ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Κατασκευή ηλεκτροδίων υμενίων τιτανίας για χρήση σε φωτοβολταϊκά κελιά

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αθηνά Ι. Καναβούρη
Επίβλεψη: Κ. Κορδάτος, Επίκ. Καθηγητής

Αθήνα, Μάρτιος 2013

Φωτογραφία εξωφύλλου:

Martineau D., "Dye Solar Cells for Real", Solaronix SA, Aubonne, Switzerland, 2011

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου, Επίκουρο Καθηγητή Κωνσταντίνο Κορδάτο για την ουσιαστική του συμβολή στην εκπόνηση αυτής της εργασίας. Επίσης ευχαριστώ θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή Στυλιανό Χαμηλάκη για την ευγενή παραχώρηση της πειραματικής διάταξης για το Spin Coating. Επίσης οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα Αντώνη Βλασόπουλο για την επίβλεψη στα επίπονα εργαστηριακά πειράματά μου.

Τέλος ευχαριστώ απ' την καρδιά μου τους γονείς μου που μου παρείχαν την ολόψυχη ηθική, πνευματική και υλική στήριξή τους όλους αυτούς τους απαιτητικούς μήνες αλλά και για όλα τα χρόνια των δύσκολων σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και είχε ως σκοπό την κατασκευή και τον χαρακτηρισμό ηλεκτροδίων λεπτών υμενίων διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) για χρήση σε ηλιακά κελιά φωτοευαίσθητης χρωστικής (DSSCs).

Αναλυτικότερα, η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων τιτανίας πραγματοποιήθηκε με επίστρωση κολλοειδούς εμπορικής τιτανίας (P25) ή μίγματος τιτανίας – ζιρκονίας ή νανοσωλήνων τιτανίας πάνω σε γυάλινα αγώγιμα υποστρώματα TCO. Οι μέθοδοι επίστρωσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αυτές των Doctor Blading, Spin Coating και Drop Casting. Τα υμένια εμβαπτίσθηκαν σε φωτοευαίσθητη χρωστική εκχυλισμένη από κόκκινο λάχανο (Brassica oleracea f. rubra), μύρτιλλο (Myrtus communis) και αρόνια (Aronia Melanocarpa). Η πειραματική διαδικασία ολοκληρώθηκε με χαρακτηρισμό των υμενίων με χρήση Προφιλομετρίας, Ηλεκτρονιακού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM/EDAX), Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD), Φασματοσκοπία Υπεριώδους – Ορατού (UV-Vis) και μέτρηση των φωτοηλεκτρικών χαρακτηριστικών των συναρμολογημένων κελιών DSSC (I-V).

Το θεωρητικό μέρος της εργασίας εξετάζει γενικά στοιχεία για τη χρήση φωτοβολταϊκής ενέργειας στον πλανήτη και αποσκοπεί στην κατανόηση των αρχών λειτουργίας των φωτοβολταϊκών κυψελίδων φωτοευαίσθητης χρωστικής. Αντίστοιχα, στο πειραματικό μέρος αναλύονται τα συστήματα που εφαρμόστηκαν για την κατασκευή και τον χαρακτηρισμό των υμενίων και των τελικών κελιών. Τέλος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, σχολιάζονται και καταλήγουμε σε συμπεράσματα περί της απόδοσης του κελιού σε συνθήκες AM 1,5.

Λέξεις Κλειδιά:

Ηλιακή ενέργεια, φωτοβολταϊκό κελί λεπτού υμενίου, DSSC, φωτοευαίσθητη χρωστική, υμένιο τιτανίας, νανοσωλήνες τιτανίας, προφιλομετρία, XRD, SEM, χαρακτηρισμός IV κελιών

Abstract

This diploma thesis was carried out in the Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry in the faculty of Chemical Engineering in National Technical University of Athens. The purpose of the diploma thesis was the construction and characterization of titanium dioxide (TiO_2) thin films photovoltaic electrodes for use in Dye-Sensitized Solar Cells.

The titanium dioxide thin films were developed by the production of a common titania paste (P25) or titania – zirconia mixing or titania nanotubes coating over TCO glass semiconductive substrates. The coating methods included Doctor Blading, Spin Coating and Drop Casting. The thin films were immersed into a dye sensitizer extracted from red cabbage (Brassica oleracea f. rubra). The experimental part was completed by coating characterization using Profilometry, Scanning Electron Microscopy (SEM/EDAX), X-Ray Diffraction (XRD), Ultraviolet - Visible Spectroscopy (UV- Vis) and measurement of the photoelectric characteristics of the DSSCs (I–V).

