πίνακα 9.8.

Πίνακας 9.8: Τιμές των αντιστάσεων $R_{P/HTM}$, R_{rec} και R_{HTM} για τις Cs_2SnI_6 κυψελίδες μετά από διάφορες ώρες αποθήκευσης τους στους $40^\circ C$ στο σκοτάδι.

Χρόνος αποθήκευσης	$R_{P/HTM}$ (ohm cm^2)	R_{rec} (ohm cm^2)	R_{HTM} (ohm cm^2)
0	2.42	4.80	1.73
24	2.31	3.98	1.47
60	2.33	4.38	1.92
160	1.70	4.76	5.88

Οι αλλαγές στη φωτοβολταϊκή απόδοση των κυψελίδων απεικονίζονται και στα EIS διαγράμματα. Στη διάρκεια των πρώτων 60 ωρών της θέρμανσης των κυψελίδων, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές αλλαγές, με τις τιμές των $R_{P/HTM}$ και R_{rec} αντιστάσεων να παραμένουν σχεδόν σταθερές, συμφωνώντας με τα $J - V$ δεδομένα. Η αύξηση στη φωτοτάση, περί τα 80 mV δεν αποδίδεται συνεπώς στη μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης, που είναι σταθερός, αλλά σε αρνητική μετατόπιση της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού, E_c . Παρά ταύτα η τιμή του ρεύματος βραχυκύκλωσης δεν επηρεάζεται από την μετατόπιση αυτή. Τα δεδομένα της ανάλυσης των Nyquist διαγραμμάτων στις 160 ώρες, δείχνουν τριπλάσια τιμή της R_{HTM} , με τις υπόλοιπες αντιστάσεις να μην επηρεάζονται σημαντικά. Η αύξηση αυτή φανερώνει σημαντική αποσύνθεση του περοβσκίτη από το σημείο αυτό, που επιβεβαιώνεται και από τη δραματική μείωση του ρεύματος βραχυκύκλωσης.

Γενικότερα, παρατηρήθηκε σημαντική γήρανση των Cs_2SnI_6 – κυψελίδων στη θερμοκρασία των $40^\circ C$, παρόλο που ο περοβσκίτης μόνος του αντέχει σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Μια αργή αποσύνθεση του περοβσκίτη στις πρόδρομες ενώσεις CsI και SnI_4 είναι μια πιθανή αιτία. Η πτώση της απόδοσης των κυψελίδων δεν ακολουθεί το γραμμικό νόμο αποσύνθεσης συναρτήσει του χρόνου που έχει προταθεί για τις ευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες [380]. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματά με υγρού τύπου κυψελίδες με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- , οι τελευταίες παρουσιάζουν υψηλότερη σταθερότητα καθώς περνούν δοκιμασίες σε υψηλότερες θερμοκρασίες (άνω των $60^\circ C$), και μάλιστα διατηρούν το 90 % της αρχικής απόδοσης με καταπόνηση στους $90^\circ C$ για 1000 ώρες [381], [315].

9.4.3 Συμπεράσματα από τη μελέτη σταθερότητας του Cs_2SnI_6 περοβσκίτη

Παρά τις επιθυμητά χαρακτηριστικά του Cs_2SnI_6 περοβσκίτη, όπως το χαμηλό του κόστος και η χημική σταθερότητα που παρουσιάζει μέχρι και τους 80°C , οι κυψελίδες με βάση αυτόν τον περοβσκίτη ως υλικό μεταφοράς οπών, δεν παρουσιάζονται σταθερές όταν εκτίθενται στη θερμοκρασία των 40°C (παρόλο που Cs_2SnI_6 – DSSCs είναι σταθερές για μήνες όταν φυλάσσονται σε θερμοκρασία δωματίου).

Για την εμπορική εκμετάλλευση των συγκεκριμένων διατάξεων είναι απαραίτητη περαιτέρω μελέτη με συνδυασμό τεχνικών, όπως η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης ή/ και φασματοσκοπία Raman, για την πλήρη κατανόηση του μηχανισμού λειτουργίας και της αποσύνθεσης των επιμέρους υλικών.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

10.1 Συμπεράσματα διδακτορικής διατριβής

Το θέμα της παρούσας διατριβής πραγματεύεται την ανάπτυξη και τη μελέτη προηγμένων υλικών για φωτοβολταϊκές διατάξεις ευαισθητοποιημένων ημιαγωγών.

Αρχικά, κατασκευάστηκαν ποικίλα συστήματα με στόχο τη βελτίωση της φωτοβολταϊκής τους απόδοσης, με έμφαση να δίνεται στην επίδραση του πάχους του υμενίου και του μεγέθους των νανοσωματιδίων που περιέχει το εκάστοτε ημιαγωγίμο στρώμα τιτανίας. Αποτέλεσμα της μελέτης ήταν η επίτευξη υψηλών αποδόσεων μετατροπής ισχύος, 8.02 και 8.5%, για συστήματα ευαισθητοποιημένα με οργανική χρωστική και σύμπλοκο ρουθηνίου αντίστοιχα και ηλεκτρολύτη με οξειδοαναγωγικό ζεύγος το ιώδιο/τριϊώδιο. Με την αύξηση του πάχους του υμενίου αλλά και την εναπόθεση σκεδαζόμενου στρώματος τιτανίας, παρατηρήθηκε βελτίωση του φάσματος απορρόφησης και αύξηση της τιμής του ρεύματος βραχυκύκλωσης.

Στη συνέχεια, μέσω της φασματοσκοπίας Raman μελετήθηκε η αλληλεπίδραση του ευαισθητοποιητή με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη, σε σφραγισμένες DSSCs. Από τα φάσματα επιβεβαιώθηκε η εμφάνιση της κορυφής στα 169 cm^{-1} , που αποδόθηκε στη συμμετρική δόνηση του τριϊωδίου στην ένωση που δημιουργεί μέσω της ηλεκτροστατικής του αλληλεπίδρασης με την οξειδωμένη κατάσταση της χρωστικής, $[D^+]I_3^-$. Από την *in situ* μελέτη των κυψελίδων, η δυναμική συμπεριφορά της δόνησης της κορυφής στα 169 cm^{-1} , παρατηρήθηκε να ακολουθεί το μηχανισμό ηλεκτρικής πόλωσης της κυψελίδας ανεξαρτήτως του τύπου του ευαισθητοποιητή. Συμπερασματικά, η εμφάνισή της σχετίζεται με την οξειδωμένη μορφή της χρωστικής, αφού για πόλωση μεγαλύτερη από την τιμή V_{oc} των κυψελίδων, η κορυφή χάνεται.

Για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία μελετάται σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες ο πολικός διαλύτης αίθυλο-ισοπρόπυλο σουλφόνιο. Τρεις νέοι ηλεκτρολύτες με διαφορετικές συγκεντρώσεις ιωδίου ενσωματώνονται σε ηλιακές κυψελίδες, οι οποίες

αξιολογήθηκαν λεπτομερώς ως προς τη σταθερότητά τους, έπειτα από εκτεταμένη θερμική καταπόνηση στους 85°C στο σκοτάδι για 3000 ώρες. Ο επίμονος αποχρωματισμός του ηλεκτρολύτη προκάλεσε μείωση των ρευμάτων βραχυκύκλωσης, ενώ οι φθορίζουσες ενώσεις που εκλύονται στον ηλεκτρολύτη τροποποίησαν την ευαισθητοποιημένη τιτανία με αποτέλεσμα τη μείωση των τάσεων ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}). Μέσω της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης και Raman μελετήθηκαν φασματοσκοπικές μεταβολές στη διεπιφάνεια φωτοηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτη. Από τη συστηματική μελέτη, τα νέα συστήματα επέδειξαν σημαντική βελτίωση στη σταθερότητά τους με τη χρήση του νέου διαλύτη. Οι κυψελίδες με τη μικρότερη συγκέντρωση ιωδίου διατήρησαν το 75% της αρχικής τους φωτοβολταϊκής απόδοσης μετά από 3000 ώρες στους 85°C.

Στην πορεία της εργασίας, μελετώνται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία, αντίθετα ηλεκτρόδια κολλοειδούς γραφίτη σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες με βάση το οξειδοαναγωγικό ζεύγος κοβαλτίου $Co^{2+/3+}$. Τα CG_{n1-n2} ηλεκτρόδια επέδειξαν εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική ικανότητα ως προς την αναγωγή των $Co(bpy)_3^{3+}$ κατιόντων, όπως επιβεβαιώθηκε από τις μετρήσεις γραμμικής βολταμετρίας και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Η βέλτιστη, ως προς τη φωτοβολταϊκή απόδοση, κυψελίδα άγγιξε το 5.3% σε συνθήκες ακτινοβολήσης 1 ήλιου, με αντίστοιχη τιμή 4.7 % για την κυψελίδα αναφοράς (αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνα). Ένα επιπλέον σημαντικό συμπέρασμα της μελέτης, είναι πως τα νέα αντίθετα ηλεκτρόδια αποδείχθηκαν κατάλληλα για εφαρμογές σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους.

Το τελευταίο μέρος της διδακτορικής διατριβής αφορά σε ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν οι περοβσκίτες Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$) και ο μεικτός $Cs_2SnI_3Br_3$ ως υλικά μεταφοράς οπών. Η επιλογή του υμενίου, του ευαισθητοποιητή και των πρόσθετων στο διάλυμα του περοβσκίτη καθόρισαν τις φωτοβολταϊκές αποδόσεις των κυψελίδων. Η ανωτερότητα του Cs_2SnI_6 περοβσκίτη έναντι των Cs_2SnBr_6 και Cs_2SnCl_6 , επιβεβαιώθηκε μέσω των χαρακτηριστικών διαγραμμάτων ρεύματος - τάσης αλλά και της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης, μέσω της οποίας προσδιορίστηκε η χαμηλή αντίσταση μεταφοράς των οπών στη διεπιφάνεια HTM/Pt και η γρήγορη μεταφορά των οπών εντός του υλικού. Διατάξεις με βάση τον Cs_2SnI_6 περοβσκίτη, μελετήθηκαν και ως προς τη σταθερότητα των φωτοβολταϊκών και ηλεκτρικών τους παραμέτρων κατά την αποθήκευσή τους στο σκοτάδι στους 40°C, όπου και αποδείχθηκαν ασταθείς.

Σχετικά με τον μεικτό περοβσκίτη, προέκυψε ομοίως η επιτυχής χρήση του ως υλικό μεταφοράς οπών καθώς παρουσίασε σχετικά χαμηλή αντίσταση μεταφοράς των οπών, με αποτέλεσμα να μπορεί να αντικαταστήσει ασταθείς υγρούς ηλεκτρολύτες και πολυμερή. Οι οπτικές ιδιότητές του και η απόδοση μεταφοράς των οπών θυμίζουν αντίστοιχα τον περοβσκίτη Cs_2SnI_6 . Επιπλέον, οι ηλιακές κυψελίδες με βάση τον μεικτό περοβσκίτη υπέδειξαν αξιοσημείωτη φωτοβολταϊκή απόδοση σε συνθήκες χαμηλής έντασης ακτινοβολίας, ενώ η υψηλή απορρόφηση του μικτού σε όλο σχεδόν το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας βελτίωσε και την κβαντική απόδοση των κυψελίδων.