The theory of the diploma thesis examines the use of photovoltaic energy over the world and conveys the operation principles of the Dye-Sensitized Solar Cells, whereas the practical part analyses the systems applied for the construction and characterization of the thin films and the final cells. As a conclusion the results are presented and connected to the final cell efficiency in AM 1,5 conditions.

Keywords:

Renewable Energy Sources, Photovoltaic Cell, DSSCs, Dye sensitizers, titania thin film, titania nanotubes, XRD, SEM, IV cell characterization

Περιεχόμενα

Περίληψη 4
Abstract 5
Εισαγωγή 8
1. Θεωρητικό μέρος 10
1.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας 10
1.1.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα 11
1.2 Τα φωτοβολταϊκά 12
1.2.1 Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές 14
1.2.2 Απόδοση 17
1.2.3 Σύντομη Ιστορική Ανασκόπηση 17
1.2.3.1 Ιστορία των Φωτοβολταϊκών 17
1.2.3.2 Ιστορία των ηλιακών κελιών φωτοευαίσθητης χρωστικής (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC) 21
1.2.4 Η αγορά των φωτοβολταϊκών 23
1.2.4.1 Η αγορά των ηλιακών κελιών φωτοευαίσθητης χρωστικής (DSSCs) 24
1.2.5 Τεχνολογίες Φωτοβολταϊκών 24
1.2.5.1 Σύγκριση τεχνολογιών 29
1.3 Οι ηλιακές κυψελίδες φωτοευαίσθητης χρωστικής (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC) .. 32
1.3.1 Εισαγωγή 32
1.3.2 Δομή κυψελίδας και μηχανισμός λειτουργίας 32
1.3.3 Δομικά και λειτουργικά τμήματα των DSSCs 35
1.3.3.1 Το ηλεκτρόδιο εργασίας 35
1.3.3.1.1 Ο ρόλος του υμενίου οξειδίου τιτανίας στις DSSCs 38
1.3.3.1.2 Νανοσωλήνες τιτανίας 39
1.3.3.1.3 Βελτιστοποίηση απόδοσης 42
1.3.3.2 Η φωτοευαίσθητη χρωστική 46
1.3.3.2.1 Επιλογή χρωστικής 49
1.3.3.3 Ο ηλεκτρολύτης 53
1.3.3.4 Το αντιηλεκτρόδιο 53
1.3.4 Υπολογισμός φωτοηλεκτρικών χαρακτηριστικών των συναρμολογημένων DSSCs (I-V 54
1.3.4.1 Υπολογισμοί 56
2. Πειραματική διαδικασία 58

2.1 Αντιδραστήρια 59
2.2 Οργανολογία 59
2.3 Απομόνωση φωτοευαισθητοποιητή 60
2.4 Πίνακες Πειραμάτων 60
3. Παρουσίαση αποτελεσμάτων 77
3.1 Αναλύσεις τμημάτων των κελιών DSSC: Υμένιο/Φωτοευαισθητοποιητής 78
3.1.1 Προφιλομετρία 78
3.1.2 SEM/EDAX 81
3.1.3 XRD 90
3.1.4 UV/Vis 93
3.2 Μετρήσεις φωτοηλεκτρικών χαρακτηριστικών συναρμολογημένου DSSC – Μετρήσεις I/V 95
4. Συμπεράσματα 110
Βιβλιογραφία 112
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 121
Μέθοδοι Ανάλυσης Δειγμάτων 121
Χρήση ειδικών διατάξεων 129

Εισαγωγή

Η ποιότητα της ανθρώπινης ζωής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα αποθέματα ενέργειας που υπάρχουν στη φύση. Η ανάπτυξη της βιομηχανίας σε χώρες όπου μέχρι πρότινος δεν υπήρχε κάποια σημαντική εξέλιξη στον τομέα αυτό, σε συνδυασμό με τη συνεχή αύξηση του πληθυσμού της Γης, οδήγησαν στη ραγδαία αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων με αποτέλεσμα οι πάγιες μορφές ενέργειας να μην επαρκούν για την κάλυψη των ανθρωπίνων αναγκών. [15]

Έρευνες έχουν δείξει ότι οι ενεργειακές απαιτήσεις σε όλο τον κόσμο, καθώς και οι εκπομπές CO_2, θα παρουσιάσουν αύξηση της τάξεως του 70% μέχρι το 2030. Τα ορυκτά καύσιμα, τα οποία καλύπτουν σήμερα το 80% των ενεργειακών δαπανών παγκοσμίως, αντιμετωπίζουν τη ραγδαία μείωση των αποθεμάτων τους, με το πετρέλαιο να επαρκεί για περίπου 40 χρόνια ακόμη, το φυσικό αέριο για 60 χρόνια, ενώ τα αποθέματα λιθάνθρακα να επαρκούν για περίπου 200 χρόνια. [16]