10.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Ακολουθούν μερικές ενδιαφέρουσες προτάσεις για μελλοντική έρευνα με βάση την εμπειρία που αποκτήθηκε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής:

- i. Μελέτη του συστήματος του βέλτιστου ηλεκτρολύτη με βάση το βουτανονιτρίλιο με τροποποιήσεις π.χ στη συγκέντρωσή του. Στερεοποίηση του ηλεκτρολύτη για μελέτη σταθερότητας των βέλτιστων φωτοβολταϊκών συστημάτων με βάση τους ισχύοντες κανονισμούς.
- ii. Ως συνέχεια της μελέτης αλληλεπίδρασης του οξειδοαναγωγικού ζεύγους με τον ευαισθητοποιητή, θα είχε ενδιαφέρον η μελέτη και άλλων οξειδοαναγωγικών ζευγών, όπως του $\text{Co}^{2+/3+}$.
- iii. Μελέτη σταθερότητας ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων με αντίθετα ηλεκτρόδια κολλοειδούς γραφίτη.
- iv. Αντίθετα ηλεκτρόδια κολλοειδούς γραφίτη για εφαρμογή σε περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες.
- v. Μελέτη καινοτόμων, χημικά σταθερών και φιλικών προς το περιβάλλον υλικών, ως μεταφορείς οπών σε υψηλής απόδοσης ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες.

Βιβλιογραφία

- [1] "<https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained>," 2020. [Online].
- [2] F. Manzano-Agugliaro, A. Alcayde, F. G. Montoya, A. Zapata-Sierra and C. Gil, "Scientific production of renewable energies worldwide: An overview," vol. 18, pp. 134-143, 2013.
- [3] "<https://www.eia.gov>," 2018. [Online].
- [4] A. Berger and C. Tricot, "The Greenhouse Effect," vol. 13, pp. 523-549, 1992.
- [5] "https://en.wikipedia.org/wiki/Kyoto_Protocol," 2018. [Online].
- [6] "<https://www.iea.org/>," [Online].
- [7] "www.ypeka.gr," 2019. [Online].
- [8] R. Siegel and J. R. Howell, Thermal Radiation Heat Transfer, Volume III Radiation Transfer With Absorbing, Emitting, and Scattering Media, Washington: Lewis Research Center Cleveland, Ohio Scientific and Technical Information Office, National Aeronautics and Space Administration, 1971.
- [9] M. West, Solar Energy Basics and More, Fact Sheet EES-98, 1993.
- [10] C. A. Gueymard, "The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models," vol. 76, p. 423, 2004.
- [11] C. Riordan and R. Hulstron , "What is an air mass 1.5 spectrum? (solar cell performance calculations)," in *IEEE*, Kissimmee, FL, USA, USA, 1990.
- [12] C. Gueymard, D. Myers and K. Emery, "Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing," vol. 73, no. 6, p. 443–467, 2002.

- [13] P. K. Nayak, G. Garcia-Belmonte, A. Kahn, J. Bisquert and D. Cahen, "Photovoltaic efficiency limits and material disorder," vol. 5, no. 3, pp. 6022-6039, 2012.
- [14] "<http://www.cres.gr/kape>," 2019. [Online].
- [15] A. E. Becquerel, "Memoire sur les Effects d'Electriques Produits Sous l'Influence des Rayons Solaires," vol. 9, p. 561, 1839.
- [16] M. A. Green, "Photovoltaics: Coming of Age," Orlando, USA, 1990.
- [17] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power," vol. 25, pp. 676-677, 1954.
- [18] D. E. Carlson and C. R. Wronski, "Amorphous silicon solar cell," vol. 28, no. 11, p. 671-673, 1976.
- [19] "https://en.wikipedia.org/wiki/Growth_of_photovoltaics," 2018. [Online].
- [20] M. I. H. Ansari, A. Qurashi and M. K. Nazeeruddin, "Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review," vol. 35, pp. 1-24, 2018.
- [21] A. M. Bagher, M. M. A. Vahid and M. Mohsen, "Types of Solar Cells and Application," vol. 3, pp. 94-113, 2015.
- [22] K. L. Chopra, P. D. Paulson and V. Vutt, "Thin-Film Solar Cells: An Overview," vol. 12, pp. 69-92, 2004.
- [23] The German Energy Society, Planning and installing photovoltaic systems: a guide for installers, architects, and engineers, London: Earthscan, 2nd edition, 2008.
- [24] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," vol. 4, pp. 145-153, 2003.

- [25] H. K. Jun, M. A. Careem and A. K. Arof, "Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers," vol. 22, pp. 148-167, 2013.
- [26] R. Jassen, "Introduction to Polymer Solar Cells.," [Online]. [Accessed 2018].
- [27] O. Kuzmych, Development and characterization of dye- and semiconductor sensitized solar cells based on structurally organized titanium dioxide, Warsaw: University of Warsaw, 2014.
- [28] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa and M. Hanaya, "Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes," vol. 51, pp. 15894-15897, 2015.
- [29] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells," vol. 131, pp. 6050-6051, 2009.
- [30] M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt and M. Grätzel, "Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency," vol. 9, pp. 1989-1997, 2016.
- [31] 2021. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. [Accessed 15 March 2021].
- [32] Γ. Μήτρου, ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ, Εργαστήριο Οπτοηλεκτρονικής και Laser, Α.Τ.Ε.Ι. Αθήνας.
- [33] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 3, p. 510–519, 1961.
- [34] S. Rühle, "Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells," vol. 130, p. 139–147, 2016.
- [35] H. Gerischer and H. Tributsch, "Elektrochemische Untersuchungen zur spektralen Sensibilisierung von ZnO-Einkristallen," vol. 72, 1968.

- [36] S. Namba and Y. Hishiki, "Color Sensitization of Zinc Oxide with Cyanine Dyes," vol. 69, no. 3, p. 774–779, 1965.
- [37] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells," vol. 414, p. 338–344, 2001.
- [38] R. C. Nelson, "Minority carrier trapping and dye sensitization," vol. 69, p. 714–718, 1965.
- [39] H. Gerischer, "Elektrodenreaktionen mit angeregten elektronischen Zuständen," vol. 77, p. 771, 1973.
- [40] H. Tributsch, "Reaction of excited chlorophyll molecules at electrodes and in photosynthesis," vol. 16, pp. 261-269, 1972.
- [41] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," vol. 238, pp. 37-38, 1972.
- [42] K. Hauffe, H. J. Danzmann, H. Pusch, J. Range and H. Volz, "New Experiments on the sensitization of zinc oxide by means of the electrochemical cell technique," vol. 117, pp. 993-999, 1970.
- [43] M. Matsumura, Y. Nomura and H. Tsubomura, "Dye - sensitization on the photocurrent at zinc oxide electrode in aqueous electrolyte solution," vol. 50, pp. 2533-2537, 1977.
- [44] N. Alonso, V. M. Beley, P. Chartier and V. Ern, "Dye sensitization of ceramic semiconducting electrodes for photoelectrochemical conversion," vol. 15, pp. 5-10, 1981.
- [45] M. Matsumura, S. Matsudaira, H. Tsubomura, M. Takata and H. Yanagida, "Dye Sensitization and Surface Structures of Semiconductor Electrodes," vol. 19, no. 3, pp. 415-421, 1980.
- [46] S. K. Deb, S. Chen and H. Witzke. US Patent Patents 4117510, 4080488, 4118246 and 4118247, 1978.

- [47] E. Vrachnou, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, "Efficient visible light sensitization of TiO₂ by surface complexation with Fe(CN)₆⁴⁻," no. 12, pp. 868-870, 1987.
- [48] E. Vrachnou, M. Grätzel and A. J. McEvoy, "Efficient visible light photoresponse following surface complexation of titanium dioxide with transition metal cyanides," vol. 258, no. 1, pp. 193-205, 1989.
- [49] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," vol. 353, pp. 737-740, 1991.
- [50] U. Mehmood, S. Rahman, K. Harrabi, I. A. Hussein and B. V. S. Reddy, "Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells," vol. 2014, 2014.
- [51] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi and M. Grätzel, "Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells," vol. 123, pp. 1613-1624, 2001.
- [52] Y. Chiba, A. Islam, Y. Wanatabe, N. Koide and L. Y. Han, "Dye - Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%," vol. 45, no. 25, pp. 638-640, 2006.
- [53] B. C. O'Regan and J. R. Durrant, "Kinetic and Energetic Paradigms for Dye-Sensitized Solar Cells: Moving from the Ideal to the Real," vol. 42, pp. 1799-1808, 2009.
- [54] A. Mishra, M. K. R. Fischer and P. Bäuerle, "Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules," vol. 48, no. 14, pp. 2474-2499, 2009.
- [55] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Petterson, "Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 110, no. 11, p. 6595-6663, 2010.
- [56] A. Hagfeldt and M. Grätzel, "Molecular Photovoltaics," vol. 33, no. 5, pp. 269-277, 2000.

- [57] P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J. E. Moser, J. Teuscher, W. Kantlehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, "Charge Separation and Efficient Light Energy Conversion in Sensitized Mesoscopic Solar Cells Based on Binary Ionic Liquids," vol. 127, no. 18, pp. 6850-6856, 2005.
- [58] N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski and M. Grätzel, "Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films," vol. 110, no. 4, pp. 1216-1220, 1988.
- [59] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahné, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis," vol. 95, no. 1, pp. 69-96, 1995.
- [60] J. Gong, J. Liang and K. Sumathy, "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials," vol. 16, no. 8, p. 5848–5860, 2012.
- [61] W. Chen, Y. C. Qiu, Y. C. Zhong, K. S. Wong and S. Yang, "High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells Based on the Composite Photoanodes of SnO₂ Nanoparticles/ZnO Nanotetrapods," vol. 114, p. 3127–3138, 2010.
- [62] R. M. Chava and M. Kang, "Improving the photovoltaic conversion efficiency of ZnO based dye sensitized solar cells by Indium doping," vol. 692, pp. 67-76, 2017.
- [63] X. Lü, S. Ding, T. Lin, X. Mou, Z. Hong and F. Huang, "Ta₂O₅ nanowires: a novel synthetic method and their solar energy utilization," vol. 41, no. 2, pp. 622-627, 2012.
- [64] A. Hagfeldt and M. Grätzel, "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems," vol. 95, pp. 49-68, 1995.
- [65] N. - G. Park, J. van de Lagemaat and A. J. Frank, "Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase- based TiO₂ solar cells," vol. 104, no. 38, p. 8989–8994, 2000.

- [66] Θ. Στεργιόπουλος, Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός φωτοηλεκτροχημικών ηλιακών κυψελίδων, Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Πολυτεχνική, Τμήμα Γενικό, Τομέας Φυσικής, 2006.
- [67] M. Ye, X. Wen, M. Wang, J. Iocozzia, N. Zhang, C. Lin and Z. Lin, "Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes," vol. 18, pp. 155-162, 2015.
- [68] C. Sima, C. Grigoriu and S. Antohe, "Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO," vol. 519, p. 595–597, 2010.
- [69] H. C. Weerasinghe, F. Huang and Y. B. Cheng, "Fabrication of flexible dye sensitized solar cells on plastic substrates," vol. 2, p. 174–189, 2013.
- [70] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry - Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, "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," vol. 115, pp. 6382-6390, 1993.
- [71] S. Shalini, R. Balasundaraprabhu, T. Satish Kumar, N. Prabavathy, S. Senthilarasu and S. Prasanna, "Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review," vol. 40, no. 10, pp. 1303-1320, 2016.
- [72] M. Grätzel, "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells," vol. 164, p. 3–14, 2004.
- [73] N. Mohammadi, P. J. Mahon and F. Wang, "Toward rational design of organic dye sensitized solar cells (DSSC): an application to the TA-St-CA dye," vol. 40, pp. 64-71, 2012.
- [74] D. Kuciauskas, J. E. Monat, R. Villahermosa, H. B. Gray, N. S. Lewis and J. K. McCusker, "Transient absorption spectroscopy of ruthenium and osmium polypyridyl complexes adsorbed onto nanocrystalline TiO₂ photoelectrodes," vol. 106, no. 36, p. 9347–9358, 2002.