Δύο είναι οι κρίσιμοι παράγοντες οι οποίοι οδήγησαν στην αναβίωση του ενδιαφέροντος των ερευνητών για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Ο πρώτος είναι η αυξημένη ενεργειακή ζήτηση σε συνδυασμό με τη μείωση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων. Ο δεύτερος παράγοντας είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου, το οποίο ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια έχει αναχθεί σε κορυφαία προτεραιότητα της διεθνούς κοινότητας. Ο ενεργειακός τομέας είναι ο κύριος υπεύθυνος για τη ρύπανση του περιβάλλοντος, καθώς σχεδόν το 95% της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που οδηγεί στην υπερθέρμανση του πλανήτη οφείλεται στην παραγωγή, το μετασχηματισμό και τη χρήση των συμβατικών καυσίμων. Οι τεχνολογίες που βασίζονται σε ανανεώσιμες μορφές ενέργειας, όπως ηλιακή, αιολική, γεωθερμική, βιομάζα κ.α. παρέχουν σήμερα μόνο το 14% της ολικής ενέργειας που καταναλώνεται παγκοσμίως. [16]

Η ηλιακή ενέργεια θεωρείται ως η πιο σημαντική ανανεώσιμη μορφή ενέργειας και είναι φιλική προς το περιβάλλον. Η τροφοδότηση της ενέργειας από τον ήλιο στη γη είναι της τάξεως του 3×10^{24} Joules/χρόνο, δηλαδή περίπου 10^4 φορές περισσότερο από την ενέργεια που καταναλώνει ολόκληρος ο παγκόσμιος πληθυσμός. Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική αποτελεί το έναυσμα για την ανάπτυξη της τεχνολογίας των φωτοβολταϊκών στοιχείων, η οποία μπορεί να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα στην παραγωγή ενέργειας. [17][18]

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία βασίζονται στο διαχωρισμό φορτίων στη διεπιφάνεια δύο υλικών, τα οποία έχουν διαφορετικό μηχανισμό αγωγιμότητας. Ο τομέας αυτός κυριαρχείται από διατάξεις επαφών στερεάς κατάστασης, συνήθως κατασκευασμένες από πυρίτιο, και επωφελείται από την εμπειρία και τη διαθεσιμότητα υλικών ως αποτέλεσμα της βιομηχανίας ημιαγωγών. Η κυριαρχία των διατάξεων αυτών όμως «απειλείται» πλέον από την εμφάνιση μιας τρίτης γενιάς φωτοβολταϊκών κελιών, που βασίζονται, μεταξύ άλλων, σε νανοκρυσταλλικά οξείδια και σε αγώγιμα υμένια πολυμερών. Αυτή η γενιά κελιών παρουσιάζει μια σειρά από ελκυστικά χαρακτηριστικά που διευκολύνει την είσοδό της στην αγορά, όπως σχετικά χαμηλό κόστος και ευκολία

παρασκευής, με τα υλικά αυτά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εύκαμπτα υποστρώματα ώστε να μορφοποιούνται εύκολα και να προσαρμόζονται κάθε φορά σε διαφορετικές εφαρμογές. Αντίθετα από τις δυσοίωνες προβλέψεις, αυτά τα φωτοβολταϊκά στοιχεία παρουσίασαν αρκετά υψηλές αποδόσεις, ανταγωνιστικές με αυτές των συμβατικών κελιών. Επιπλέον, η αξιοσημείωτη πρόοδος που εμφανίζεται τα τελευταία χρόνια στην κατασκευή και στον χαρακτηρισμό των νανοκρυσταλλικών υλικών έχει δημιουργήσει νέες ευκαιρίες για τα συστήματα αυτά. Μάλιστα, οικονομοτεχνικές μελέτες προβλέπουν ότι σύντομα (μέσα στα επόμενα 25 χρόνια) η τεχνολογία των κλασσικών φωτοβολταϊκών στερεάς μορφής (π.χ. κρυσταλλικού πυριτίου) θα αντικατασταθεί σταδιακά από συστήματα βασισμένα είτε στην τεχνολογία των λεπτών υμενίων είτε σε «καθαρά» φωτοηλεκτροχημικές διατάξεις, όπου ένας υγρός ηλεκτρολύτης αντικαθιστά την αγώγιμη φάση που συμβατικά βρίσκεται σε επαφή με τον ανόργανο ημιαγωγό. **Ιδιαίτερη κατηγορία αυτής της οικογένειας διατάξεων αποτελούν οι ηλιακές κυψελίδες φωτοευαίσθητης χρωστικής (DSSC - Dye Sensitized Solar Cells), οι οποίες εξετάζονται στην παρούσα εργασία. Σε αυτή την κατηγορία φωτοβολταϊκών, οι διαδικασίες της απορρόφησης και της μεταφοράς των φορτίων διαχωρίζονται λόγω συνδυασμού ενός ευαισθητοποιητή, ο οποίος δρα ως υλικό απορρόφησης, με έναν ευρέως ενεργειακού χάσματος (bandgap) ημιαγωγό νανοκρυσταλλικής μορφολογίας** (O'Regan και Grätzel, 1991). [17][18]