- [75] A. S. Polo, M. K. Itokazu and N. Y. M. Iha, "Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells," vol. 248, pp. 1343-1361, 2004.
- [76] A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata and H. Arakawa, "Sensitization of nanocrystalline TiO₂ film by ruthenium(II) diimine dithiolate complexes," vol. 145, pp. 135-141, 2001.
- [77] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy and M. Grätzel, "Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex," no. 18, pp. 1705-1706, 1997.
- [78] D. Kuciauskas, M. S. Freund, H. B. Gray, J. R. Winkler and N. S. Lewis, "Electron transfer dynamics in nanocrystalline titanium dioxide solar cells sensitized with ruthenium or osmium polypyridyl complexes," vol. 105, no. 2, pp. 392-403, 2001.
- [79] R. Argazzi, G. Larramona, C. Contado and C. A. Bignozzi, "Preparation and photoelectrochemical characterization of a red sensitive osmium complex containing 4,4',4''-tricarboxy-2,2':6,2''-terpyridine and cyanide ligands," vol. 164, pp. 15-21, 2004.
- [80] A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa and G. Fujihashi, "Dye sensitization of nanocrystalline titanium dioxide with square planar platinum (II) diimine dithiolate complexes," vol. 40, no. 21, pp. 5371-5380, 2001.
- [81] E. A. M. Geary, L. J. Yellowlees, L. A. Jack, I. D. H. Oswald, S. Parsons, N. Hirata, J. R. Durrant and N. Robertson, "Synthesis, Structure, and Properties of [Pt(II)(diimine)(dithiolate)] Dyes with 3,3'-, 4,4'-, and 5,5'-Disubstituted Bipyridyl: Applications in Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 44, pp. 242-250, 2005.
- [82] N. Alonso-Vante, J. F. Nierengarten and J. P. Sauvage, "Spectral sensitization of large-band-gap semiconductors (thin films and ceramics) by a carboxylated bis(1,10-phenanthroline)copper(I) complex," no. 11, pp. 1649-1654, 1994.

- [83] P. M. Jayaweera, S. S. Palayangoda and K. Tennakone, "Nanoporous TiO₂ solar cells sensitized with iron(II) complexes of bromopyrogallol red ligand," vol. 140, pp. 173-177, 2001.
- [84] S. Ferrere, "New Photosensitizers Based upon [Fe(L)₂(CN)₂] and [Fe(L)₃] (L = Substituted 2,2'-Bipyridine): Yields for the Photosensitization of TiO₂ and Effects on the Band Selectivity," vol. 12, no. 4, pp. 1083-1089, 2000.
- [85] G. Sauvé, M. E. Cass, G. Coia, S. J. Doig, I. Lauermann, K. E. Pomykal and N. S. Lewis, "Dye sensitization of nanocrystalline titanium dioxide with osmium and ruthenium polypyridyl complexes," vol. 104, no. 29, pp. 6821-6836, 2000.
- [86] K. Hara, H. Sugihara, L. P. Singh, A. Islam, R. Katoh, M. Yanagida, K. Sayama and S. Murata, "New Ru(II) phenanthroline complex photosensitizers having different number of carboxyl groups for dye-sensitized solar cells," vol. 145, pp. 117-122, 2001.
- [87] V. Aranyos, H. Grennberg, S. Tingry, S. E. Lindquist and A. Hagfeldt, "Electrochemical and photoelectrochemical investigation of new carboxylatobipyridine(bis-bipyridine)ruthenium(II) complexes for dye-sensitized TiO₂ electrodes," vol. 64, pp. 97-114, 2000.
- [88] T. P. Brewster, S. J. Konezny, S. W. Sheehan, L. A. Martini, C. A. Schmuttenmaer, V. S. Batista and R. H. Crabtree, "Hydroxamate Anchors for Improved Photoconversion in Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 52, no. 11, p. 6752-6764, 2013.
- [89] S. G. Abuabara, C. W. Cady, J. B. Baxter, C. A. Schmuttenmaer, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig and V. S. Batista, "Ultrafast Photooxidation of Mn(II)-Terpyridine Complexes Covalently Attached to TiO₂," vol. 111, pp. 11982-11990, 2007.
- [90] W. R. McNamara, R. C. Snoeberger, G. Li, J. M. Schleicher, C. W. Cady, M. Poyatos, C. A. Schmuttenmaer, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig and V. S. Batista, "Acetylacetonate anchors for robust functionalization of TiO₂ nanoparticles with Mn(II)-terpyridine complexes," vol. 130, no. 43, pp. 14329-14338, 2008.

- [91] G. Benko, J. Kallioinen, J. E. I. Korppi-Tommola, A. P. Yartsev and V. Sundstrom, "Photoinduced ultrafast dye-to-semiconductor electron injection from nonthermalized and thermalized donor states," vol. 124, no. 3, pp. 489-493, 2002.
- [92] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru and M. Grätzel, "Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers," vol. 127, no. 48, pp. 16835-16847, 2005.
- [93] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi and M. Grätzel, "A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte," vol. 2, no. 7, pp. 402-407, 2003.
- [94] F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, "Enhance the Optical Absorptivity of Nanocrystalline TiO₂ Film with High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizers for High Performance Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 130, no. 32, p. 10720–10728, 2008.
- [95] Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao and P. Wang, "Dye-Sensitized Solar Cells with a High Absorptivity Ruthenium Sensitizer Featuring a 2-(Hexylthio)thiophene Conjugated Bipyridine," vol. 113, pp. 6290-6297, 2009.
- [96] Q. Yu, Y. Wang, Z. Yi, N. Zu, J. Zhang, M. Zhang and P. Wang, "High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells: The Influence of Lithium Ions on Exciton Dissociation, Charge Recombination, and Surface States," vol. 4, no. 10, pp. 6032-6038, 2010.
- [97] Q. Yu, S. Liu, M. Zhang, N. Cai, Y. Wang and P. Wang, "An Extremely High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizer in Dye-Sensitized Solar Cells: The Effects of π -Conjugation Extension," vol. 113, p. 14559–14566, 2009.
- [98] T. Bessho, E. Yoneda, J. H. Yum, M. Guglielmi, I. Tavernelli, H. Imai, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, "New Paradigm in Molecular Engineering of Sensitizers for Solar Cell Applications," vol. 131, no. 16, p. 5930–5934, 2009.

- [99] C. Y. Chen, M. Wang, J. Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C. Ngoc-le, J. D. Decoppet, J. H. Tsai, C. Grätzel, C. G. Wu, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, "Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 3, no. 10, p. 3103–3109, 2009.
- [100] L. Han, A. Islam, H. Chen, C. Malapaka, B. Chiranjeevi, S. Zhang, X. Yang and M. Yanagida, "High-efficiency dye-sensitized solar cell with a novel co-adsorbent," vol. 5, p. 6057–6060, 2012.
- [101] K. Hara, Z. S. Wang, T. Sato, A. Furube, R. Katoh, H. Sugihara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo and S. Suga, "Oligothiophene-Containing Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 109, no. 32, p. 15476–15482, 2005.
- [102] S. Alex, U. Santhosh and S. Das, "Dye sensitization of nanocrystalline TiO₂: enhanced efficiency of unsymmetrical versus symmetrical squaraine dyes," vol. 172, no. 1, pp. 63-71, 2005.
- [103] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka and S. Uchida, "High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Metal-Free Indoline Dyes," vol. 126, no. 39, pp. 12218-12219, 2004.
- [104] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga and H. Arakawa, "Novel Conjugated Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 15, no. 2, pp. 246-252, 2005.
- [105] K. R. J. Thomas, J. T. Lin, Y. C. Hsu and K. C. Ho, "Organic dyes containing thienylfluorene conjugation for solar cells," pp. 4098-4100, 2005.
- [106] T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N. A. Anderson, X. Ai, T. Lian and S. Yanagida, "Phenyl-Conjugated Oligoene Sensitizers for TiO₂ Solar Cells," vol. 16, no. 9, pp. 1806-1812, 2004.
- [107] K. Hara, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama and H. Arakawa, "Novel polyenedyes for highly efficient dye-sensitized solar cells," pp. 252-253, 2003.
- [108] Q. Wang, W. M. Campbell, E. E. Bonfantani, K. W. Jolley, D. L. Officer, P. J. Walsh, K. Gordon, R. Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin and M.

- Grätzel, "Efficient Light Harvesting by Using Green Zn-Porphyrin-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films," vol. 109, no. 32, p. 15397–15409, 2005.
- [109] T. Komori and Y. Amao, "Dye-sensitized solar cell with the near-infrared sensitization of aluminum phthalocyanine," vol. 7, no. 2, pp. 131-136, 2003.
- [110] A. Mishra, M. K. R. Fischer and P. Bäuerle, "Metal-Free organic dyes for dye-sensitized solar cells: from structure: property relationships to design rules," vol. 48, no. 14, p. 2474–2499, 2009.
- [111] L. Smindt – Mende, U. Bach, R. Humphry Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida and M. Grätzel, "Organic dye for Highly efficient solid state Dye sensitized Solar Cells," vol. 17, no. 7, pp. 813-815, 2005.
- [112] D. P. Hagberg, X. Jiang, E. Gabrielsson, M. Linder, T. Marinado, T. Brinck, A. Hagfeldt and L. Sun, "Symmetric and unsymmetric donor functionalization. comparing structural and spectral benefits of chromophores for dye-sensitized solar cells," vol. 19, p. 7232–7238, 2009.
- [113] H. N. Tsao, J. Burschka, C. Yi, F. Kessler, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, "Influence of the interfacial charge-transfer resistance at the counter electrode in dye-sensitized solar cells employing cobalt redox shuttles," vol. 4, pp. 4921- 4924, 2011.
- [114] N. Koumura, Z. S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki and K. Hara, "Alkyl-functionalized organic dyes for efficient molecular photovoltaics," vol. 130, no. 12, p. 4202–4203, 2008.
- [115] G. G. Sonai, A. Tiihonen, K. Miettunen, P. D. Lund and A. F. Nogueira, "Long-Term Stability of Dye-Sensitized Solar Cells Assembled with Cobalt Polymer Gel Electrolyte," vol. 121, no. 33, p. 17577–17585, 2017.
- [116] Z. S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Miyashita, S. Mori and K. Hara, "Exploitation of Ionic Liquid Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells by Molecular Modification of Organic-Dye Sensitizers," vol. 21, no. 13, p. 2810–2816, 2009.

- [117] A. Kay and M. Grätzel, "Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of TiO₂ solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins," vol. 97, no. 23, p. 6272–6277, 1993.
- [118] Y. Amao, Y. Yamada and K. Aoki, "Preparation and properties of dye-sensitized solar cell using chlorophyll derivative immobilized TiO₂ film electrode," vol. 164, p. 47–51, 2004.
- [119] X. F. Wang and H. Tamiaki, "Cyclic tetrapyrrole based molecules for dye-sensitized solar cells," vol. 3, p. 94–106, 2010.
- [120] G. R. A. Kumara, S. Kaneko, M. Okuya, B. Onwona-Agyeman, A. Konno and K. Tennakone, "Shiso leaf pigments for dye-sensitized solid-state solar cell," vol. 90, no. 9, pp. 1220-1226, 2006.
- [121] V. Shanmugam, S. Manoharan, S. Anandan and R. Murugan, "Performance of dye sensitized solar cells fabricated with extracts from fruits of ivy gourd and flowers of red frangipani as sensitizers," vol. 104, p. 35–40, 2013.
- [122] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, K. G. U. Wijayantha, I. R. M. Kottegoda, V. P. S. Perera and G. M. L. P. Aponso, "Nano-porous solid-state photovoltaic cell sensitized with tannin," vol. 13, pp. 134-138, 1998.
- [123] N. M. Gomez-Ortiz, I. A. Vazquez-Maldonado, A. R. Perez-Espadas, G. J. Mena-Rejon, J. A. Azamar-Barrios and G. Oskam, "Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds," vol. 94, no. 1, pp. 40-44, 2010.
- [124] M. R. Narayan, "Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers," vol. 16, no. 1, p. 208–215, 2012.
- [125] Λ. Γκιβαλου, Μελέτη και παρασκευή ηλεκτροχημικών συστημάτων και εφαρμογές τους σε φωτοβολταϊκά, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ). Σχολή Χημικών Μηχανικών., 2017.
- [126] A. Manjceevan and J. Bandara, "Systematic stacking of PbS/CdS/CdSe multi-layered quantum dots for the enhancement of solar cell efficiency by harvesting wide solar spectrum," vol. 271, pp. 567-575, 2018.

- [127] N. R. Neale, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, M. Grätzel and A. J. Frank, "Effect of a Coadsorbent on the Performance of Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Shielding versus Band-Edge Movement," vol. 109, no. 49, p. 23183–23189, 2005.
- [128] K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama and H. Arakawa, "Effect of Additives on the Photovoltaic Performance of Coumarin-Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells," vol. 20, p. 4205–4210, 2004.
- [129] Z. S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo and K. Hara, "Thiophene-Functionalized Coumarin Dye for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: Electron Lifetime Improved by Coadsorption of Deoxycholic Acid," vol. 111, no. 19, p. 7224–7230, 2007.
- [130] J. He, G. Benkő, F. Korodi, T. Polívka, R. Lomoth, B. Åkermark, L. Sun, A. Hagfeldt and V. Sundström, "Modified Phthalocyanines for Efficient Near-IR Sensitization of Nanostructured TiO₂ Electrode," vol. 124, no. 17, p. 4922–4932, 2002.
- [131] V. S. Manthou, E. K. Pefkianakis, P. Falaras and G. C. Vougioukalakis, "Co-Adsorbents: A Key Component in Efficient and Robust Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 8, pp. 588-599, 2015.
- [132] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang and P. Li, "Effect of solvents in liquid electrolyte on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells," vol. 173, no. 1, pp. 585-591, 2007.
- [133] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama and H. Arakawa, "Influence of electrolytes on the photovoltaic performance of organic dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells," vol. 70, pp. 151-161, 2001.
- [134] T. Toyoda, N. Kato, Y. Takeda, K. Higuchi, A. Takeichi, E. Sudo, H. Tanaka, T. Motohiro and T. Sano, "Degradation analysis of dye-sensitized solar cell module after long-term stability test under outdoor working condition," vol. 93, no. 6-7, pp. 893-897, 2009.

- [135] C. Law, S. C. Pathirana, X. Li, A. Y. Anderson, P. R. F. Barnes, A. Listorti, T. H. Ghaddar and B. C. O'Regan, "Water-based electrolytes for dye-sensitized solar cells," vol. 22, no. 40, pp. 4505-4509, 2010.
- [136] Z. Yu, N. Vlachopoulos, M. Gorlov and L. Kloo, "Liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells," vol. 40, pp. 10289-10303, 2011.
- [137] A. Fukui, R. Komiya, R. Yamanaka, A. Islam and L. Han, "Effect of a redox electrolyte in mixed solvents on the photovoltaic performance of a dye-sensitized solar cell," vol. 90, no. 5, p. 649-658, 2006.
- [138] D. Shi, N. Pootrakulchote, R. Li, J. Guo, Y. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel and P. Wang, "New Efficiency Records for Stable Dye-Sensitized Solar Cells with Low-Volatility and Ionic Liquid Electrolytes," vol. 112, pp. 17046-17050, 2008.
- [139] F. Sauvage, S. Chhor, A. Marchioro, J. E. Moser and M. Grätzel, "Butyronitrile-Based Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 133, no. 33, pp. 13103-13109, 2011.
- [140] K. M. Lee, V. Suryanarayanan and K. C. Ho, "Influences of different TiO₂ morphologies and solvents on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells," vol. 188, no. 2, p. 635-641, 2009.
- [141] G. Boschloo and A. Hagfeldt, "Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 42, no. 11, p. 1819-1826, 2009.
- [142] J. Cong, X. Yang, L. Kloo and L. Sun, "Iodine/iodide-free redox shuttles for liquid electrolyte-based dye-sensitized," vol. 5, no. 11, pp. 9180-9194, 2012.
- [143] S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo and A. Hagfeldt, "Design of Organic Dyes and Cobalt Polypyridine Redox Mediators for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 132, no. 46, pp. 16714-16724, 2010.
- [144] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the

- molecular engineering of porphyrin sensitizers," vol. 6, no. 3, pp. 242-247, 2014.
- [145] B. M. Klahr and T. W. Hamann, "Performance Enhancement and Limitations of Cobalt Bipyridyl Redox Shuttles in Dye - Sensitized Solar Cells," vol. 113, pp. 14040-14045, 2009.
- [146] D. Xu, H. Zhang, X. Chen and F. Yan, "Imidazolium functionalized cobalt tris(bipyridyl) complex redox shuttles for high efficiency ionic liquid electrolyte dye-sensitized solar cells," vol. 1, no. 38, pp. 11933-11941, 2013.
- [147] H. N. Tsao, P. Comte, C. Yi and M. Grätzel, "Avoiding Diffusion Limitations in Cobalt(III/II)-Tris(2,2'-Bipyridine)-Based Dye-Sensitized Solar Cells by Tuning the Mesoporous TiO₂ Film Properties," vol. 13, pp. 2976-2981, 2012.
- [148] L. Giribabu, R. Bolligarla and M. Panigrahi, "Recent Advances of Cobalt(II/III) Redox Couples for Dye-Sensitized Solar Cell Applications," vol. 15, no. 4, p. 760–788, 2015.
- [149] H. Wang and L. M. Peter, "Influence of Electrolyte Cations on Electron Transport and Electron Transfer in Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 116, p. 10468–10475, 2012.
- [150] G. Boschloo, L. Häggman and A. Hagfeldt, "Quantification of the Effect of 4-tert-Butylpyridine Addition to I⁻/I₃⁻ Redox Electrolytes in Dye-Sensitized Nanostructured TiO₂ Solar Cells," vol. 110, no. 26, pp. 13144-13150, 2006.
- [151] G. Boschloo, H. Lindström, E. Magnusson, A. Holmberg and A. Hagfeldt, "Optimization of dye-sensitized solar cells prepared by compression method," vol. 148, no. 1-3, pp. 11-15, 2002.
- [152] S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel and A. J. Frank, "Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells," vol. 101, no. 14, pp. 2576-2582, 1997.
- [153] G. Schlichthörl, S. Y. Huang, J. Sprague and A. J. Frank, "Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy," vol. 101, no. 41, pp. 8141-8155, 1997.

- [154] S. Nakade, T. Kanzaki, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada and S. Yanagida, "Role of Electrolytes on Charge Recombination in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cell (1): The Case of Solar Cells Using the I⁻/I₃⁻ Redox Couple," vol. 109, no. 8, p. 3480–3487, 2005.
- [155] L. Kloo and M. Gorlova, "Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells," no. 20, pp. 2655-2666, 2008.
- [156] N. Kopidakis, N. R. Neale and A. J. Frank, "Effect of an Adsorbent on Recombination and Band-Edge Movement in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Evidence for Surface Passivation," vol. 110, no. 25, pp. 12485-12489, 2006.
- [157] K. M. Lee, V. Suryanarayanan, K. C. Ho, K. R. J. Thomas and J. T. Lin, "Effects of co-adsorbate and additive on the performance of dye-sensitized solar cells: A photophysical study," vol. 91, no. 15-16, pp. 1426-1431, 2007.
- [158] T. Stergiopoulos, E. Rozi, C. S. Karagianni and P. Falaras, "Influence of electrolyte co-additives on the performance of dye-sensitized solar cells," vol. 6, no. 1, pp. 307-313, 2011.
- [159] N. Papageorgiou, W. Maier and M. Grätzel, "An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media," vol. 144, no. 3, p. 876–884, 1997.
- [160] S. Yun, A. Hagfeldt and T. Ma, "Pt-free counter electrode for dye-sensitized solar cells with high efficiency," vol. 26, p. 6210–6237, 2014.
- [161] S. Thomas, T. Deepak, G. Anjusree, T. Arun, S. Naira and A. Nair, "A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells," vol. 2, p. 4474–4490, 2014.
- [162] J. Wu, Y. Li, Q. Tang, G. Yue, J. Lin, M. Huang and L. Meng, "Bifacial dye-sensitized solar cells: A strategy to enhance overall efficiency based on transparent polyaniline electrode," vol. 4, no. 1, pp. 4028-4034, 2014.
- [163] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, Y. Lin, Xie and Y. Wei, "Counter electrodes in dye-sensitized solar cells," vol. 46, pp. 5975-6023, 2017.

- [164] G. Tsekouras, A. J. Mozer and G. G. Wallace, "Enhanced performance of dye sensitized solar cells utilizing platinum electrodeposited counter electrodes," vol. 155, no. 7, p. K124–K128, 2008.
- [165] X. Fang, T. Ma, G. Guan, M. Akiyama and E. Abe, "Performances characteristics of dye-sensitized solar cells based on counter electrodes with Pt films of different thickness," vol. 164, no. 1–3, pp. 179-182, 2004.
- [166] G. Syrokostas, A. Siokou, G. Leftheriotis and P. Yianoulis, "Degradation mechanisms of Pt counter electrodes for dye sensitized solar cells," vol. 103, p. 119–127, 2012.
- [167] A. Hartmann, M. Neilson, R. Lamb, K. Watanabe and J. Scott, "Ruthenium oxide and strontium ruthenate electrodes for ferroelectric thin-films capacitors," vol. 70, p. 239–242, 2000.
- [168] J. Han, K. Yoo, M. Ko, B. Yu, Y. Noh and O. Song, "Effect of the thickness of the Ru-coating on a counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell," vol. 18, pp. 105-108, 2012.
- [169] H. Snaith, A. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. Friend and M. Grätzel, "Efficiency enhancements in solid-state hybrid solar cells via reduced charge recombination and increased light capture.," vol. 7, no. 11, p. 3372–3376, 2007.
- [170] J. Xia, C. Yuan and S. Yanagida, "Novel Counter Electrode V₂O₅/Al for Solid Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 2, p. 2136–2139, 2010.
- [171] B. He, X. Meng and Q. Tang, "Low-Cost Counter Electrodes From CoPt Alloys For Efficient Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 6, p. 4812–4818, 2014.
- [172] C. Zhang, L. Deng, P. Zhan, X. Ren, Y. Li and T. Xe, "Mesoporous NiCo₂O₄ networks with enhanced performance as counter electrodes for dye-sensitized solar cells," vol. 46, pp. 4403-4411, 2017.
- [173] L. Wang, H. Liu, R. Konic, J. Misewich and S. Wang, "Carbon nanotube-based heterostructures for solar energy applications," vol. 42, p. 8134–8156, 2013.

- [174] J. Roy-Mayhew and I. Aksay, "Graphene Materials and Their Use in Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 114, p. 6323, 2014.
- [175] H. Shiraza and F. Astarai, "Carbonaceous materials as substitutes for conventional dye-sensitized solar cell counter electrodes," vol. 3, p. 20849–20862, 2015.
- [176] J. D. Roy-Mayhew, G. Boschloo, A. Hagfeldt and I. A. Aksay, "Functionalized Graphene Sheets as a Versatile Replacement for Platinum in Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 4, p. 2794–2800, 2012.
- [177] R. Costa, F. Lodermeier, R. Casillas and D. Guldi, "Recent advances in multifunctional nanocarbons used in dye-sensitized solar cells," vol. 7, p. 1281–1296, 2014.
- [178] Y. Altin, M. Tas, I. Borazan, A. Demir and A. Bedeloglu, "Solution-processed transparent conducting electrodes with graphene, silver nanowires and PEDOT: PSS as alternative to ITO," vol. 302, pp. 75-81, 2016.
- [179] G. Heywang and F. Jonas, "Poly(alkylenedioxythiophene)s—new, very stable conducting polymers," vol. 4, p. 116–118, 1992.
- [180] W. Wei, H. Wang and Y. H. Hu, "A review on PEDOT-based counter electrodes for dye-sensitized solar cells," vol. 38, p. 1099–1111, 2014.
- [181] J. Burschka, V. Brault, S. Ahmad, L. Breau, M. K. Nazeeruddin, B. Marsan, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, "Influence of the counter electrode on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using a disulfide/thiolate redox electrolyte," vol. 5, p. 6089–6097, 2012.
- [182] B. Park, M. Pazoki, K. Aitola, S. Jeong, E. M. J. Johansson, A. Hagfeldt and G. Boschloo, "Understanding interfacial charge transfer between metallic PEDOT counter electrodes and a cobalt redox shuttle in dye-sensitized solar cells," vol. 6, no. 3, pp. 274-279, 2014.
- [183] S. Ahmad, T. Bessho, F. Kessler, E. Baranoff, J. Frey, C. Yi, M. Grätzel and M. K. Nazeeruddin, "A new generation of platinum and iodine free efficient dye-sensitized solar cells," vol. 14, p. 10631–10639, 2012.

- [184] Q. Jiang, G. Li and X. Gao, "Highly ordered TiN nanotube arrays as counter electrodes for dye-sensitized solar cells," no. 44, p. 6720–6722, 2009.
- [185] J. S. Jang, D. J. Ham, E. Ramasamy, J. Lee and J. S. Lee, "Platinum-free tungsten carbides as an efficient counter electrode for dye sensitized solar cells," vol. 46, p. 8600–8602, 2010.
- [186] E. Ramasamy, C. Jo, A. Anthonysamy, I. Jeong, J. K. Kim and J. Lee, "Soft-Template Simple Synthesis of Ordered Mesoporous Titanium Nitride-Carbon Nanocomposite for High Performance Dye-Sensitized Solar Cell Counter Electrodes," vol. 24, p. 1575–1582, 2012.
- [187] Y. Li, H. Wang, Q. Feng, G. Zhou and Z. Wang, "Graphene Quantum-Dot-Doped Polypyrrole Counter Electrode for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 5, p. 8217–8224, 2013.
- [188] Z. Li, F. Gong, G. Zhou and Z. Wang, "NiS₂/Reduced Graphene Oxide Nano composites for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 117, p. 6561–6566, 2013.
- [189] A. Arbab, K. Sun, I. Sahito, M. Qadir, Y. Choi and S. Jeong, "A Novel Activated-Charcoal-Doped Multiwalled Carbon Nanotube Hybrid for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Outperforming Pt Electrode," vol. 8, no. 11, p. 7471–7482, 2016.
- [190] C. T. Li, C. T. Lee, S. R. Li, C. P. Lee, I. T. Chiu, R. Vittal, N. L. Wu, S. S. Sun and K. C. Ho, "Composite films of carbon black nanoparticles and sulfonated-polythiophene as flexible counter electrodes for dye-sensitized solar cells," vol. 302, p. 155–163, 2016.
- [191] H. Sun, Y. Luo, Y. Zhang, D. Li, Z. Yu, K. Li and Q. Meng, "In Situ Preparation of a Flexible Polyaniline/Carbon Composite Counter Electrode and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 114, p. 11673–11679, 2010.
- [192] C. Tsai, W. Huang, Y. Hsu, C. Shih, I. Teng and Y. Yu, "Poly(o-methoxyaniline) doped with an organic acid as cost-efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells," vol. 213, p. 791–801, 2016.

- [193] J. B. Baxter, "Commercialization of dye sensitized solar cells: Present status and future research needs to improve efficiency, stability, and manufacturing," vol. 30, no. 2, pp. 020801-020819, 2012.
- [194] M. I. Asghar, K. Miettunen, J. Halme, P. Vahermaa, M. Toivola, K. Aitola and P. Lund, "Review of stability for advanced dye solar cells," vol. 3, pp. 418-426, 2010.
- [195] H. Desilvestro, M. Bertoz, S. Tulloch and G. E. Tulloch, "Packaging, Scale-up, and Commercialization of Dye Solar Cells," in *Dye-sensitized Solar Cells*, Lausanne, CRC Press, 2010.
- [196] M. Grätzel, "Mesoscopic Solar Cells for Electricity and Hydrogen Production from Sunlight," vol. 34, pp. 8-13, 2005.
- [197] A. Hinsch, J. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer and J. Ferber, "Long-term stability of dye-sensitized solar cells," vol. 9, p. 425–438, 2001.
- [198] Desilvestro, M. Bertoz, S. Tulloch and G. Tulloch, "Packaging, scaling and commercialization of Dye Solar Cells," 2009.
- [199] P. M. Sommeling, M. Späth, H. J. P. Smit, N. J. Bakker and J. M. Kroon, "Long-term stability testing of dye-sensitized solar cells," vol. 164, no. 1-3, p. 137–144, 2004.
- [200] P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, "Stable $\geq 8\%$ efficient nanocrystalline dye-sensitized solar cell based on an electrolyte of low volatility," vol. 86, pp. 1235081-1235083, 2005.
- [201] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, "Stable Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Tetracyanoborate Ionic Liquid Electrolyte," vol. 128, no. 24, pp. 7732-7733, 2006.
- [202] P. Wang, L. Yang, H. Wu, Y. Cao, J. Zhang, N. Xu, S. Chen, J. D. Decoppet, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, "Stable and Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cell Based on Ionic Liquid Electrolyte," vol. 2, no. 10, pp. 2145-2153, 2018.

- [203] N. V. Krishna, J. V. Krishna, S. P. Singh, L. Giribabu, L. Han, I. Bedja, R. K. Gupta and A. Islam, "Donor- π -Acceptor Based Stable Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: Effect of π -Conjugated Spacers," vol. 121, no. 12, p. 6464–6477, 2017.
- [204] H. Pettersson and T. Gruszecki, "Long-term stability of low-power dye-sensitised solar cells prepared by industrial methods," vol. 70, no. 2, pp. 203-212, 2001.
- [205] R. Kern, N. van der Burg, G. Chmiel, J. Ferber, G. Hasenhindl, A. Hinsch, R. Kinderman, J. M. Kroon, A. Meyer, T. Meyer, R. Niepmann, J. A. M. Vam Roosmalen, C. Schill, P. Sommeling, M. Späth and I. Uhlendorf, "Long term stability of dye-sensitised solar cells for large area power applications," vol. 8, no. 4, pp. 284-288, 2000.
- [206] M. Grätzel, "Photovoltaic performance and long-term stability of dye-sensitized meosocopic solar cells," vol. 9, no. 5-6, pp. 578-583, 2006.
- [207] R. Harikisun and H. Desilvestro, "Long-term stability of dye solar cells," vol. 85, no. 6, pp. 1179-1188, 2011.
- [208] L. Yang, A. T. Barrows, D. G. Lidzey and T. Wang, "Recent progress and challenges of organometal halide perovskite solar cells," vol. 79, no. 2, pp. 026501-026526, 2016.
- [209] M. Liu, M. B. Johnston and H. J. Snaith, "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition," vol. 501, p. 395–398, 2013.
- [210] J. S. Manser and P. V. Kamat, "Band Filling With Free Charge Carriers In Organometal Halide Perovskites," vol. 8, p. 737–743, 2014.
- [211] N. Pellet, P. Gao, G. Gregori, T. Y. Yang, M. K. Nazeeruddin, J. Maier and M. Grätzel, "Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting," vol. 53, no. 12, pp. 3151-3157, 2014.
- [212] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok , "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange," vol. 348, no. 6240, pp. 1234-1237, 2015.

- [213] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas and M. G. Kanatzidis, "Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties," vol. 52, no. 15, pp. 9019-9038, 2013.
- [214] Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S. S. Pandey, T. Ma and S. Hayase, "CH₃NH₃Sn_xPb(1-x)I₃ Perovskite Solar Cells Covering up to 1060 nm," vol. 5, no. 6, pp. 1004-1011, 2014.
- [215] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal and S. I. Seok, "Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells," vol. 13, no. 4, pp. 1764-1769, 2013.
- [216] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. H. Chang and M. G. Kanatzidis, "Lead-free solid-state organic-inorganic halide Perovskite solar cells," vol. 8, pp. 489-494, 2014.
- [217] S. De Wolf, J. Holovsky, S. J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F. J. Haug, J. H. Yum and C. Ballif, "Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance," vol. 5, no. 6, p. 1035–1039, 2014.
- [218] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, M. Y. Lam, ., M. Grätzel, S. G. Mhaisalkar and T. C. Sum, "Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic–Inorganic CH₃NH₃PbI₃," vol. 342, no. 6156, p. 344–347, 2013.
- [219] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza and H. Snaith, "Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber," vol. 342, no. 6156, pp. 341-344, 2013.
- [220] T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. K. Schreyer, F. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Grätzel and T. White, "Synthesis and Crystal Chemistry of the Hybrid Perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for Solid State Sensitised Solar Cell Applications," vol. 1, no. 18, pp. 5628-5641, 2013.

- [221] H. L. Wells, "Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide," vol. 3, no. 1, p. 195–210, 1893.
- [222] C. K. MØLLER, "Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbohalides," vol. 182, p. 1436, 1958.
- [223] A. Kojima, K. Teshima, R. Yaegashi, T. Miyasaka and Y. Shirai, "Novel Photoelectrochemical Cell (I) Using a Halogenated Lead Compound as a Visible Light Sensitizer," Tokyo Metropolitan University, 2006.
- [224] J. H. Im, C. R. Lee, J. W. Lee, S. W. Park and N. G. Park, "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell," vol. 3, no. 10, pp. 4088-4093, 2011.
- [225] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites," vol. 338, p. 643–647, 2012.
- [226] H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel and N. G. Park, "Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%," vol. 2, p. 591, 2012.
- [227] J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C. S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H. J. Kim, A. Sarkar, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel and S. I. Seok, "Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors," vol. 7, no. 6, pp. 486-491, 2013.
- [228] J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells," vol. 499, p. 316–319, 2013.
- [229] A. T. Barrows, A. J. Pearson, C. K. Kwak, A. D. F. Dunbar, A. R. Buckley and D. G. Lidzey, "Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition," vol. 7, pp. 2944-2950, 2014.
- [230] B. R. Sutherland, S. Hoogland, M. M. Adachi, P. Kanjanaboos, C. T. Wong, J. J. McDowell, J. Xu, O. Voznyy, Z. Ning, A. J. Houtepen and E. H. Sargent,

- "Perovskite thin films via atomic layer deposition," vol. 27, no. 1, pp. 53-58, 2015.
- [231] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu and S. Seok, "Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells," vol. 13, pp. 897-903, 2014.
- [232] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T. Song, H. S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu and Y. Yang, "Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells," vol. 345, no. 6196, pp. 542-546, 2014.
- [233] D. Bi, C. Yi, J. Luo, J. D. Décoppet, F. Zhang, S. M. Zakeeruddin, X. Li, A. Hagfeldt and M. Grätzel, "Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%," vol. 1, 2016.
- [234] L. K. Ono, E. J. Juarez-Perez and Y. Qi, "Progress on Perovskite Materials and Solar Cells with Mixed Cations and Halide Anions," vol. 9, no. 36, p. 30197–30246, 2017.
- [235] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok, "Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells," vol. 517, no. 7535, p. 476–480, 2015.
- [236] W. S. Yang, B. W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh and S. Seok, "Iodide management in formamidinium-lead-halide–based perovskite layers for efficient solar cells," vol. 356, p. 1376–1379, 2017.
- [237] N. J. Jeon, H. Na, E. H. Jung, T. Y. Yang, Y. G. Lee, G. Kim, H. W. Shin, S. Seok, J. Lee and J. Seo, "A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells," vol. 3, no. 8, p. 682–689, 2018.
- [238] Q. Tai, P. You, H. Sang, Z. Liu, C. Hu, H. L. Chan and F. Yan, "Efficient and stable perovskite solar cells prepared in ambient air irrespective of the humidity," vol. 7, 2016.

- [239] X. Li, W. Zhang, Y. C. Wang, W. Zhang, H. Q. Wang and J. Fang, "In-situ cross-linking strategy for efficient and operationally stable methylammonium lead iodide solar cells," vol. 9, 2018.
- [240] Z. Zhu, D. Zhao, C. C. Chueh, X. Shi, Z. Li and A. K. Y. Jen, "Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Enabled by All-Crosslinked Charge-Transporting Layers," vol. 2, no. 1, p. 168–183, 2018.
- [241] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, J. Chen, Y. Yang, M. Grätzel and H. Han, "A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability," vol. 345, no. 6194, pp. 295-298, 2014.
- [242] J. Yan, S. Lin, X. Qiu, H. Chen, K. Li, Y. Yuan, M. Long, B. Yang, Y. Gao and C. Zhou, "Accelerated hole-extraction in carbon-electrode based planar perovskite solar cells by moisture-assisted post-annealing," vol. 114, 2019.
- [243] Y. Sun, X. Fang, Z. Ma, L. Xu, Y. Lu, Q. Yu, N. Yuan and J. Ding, "Enhanced UV-light stability of organometal halide perovskite solar cells with interface modification and a UV absorption layer," vol. 5, p. 8682–8687, 2017.
- [244] J. Jin, H. Li, C. Chen, B. Zhang, W. Bi, Z. Song, L. Xu, B. Dong, H. Song and Q. Dai, "Improving Efficiency and Light Stability of Perovskite Solar Cells by Incorporating $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} Nanophosphor into the Mesoporous TiO_2 Layer," p. 2096–2102, 2018.
- [245] F. Matteocci, L. Cinà, E. Lamanna, S. Cacovich, G. Divitini, P. A. Midgley, C. Ducati and A. Di Carlo, "Encapsulation for long-term stability enhancement of perovskite solar cells," vol. 30, p. 162–172, 2016.
- [246] Q. Tai, K. C. Tang and F. Yan, "Recent progress of inorganic perovskite solar cells," vol. 12, pp. 2375-2405, 2019.
- [247] Z. Chen, J. J. Wang, Y. Ren, C. Yu and K. Shum, "Schottky solar cells based on CsSnI_3 thin-films," vol. 101, 2012.
- [248] M. H. Kumar, S. Dharani, W. L. Leong, P. P. Boix, R. P. Prabhakar, T. Baikie, C. Shi, H. Ding, R. Ramesh, M. Asta, M. Grätzel, S. G. Mhaisalkar and N. Mathews, "Lead-Free Halide Perovskite Solar Cells with High

- Photocurrents Realized Through Vacancy Modulation," vol. 26, no. 41, pp. 7122-7127, 2014.
- [249] M. Kulbak, S. Gupta, N. Kedem, I. Levine, T. Bendikov, G. Hodes and D. Cahen, "Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskite-based solar cells," vol. 7, no. 1, pp. 167-172, 2016.
- [250] R. J. Sutton, G. E. Eperon, L. Miranda, E. S. Parrott, B. A. Kamino, J. B. Patel, M. T. Hörantner, M. B. Johnston, A. A. Haghighirad, D. T. Moore and H. J. Snaith, "Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells," vol. 6, no. 8, 2016.
- [251] P. Wang, X. Zhang, Y. Zhou, Q. Jiang, Q. Ye, Z. Chu, X. Li, X. Yang, Z. Yin and J. You, "Solvent-controlled growth of inorganic perovskite films in dry environment for efficient and stable solar cells," vol. 9, 2018.
- [252] I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang and M. G. Kanatzidis, "All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency," vol. 485, no. 7399, pp. 486-489, 2013.
- [253] B. Lee, C. C. Stoumpos, N. J. Zhou, F. Hao, C. Malliakas, C. Y. Yeh, T. J. Marks, M. G. Kanatzidis and R. P. H. Chang, "Air-Stable Molecular Semiconducting Iodosalts for Solar Cell Applications: Cs₂SnI₆ as a Hole Conductor," vol. 136, no. 43, p. 15379–15385, 2014.
- [254] B. H. Hamadani and B. P. Dougherty, "Solar cell characterization," in *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic (PV) Cells*, New York, Springer, Cham, 2016.
- [255] M. Pazoki, U. B. Cappel, E. M. J. Johansson, G. Boschloo and A. Hagfeldt, "Characterization techniques for dye-sensitized solar cells," vol. 10, pp. 672-709, 2017.
- [256] B. Qi and J. Wang, "Fill factor in organic solar cells," vol. 15, no. 23, pp. 8972-8982, 2013.
- [257] Q. Wang, J. E. Moser and M. Grätzel, "Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 109, no. 31, pp. 14945-14953, 2005.

- [258] J. R. Macdonald, "Impedance spectroscopy," vol. 20, p. 289–305, 1992.
- [259] A. Sacco, "Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells," vol. 79, pp. 814 - 829, 2017.
- [260] R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl and J. Luther, "Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions," vol. 47, no. 26, pp. 4213-4225, 2002.
- [261] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, "Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids," vol. 111, pp. 6550-6560, 2007.
- [262] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, G. Boschloo and A. Hagfeldt, "Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy," vol. 87, no. 1-4, pp. 117 - 131, 2005.
- [263] H. Choi, C. Nahm, J. Kim, J. Moon, S. Nam, D. R. Jung and B. Park, "The effect of TiCl₄-treated TiO₂ compact layer on the performance of dye-sensitized solar cell," vol. 12, no. 3, pp. 737-741, 2012.
- [264] A. J. Frank, N. Kopidakis and J. van de Lagemaat, "Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties," vol. 248, no. 13-14, pp. 1165-1179, 2004.
- [265] A. Kay, Solar cells based on dye sensitized nanocrystalline TiO₂ electrodes, Ph. D dissertation, Lausanne, Switzerland: Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 1994.
- [266] S. Ito, K. Ishikawa, C. J. Wen, S. Yoshida and T. Watanabe, "Dye-Sensitized Photocells with Meso-Macroporous TiO₂ Film Electrodes," vol. 73, no. 11, pp. 2609-2614, 2000.
- [267] P. J. Cameron and L. M. Peter, "Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells," vol. 107, no. 51, p. 14394–14400, 2003.

- [268] K. Zhu, E. A. Schiff, N. G. Park, J. van de Lagemaat and A. J. Frank, "Determining the locus for photocarrier recombination in dye-sensitized solar cells," vol. 80, pp. 685-687, 2002.
- [269] S. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Pechy, U. Bach, L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin, A. Kay, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, "Control of dark current in photoelectrochemical (TiO₂/I⁻-I₃⁻) and dye-sensitized solar cells," no. 34, p. 4351-4353, 2005.
- [270] M. Konstantakou, P. Falaras and T. Stergiopoulos, "Blocking recombination in Ru(II) complex-sensitized solar cells by incorporating co-adsorbents as additives in the Co(II)/(III)-based redox electrolytes," vol. 82, pp. 109-115, 2014.
- [271] S. M. Feldt, G. Wang, G. Boschloo and A. Hagfeldt, "Effects of Driving Forces for Recombination and Regeneration on the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells using Cobalt Polypyridine Redox Couples," vol. 115, p. 21500-21507, 2011.
- [272] R. Hattori and H. Goto, "Carrier leakage blocking effect of high temperature sputtered TiO₂ film on dye-sensitized mesoporous photoelectrode," vol. 515, no. 20-21, pp. 8045-8049, 2007.
- [273] W. Y. Gan, S. W. Lam, K. Chiang, R. Amal, H. Zhao and M. P. Brungs, "Novel TiO₂ thin film with non-UV activated superwetting and antifogging behaviours," vol. 17, no. 10, p. 952-954, 2007.
- [274] M. Thelakkat, C. Schmitz and H. W. Schmidt, "Fully Vapor-Deposited Thin Layer Titanium Dioxide Solar Cells," vol. 14, no. 8, p. 577-581, 2002.
- [275] B. Peng, G. Jungmann, C. Jäger, D. Haarer, H. W. Schmidt and M. Thelakkat, "Systematic investigation of the role of compact TiO₂ layer in solid state dye-sensitized TiO₂ solar cells," vol. 248, no. 13-14, pp. 1479-1489, 2004.
- [276] P. M. Sommeling, B. C. O'Regan, R. R. Haswell, H. J. P. Smit, N. J. Bakker, J. J. T. Smits, J. M. Kroon and J. A. M. van Roosmalen, "Influence of a TiCl₄ Post-Treatment on Nanocrystalline TiO₂ Films in Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 110, no. 39, p. 19191-19197, 2006.

- [277] B. C. O'Regan, J. R. Durrant, P. M. Sommeling and N. J. Bakker, "Influence of the TiCl₄ treatment on Nanocrystalline TiO₂ Films in Dye-Sensitized Solar Cells. 2. Charge Density, Band Edge Shifts, and Quantification of Recombination Losses at Short Circuit," vol. 111, no. 37, p. 14001–14010, 2007.
- [278] F. Bella, S. Galliano, G. Piana, G. Giacona, G. Viscardi, M. Grätzel, C. Barolo and C. Gerbaldi, "Boosting the efficiency of aqueous solar cells: a photoelectrochemical estimation on the effectiveness of TiCl₄ treatment," vol. 302, pp. 31-37, 2019.
- [279] S. Carli, L. Casarin, G. Bergamini, S. Caramori and C. A. Bignozzi, "Conductive PEDOT Covalently Bound to Transparent FTO Electrodes," vol. 118, p. 16782–16790, 2014.
- [280] Y. Shang, S. Hao, C. Yang and G. Chen, "Enhancing Solar Cell Efficiency Using Photon Upconversion Materials," vol. 5, no. 4, pp. 1782-1809, 2015.
- [281] Z. S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima and H. Arakawa, "Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell," vol. 248, no. 13–14, pp. 1381-1389, 2004.
- [282] C. S. Chou, M. G. Guo, K. H. Liu and Y. S. Chen, "Preparation of TiO₂ particles and their applications in the light scattering layer of a dye-sensitized solar cell," vol. 92, pp. 224-233, 2012.
- [283] S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%," vol. 516, no. 14, pp. 4613-4619, 2008.
- [284] N. Koumura, Z. S. Wang, M. Miyashita, Y. Uemura, H. Sekiguchi, Y. Cui, A. Mori, S. Mori and K. Hara, "Substituted carbazoles for efficient molecular photovoltaics: long electron lifetime and high open circuit voltage performance," vol. 19, no. 27, pp. 4829-4836, 2009.
- [285] X. Jiang, K. M. Karlsson, E. Gabrielsson, E. M. J. Johansson, M. Quintana, M. Karlsson, L. Sun, G. Boschloo and A. Hagfeldt, "Highly Efficient Solid-

- State Dye-Sensitized Solar Cells Based on Triphenylamine Dyes," vol. 21, no. 15, p. 2944–2952, 2011.
- [286] S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida and M. Grätzel, "High-Efficiency Organic-Dye-Sensitized Solar Cells Controlled by Nanocrystalline-TiO₂ Electrode Thickness," vol. 18, no. 9, pp. 1202-1205, 2006.
- [287] J. Nelson and R. E. Chandler, "Random walk models of charge transfer and transport in dye sensitized systems," vol. 248, no. 13-14, pp. 1181-1194, 2004.
- [288] S. Aghazada, P. Gao, A. Yella, G. Marotta, T. Moehl, J. Teuscher, J. E. Moser, F. De Angelis, M. Grätzel and M. K. Nazeeruddin, "Ligand Engineering for the Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Ruthenium Sensitizers and Cobalt Electrolytes," vol. 55, no. 13, p. 6653–6659, 2016.
- [289] H. N. Tsao, C. Yi, T. Moehl, J. H. Yum, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, "Cyclopentadithiophene Bridged Donor–Acceptor Dyes Achieve High Power Conversion Efficiencies in Dye-Sensitized Solar Cells Based on the tris-Cobalt Bipyridine Redox Couple," vol. 4, no. 5, p. 591–594, 2011.
- [290] D. Zhou, Q. Yu, N. Cai, Y. Bai, Y. Wang and P. Wang, "Efficient organic dye-sensitized thin-film solar cells based on the tris(1,10-phenanthroline)cobalt(II/III) redox shuttle," vol. 4, no. 6, p. 2030, 2011.
- [291] Y. Bai, J. Zhang, D. Zhou, Y. Wang, M. Zhang and P. Wang, "Engineering Organic Sensitizers for Iodine-Free Dye-Sensitized Solar Cells: Red-Shifted Current Response Concomitant with Attenuated Charge Recombination," vol. 133, no. 30, p. 11442–11445, 2011.
- [292] T. W. Hamann and J. W. Ondersma, "Dye-sensitized solar cell redox shuttles," vol. 4, no. 2, p. 370–381, 2011.
- [293] M. Liberatore, A. Petrocco, F. Caprioli, C. La Mesa, F. Decker and C. A. Bignozzi, "Mass transport and charge transfer rates for Co(III)/Co(II) redox couple in a thin-layer cell," vol. 55, p. 4025–4029, 2010.

- [294] A. Yella, S. Mathew, S. Aghazada, P. Comte, M. Grätzel and M. K. Nazeeruddin, "Dye-sensitized solar cells using cobalt electrolytes: The influence of porosity and pore size to achieve high-efficiency," vol. 5, pp. 2833-2843, 2017.
- [295] J. N. Hart, D. Menzies, Y. B. Cheng, G. P. Simon and L. Spiccia, "TiO₂ sol-gel blocking layers for dye-sensitized solar cells," vol. 9, no. 5-6, pp. 622-626, 2006.
- [296] I. P. Liu, W. H. Lin, C. M. Tseng-Shan and Y. L. Lee, "The Importance of Compact Blocking Layers to the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells under Ambient Light Conditions," vol. 10, no. 45, pp. 38900-38905, 2018.
- [297] A. I. Kontos, A. G. Kontos, D. S. Tsoukleris, G. D. Vlachos and P. Falaras, "Superhydrophilicity and photocatalytic property of nanocrystalline titania sol-gel films," vol. 515, no. 18, pp. 7370-7375, 2007.
- [298] A. G. Kontos, T. Stergiopoulos, G. Tsiminis, Y. S. Raptis and P. Falaras, "In situ micro- and macro-Raman investigation of the redox couple behavior in DSSCS," vol. 361, no. 3, pp. 761-768, 2008.
- [299] P. Falaras, "Synergetic effect of carboxylic acid functional groups and fractal surface characteristics for efficient dye sensitization of titanium oxide," vol. 53, pp. 163-175, 1998.
- [300] J. R. Ferraro and K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, San Diego: ACADEMIC Press, Inc., 1994.
- [301] T. Stergiopoulos, M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff and P. Falaras, "Resonance micro-Raman spectrophotocatalysis on nanocrystalline TiO₂ thin film electrodes sensitized by Ru(II) complexes," vol. 248, no. 13-14, pp. 1407-1420, 2004.
- [302] J. N. Clifford, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel and J. R. Durrant, "Dye Dependent Regeneration Dynamics in Dye Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: Evidence for the Formation of a Ruthenium Bipyridyl Cation/Iodide Intermediate," vol. 111, no. 17, pp. 6561-6567, 2007.

- [303] H. Greijer-Agrell, J. Lindgren and A. Hagfeldt, "Coordinative interactions in a dye-sensitized solar cell," vol. 164, no. 1-3, pp. 23-27, 2004.
- [304] Z. Zhang, S. M. Zakeeruddin, B. C. O'Regan, R. Humphry-Baker and M. Grätzel, "Influence of 4-Guanidinobutyric Acid as Coadsorbent in Reducing Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 109, no. 46, p. 21818–21824, 2005.
- [305] G. C. Vougioukalakis, T. Stergiopoulos, A. G. Kontos, E. K. Pefkianakis, K. Papadopoulos and P. Falaras, "Novel Ru(II) sensitizers bearing an unsymmetrical pyridine-quinoline hybrid ligand with extended π -conjugation: synthesis and application in dye-sensitized solar cells," vol. 42, no. 18, pp. 6582-6591, 2013.
- [306] L. Q. Xie, D. Ding, M. Zhang, S. Chen, Z. Qiu, J. W. Yan, Z. L. Yang, M. S. Chen, B. W. Mao and Z. Q. Tian, "Adsorption of Dye Molecules on Single Crystalline Semiconductor Surfaces: An Electrochemical Shell-Isolated Nanoparticle Enhanced Raman Spectroscopy Study, Chen, B," vol. 120, no. 39, p. 22500–22507, 2016.
- [307] A. J. Hallett and J. E. Jones, "Purification-free synthesis of a highly efficient ruthenium dye complex for dye-sensitised solar cells (DSSCs)," vol. 40, no. 15, pp. 3871-3876, 2011.
- [308] C. H. Hu, A. M. Asaduzzaman and G. Schreckenbach, "Computational Studies of the Interaction between Ruthenium Dyes and X⁻ and X₂⁻, X = Br, I, At. Implications for Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 114, no. 35, p. 15165–15173, 2010.
- [309] S. Haid, M. Marszalek, A. Mishra, M. Wielopolski, J. Teuscher, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel and P. Bäuerle, "Significant Improvement of Dye-Sensitized Solar Cell Performance by Small Structural Modification in π -Conjugated Donor–Acceptor Dyes," vol. 22, no. 6, pp. 1291-1302, 2012.
- [310] H. Greijer, J. Lindgren and A. Hagfeldt, "Resonance Raman Scattering of a Dye-Sensitized Solar Cell: Mechanism of Thiocyanato Ligand Exchange," vol. 105, no. 27, pp. 6314-6320, 2001.

- [311] D. Bari, N. Wrachien, R. Tagliaferro, S. Penna, T. M. Brown, A. Reale, A. Di Carlo, G. Meneghesso and A. Cester, "Thermal stress effects on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)," vol. 51, no. 9-11, pp. 1762-1766, 2011.
- [312] G. G. Xue, Y. Guo, T. Yu, J. Guan, X. R. Yu, J. Zhang, J. Liu and Z. Zou, "Degradation Mechanisms Investigation for Long-term Thermal Stability of Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 7, pp. 1496 - 1511, 2012.
- [313] J. H. Yum, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, "Effect of heat and light on the performance of dye -sensitized solar cells based on organic sensitizers and nanostructured TiO₂," vol. 5, p. 91—98, 2010.
- [314] A. G. Kontos, T. Stergiopoulos, V. Likodimos, D. Milliken, H. Desilvestro, G. Tulloch and P. Falaras, "Long - Term Thermal Stability of Liquid Dye Solar Cells," vol. 117, no. 17, p. 8636–8646, 2013.
- [315] N. Jiang, T. Sumitomo, T. Lee, A. Pellaroque, O. Bellon, D. Milliken and H. Desilvestro, "High temperature stability of dye solar cells," vol. 119, pp. 36-50, 2013.
- [316] A. Fakharuddin, R. Jose, T. M. Brown, F. Fabregat-Santiago and J. Bisquert, "A perspective on the production of dye - sensitized solar modules," vol. 7, pp. 3952--3981, 2014.
- [317] H. Matsui, K. Okada, T. Kitamura and N. Tanabe, "Thermal stability of dye-sensitized solar cells with current collecting grid," vol. 93, no. 6-7, pp. 1110-1115, 2009.
- [318] W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada and S. Yanagida, "Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator," no. 4, pp. 374-375, 2002.
- [319] J. Goldstein, I. Yakupov and B. Breen, "Development of large area photovoltaic dye cells at 3GSolar," vol. 96, pp. 638-641, 2010.
- [320] T. Stergiopoulos, A. G. Kontos, N. Jiang, D. Milliken, H. Desilvestro, V. Likodimos and P. Falaras, "High boiling point solvent-based dye solar cells pass a harsh thermal ageing test," vol. 144, pp. 457-466, 2016.

- [321] J. Gao, M. B. Achari and L. Kloo, "Long-term stability for cobalt-based dye-sensitized solar cells obtained by electrolyte optimization," vol. 50, no. 47, pp. 6249-6251, 2014.
- [322] K. C. H. Y. K. Yanada, "Characteristics of Dye-sensitized Solar Cells using Linear Sulfones as an Electrolyte Solvent," vol. 79, pp. 163-167, 2011.
- [323] M. I. Asghar, K. Miettunen, S. Mastroianni, J. Halme, H. Vahlman and P. Lund, "In situ image processing method to investigate performance and stability of dye solar cells," *Solar Energy*, vol. 86, p. 331–338, 2012.
- [324] S. Mastroianni, A. Lembo, T. M. Brown, A. Reale and A. Di Carlo, "Electrochemistry in Reverse Biased Dye Solar Cells and Dye/Electrolyte Degradation Mechanisms," *Chemphyschem*, vol. 13, no. 12, pp. 2964-2975, 2012.
- [325] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Sero and J. Bisquert, "Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy," vol. 13, no. 20, pp. 9083-9118, 2011.
- [326] V. Likodimos, T. Stergiopoulos, P. Falaras, R. Harikisun, J. Desilvestro and G. Tulloch, "Prolonged Light and Thermal Stress Effects on Industrial Dye-Sensitized Solar Cells: A Micro-Raman Investigation on the Long-Term Stability of Aged Cells," vol. 113, no. 21, pp. 9412-9422, 2009.
- [327] P. Corio, M. L. A. Temperini, J. C. Rubim and P. S. Santo, "The effects of solvent and electrolyte in the surface enhanced Raman spectrum of iron(II)bis(1,10 phenanthroline)dicyano: evidence for the formation of strong ion-pairs," vol. 55, no. 12, pp. 2411-2421, 1999.
- [328] A. B. F. Martinson, T. W. Hamann, M. J. Pellin and J. T. Hupp, "New Architectures for Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 14, no. 15, pp. 4458-4467, 2008.
- [329] K. Miettunen, T. Saukkonen, X. Li, H. C. Law, K. Y. Sheng, J. Halme, A. Tiihonen, R. F. P. Barnes, T. Ghaddar and I. Asghar, "Do Counter Electrodes on Metal Substrates Work with Cobalt Complex Based Electrolyte in Dye Sensitized Solar Cells?," vol. 160, no. 2, pp. H132-H137, 2013.

- [330] A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, "Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency," vol. 334, no. 6056, pp. 629-634, 2011.
- [331] J. H. Yum, E. Baranoff, F. Kessler, T. Moehl, S. Ahmad, T. Bessho, A. Marchioro, J. E. Moser, C. Yi, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, "A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials," vol. 3, pp. 631-640, 2012.
- [332] T. T. Trang Pham, T. M. Koh, K. Nonomura, Y. M. Lam, N. Mathews and S. Mhaisalkar, "Reducing Mass-Transport Limitations in Cobalt-Electrolyte-Based Dye-Sensitized Solar Cells by Photoanode Modification," vol. 15, no. 6, p. 1216 – 1221, 2014.
- [333] S. Carli, E. Busatto, S. Caramori, R. Boaretto, R. Argazzi, C. J. Timpson and C. A. Bignozzi, "Comparative Evaluation of Catalytic Counter Electrodes for Co(III)/(II) Electron Shuttles in Regenerative Photoelectrochemical Cells," vol. 117, no. 10, p. 5142–5153, 2013.
- [334] K. Imoto, K. Takahashi, T. Yamaguchi, T. Komura, J. Nakamura and K. Murata, "High-performance carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells," vol. 79, pp. 459-469, 2003.
- [335] K. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Kumagai and S. Yanagida, "Application of carbon nanotubes to counter electrodes of dye-sensitized solar cells," vol. 32, pp. 28-29, 2003.
- [336] L. Kavan, J. H. Yum and M. Grätzel, "Optically Transparent Cathode for Co(III/II) Mediated Dye-Sensitized Solar Cells Based on Graphene Oxide," vol. 4, p. 6999–7006, 2012.
- [337] I. S. Bayer, V. Caramia, D. Fragouli, F. Spano, R. Cingolanic and A. Athanassiou, "Electrically conductive and high temperature resistant super hydrophobic composite films from colloidal graphite," vol. 22, no. 5, pp. 2057-2062, 2012.
- [338] S. Cha and E. S. Yeung, "Colloidal Graphite-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry and MSn of Small Molecules. 1.

Imaging of Cerebrosides Directly from Rat Brain Tissue," vol. 79, no. 6, pp. 2373-2385, 2007.

- [339] Z. Huang, X. Liu, K. Li, D. Li, Y. Luo, H. Li, W. Song, L. Chen and Q. Meng, "Application of carbon materials as counter electrodes of dye-sensitized solar cells," vol. 9, no. 4, p. 596–598, 2007.
- [340] J. Chen, K. Li, Y. Luo, X. Guo, D. Li, M. Deng, S. Huang and Q. Meng, "A flexible carbon counter electrode for Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 47, no. 11, p. 2704–2708, 2009.
- [341] J. Cao and D. D. L. Chung, "Colloidal graphite as an admixture in cement and as a coating on cement for electromagnetic interference shielding," vol. 33, p. 1737–1740, 2003.
- [342] P. J. Martorana, I. S. Bayer, A. Steele and E. Loth, "Effect of Graphite and Carbon Nanofiber Additives on the Performance Efficiency of a Gear Pump Driven Hydraulic Circuit Using Ethanol," vol. 49, p. 11363–11368, 2010.
- [343] G. Veerappan, K. Bojan and S. W. Rhee, "Sub-micrometer-sized Graphite As a Conducting and Catalytic Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cells," vol. 3, no. 3, pp. 857-862, 2011.
- [344] B. E. Warren and P. Bodenstein, "The diffraction pattern of Fine Particle Carbon Blacks," vol. 18, pp. 282-286, 1965.
- [345] R. Arsat, M. Breedon, M. Shafiei, P. G. Spizziri, S. Gilje, R. B. Kaner, K. Kalantar-Zadeh and W. Wlodarski, "Graphene-like nano-sheets for surface acoustic wave gas sensor applications," vol. 467, no. 4-6, pp. 344-347, 2009.
- [346] L. M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, P. Falaras and A. M. T. Silva, "Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide–TiO₂ composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye," vol. 123–124, pp. 241-256, 2012.
- [347] E. F. Antunes, A. O. Lobo, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, A. A. Martin and C. Verissimo, "Comparative study of first- and second-order Raman spectra

- of MWCNT at visible and infrared laser excitation," vol. 44, no. 11, pp. 2202-2211, 2006.
- [348] S. S. Tzeng, "Catalytic graphitization of electroless Ni–P coated PAN-based carbon fibers," vol. 44, no. 10, pp. 1986-1993, 2006.
- [349] N. Kostoglou, V. Tzitzios, A. G. Kontos, K. Giannakopoulos, C. Tampaxis, A. Papavasiliou, G. Charalambopoulou, T. Steriotis, Y. Li, K. Liao, K. Polychronopoulou, C. Mitterer and C. Rebholz, "Synthesis of nanoporous graphene oxide adsorbents by freeze-drying or microwave radiation: Characterization and hydrogen storage properties," vol. 40, no. 21, pp. 6844-6852, 2015.
- [350] L. Nikiel and P. W. Jagodzinski, "Raman spectroscopic characterization of graphites: A Re-evaluation of spectra/structure correlation," vol. 31, no. 8, pp. 1313-1317, 1993.
- [351] C. E. Banks, T. J. Davies, G. G. Wildgoose and R. G. Compton, "Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites," vol. 7, pp. 829-841, 2005.
- [352] L. Kavan, J. H. Yum and M. Grätzel, "Graphene Nanoplatelets Outperforming Platinum as the Electrocatalyst in Co-Bipyridine-Mediated Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 11, no. 12, p. 5501–5506, 2011.
- [353] M. Wu, X. Lin, Y. Wang, L. Wang, W. Guo, D. Qi, X. Peng, A. Hagfeldt, M. Grätzel and T. Ma, "Economical Pt-Free Catalysts for Counter Electrodes of Dye Sensitized Solar Cells," vol. 134, no. 7, pp. 3419-3428, 2012.
- [354] M. Wu, X. Lin, T. Wang, J. Qiu and T. Ma, "Low-cost dye-sensitized solar cell based on nine kinds of carbon counter electrodes," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 6, pp. 2308 - 2315, 2011.
- [355] L. Kavan, J. H. Yum, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, "Graphene Nanoplatelet Cathode for Co(III)/(II) Mediated Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 5, no. 11, p. 9171–9178, 2011.
- [356] M. J. Ju, I. Y. Jeon, J. C. Kim, H. J. Choi, S. M. Jung, I. T. Choi, Y. K. Eom, Y. J. Kwon, J. Ko, J. J. Lee, H. K. Kim and J. B. Baek, "Graphene

- Nanoplatelets Doped with N at its Edges as Metal-Free Cathodes for Organic Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 26, no. 19, pp. 3055-3062, 2014.
- [357] J. Bisquert, "Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer," vol. 106, no. 2, pp. 325-333, 2002.
- [358] S. Hou, X. Cai, H. Wu, X. Yu, M. Peng, K. Yan and D. Zou, "Nitrogen-doped graphene for dye-sensitized solar cells and the role of nitrogen states in triiodide reduction," vol. 6, no. 11, pp. 3356-3362, 2013.
- [359] R. Nicholson, "Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics.," *Anal. Chem.*, vol. 37, p. 1351-1355, 1965.
- [360] A. Bard and L. R. Faulkner, Potential sweep methods. Electrochemical methods fundamentals and applications, kinetics of electrode reactions, 2nd Edition, New Jersey: Wiley, 2001.
- [361] Q. Wang, J. E. Moser and M. Grätzel, "Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 109, no. 31, pp. 14945-14953, 2005.
- [362] R. Cruz, J. P. Araújo, L. Andrade and A. Mendes, "Transparent graphene-based counter-electrodes for iodide/triiodide mediated dye sensitized solar cells," vol. 2, no. 7, pp. 2028-2032, 2014.
- [363] L. M. Peter, W. Durr, P. Bindra and H. Gerisher, "The influence of alkali metal cations on the rate of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ electrode process," vol. 71, no. 1, pp. 31-50, 1976.
- [364] E. L. Goldstein and M. R. van De Mark, "Electrode cleaning and anion effects on ks for $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ couple," vol. 27, no. 8, pp. 1079-1082, 1982.
- [365] C. Beriet and D. Pletcher, "A microelectrode study of the mechanism and kinetics of the ferro/ferricyanide couple in aqueous media: The influence of the electrolyte and its concentration," vol. 361, no. 1-2, pp. 93-101, 1993.

- [366] S. Ranganathan, T. Kuo and R. L. McCreery, "Facile Preparation of Active Glassy Carbon Electrodes with Activated Carbon and Organic Solvents," vol. 71, no. 16, pp. 3574-3580, 1999.
- [367] D. Galizzioli and S. Trasatti, "Work function, electronegativity, and electrochemical behavior of metals.4. Simple electron exchange-reactions Fe²⁺/Fe³⁺ redox couple," vol. 44, no. 3, pp. 367-388, 1973.
- [368] I. Yagi, H. Notsu, T. Kondo, D. A. Tryk and A. Fujishima, "Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes," vol. 473, no. 1-2, pp. 173-178, 1999.
- [369] M. Antoniadou, E. Siranidi, N. Vaenas, A. G. Kontos, E. Stathatos and P. Falaras, "Photovoltaic Performance and Stability of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x Perovskites," vol. 2, no. 4, pp. 323-327, 2014.
- [370] H. S. Jung and N. G. Park, "Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices," vol. 11, p. 10–25, 2015.
- [371] I. Chung, J. H. Song, J. Im, J. Androulakis, C. D. Malliakas, H. Li, A. J. Freeman, J. T. Kenney and M. G. Kanatzidis, "CsSnI₃: Semiconductor or metal? High electrical conductivity and strong near-infrared photoluminescence from a single material. High hole mobility and phase-transitions.," vol. 134, p. 8579–8587, 2012.
- [372] J. Kruger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel and U. Bach, "High Efficiency Solid-State Photovoltaic Device due to Inhibition of Interface Charge Recombination," vol. 79, p. 2085–2087, 2001.
- [373] A. Abate, M. Planells, D. J. Hollman, S. D. Stranks, A. Petrozza, A. R. S. Kandada, Y. Vaynzof and S. K. Pathak, "An Organic "Donor-Free" Dye with Enhanced Open-Circuit Voltage in Solid-State Sensitized Solar Cells," vol. 4, no. 13, 2014.
- [374] N. Chander, P. S. Chandrasekhar and V. K. Komarala, "Solid state plasmonic dye sensitized solar cells based on solution processed perovskite CsSnI₃ as the hole transporter," vol. 4, no. 98, p. 55658–55665, 2014.
- [375] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, L. Cevey, P. Chen, M. Wang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, "Electron Transport and Recombination in

- Solid-State Dye Solar Cell with Spiro-OMeTAD as Hole Conductor," vol. 131, no. 2, p. 558–562, 2009.
- [376] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan and G. Luo, "Electrolytes in Dye - Sensitized Solar Cells," vol. 115, no. 5, p. 2136–2173, 2015.
- [377] T. Stergiopoulos, M. Konstantakou and P. Falaras, "Dye Solar cells combining TiO₂ surface-blocking organic sensitizer and solvent-free ionic liquid-based redox electrolyte," vol. 3, no. 35, p. 15014–15021, 2013.
- [378] A. Kaltzoglou, M. Antoniadou, D. Perganti, E. Siranidi, V. Raptis, K. Trohidou, V. Psycharis, A. G. Kontos and P. Falaras, "Mixed-Halide Cs₂SnI₃Br₃ Perovskite as Low Resistance Hole-Transporting Material in Dye-Sensitized Solar Cells," vol. 184, pp. 466-474, 2015.
- [379] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo and L. O. S. Bulho, "Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes," vol. 452, no. 2, pp. 229-234, 1998.
- [380] L. Ciammaruchi, S. Penna, A. Reale, T. M. Brown and A. Di Carlo, "Acceleration factor for ageing measurement of dye solar cells," vol. 53, no. 2, pp. 279-281, 2013.
- [381] D. Perganti, A. G. Kontos, T. Stergiopoulos, V. Likodimos, J. Farnell, D. Milliken, H. Desilvestro and P. Falaras, "Thermal stressing of dye sensitized solar cells employing robust redox electrolytes," vol. 179, pp. 241-249, 2015.