1. Θεωρητικό μέρος

1.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Οι ήπιες μορφές ενέργειας (ή ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, ΑΠΕ ή νέες πηγές ενέργειας ή πράσινη ενέργεια) είναι μορφές εκμεταλλεύσιμης ενέργειας που προέρχονται από διάφορες φυσικές διαδικασίες, όπως ο άνεμος, η γεωθερμία, η κυκλοφορία του νερού και άλλες. Ο όρος «ήπιες» αναφέρεται σε δυο βασικά χαρακτηριστικά τους. Καταρχάς, για την εκμετάλλευσή τους δεν απαιτείται κάποια ενεργητική παρέμβαση όπως εξόρυξη, άντληση ή καύση, όπως με τις μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας, αλλά απλώς αξιοποίηση της ήδη υπάρχουσας ροής ενέργειας στη φύση. Δεύτερον, πρόκειται για «καθαρές» μορφές ενέργειας, πολύ «φιλικές» στο περιβάλλον, που δεν αποδεσμεύουν υδρογονάνθρακες, διοξείδιο του άνθρακα ή τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα, όπως οι υπόλοιπες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα. Έτσι οι ΑΠΕ θεωρούνται από πολλούς μία αφετηρία για την επίλυση των οικολογικών προβλημάτων που αντιμετωπίζει η Γη. [1]

Ως «ανανεώσιμες πηγές» θεωρούνται γενικά οι εναλλακτικές των παραδοσιακών πηγών ενέργειας (π.χ. του πετρελαίου ή του άνθρακα), όπως η ηλιακή και η αιολική. Ο χαρακτηρισμός «ανανεώσιμες» είναι κάπως καταχρηστικός, μιας και ορισμένες από αυτές τις πηγές, όπως η γεωθερμική ενέργεια δεν ανανεώνονται σε κλίμακα χιλιετιών. Σε κάθε περίπτωση οι ΑΠΕ έχουν μελετηθεί ως λύση στο πρόβλημα της αναμενόμενης εξάντλησης των (μη ανανεώσιμων) αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων. [1]

Οι ήπιες μορφές ενέργειας βασίζονται κατ' ουσίαν στην ηλιακή ακτινοβολία, με εξαίρεση τη γεωθερμική ενέργεια, η οποία είναι ροή ενέργειας από το εσωτερικό του φλοιού της γης, και την ενέργεια απ' τις παλίρροιες που εκμεταλλεύεται τη βαρύτητα. Οι βασιζόμενες στην ηλιακή ακτινοβολία ήπιες πηγές ενέργειας είναι ανανεώσιμες, μιας και δεν πρόκειται να εξαντληθούν όσο υπάρχει ο ήλιος, δηλαδή για μερικά ακόμα δισεκατομύρια χρόνια. Ουσιαστικά είναι ηλιακή ενέγεια "συσκευασμένη" κατά τον ένα ή τον άλλο τρόπο: η βιομάζα είναι ηλιακή ενέργεια δεσμευμένη στους ιστούς των φυτών μέσω της φωτοσύνθεσης, η αιολική εκμεταλλεύεται τους ανέμους που προκαλούνται απ' τη θέρμανση του αέρα ενώ αυτές που βασίζονται στο νερό εκμεταλλεύονται τον κύκλο εξάτμισης - συμπύκνωσης του νερού και την κυκλοφορία του. Η γεωθερμική ενέργεια δεν είναι ανανεώσιμη, καθώς τα γεωθερμικά πεδία κάποια στιγμή εξαντλούνται. [1]

Χρησιμοποιούνται είτε άμεσα (κυρίως για θέρμανση) είτε μετατρεπόμενες σε άλλες μορφές ενέργειας (κυρίως ηλεκτρισμό ή μηχανική ενέργεια). Υπολογίζεται ότι το πρακτικά αξιοποιήσιμο ενεργειακό δυναμικό απ' τις ήπιες μορφές ενέργειας είναι πολλαπλάσιο της παγκόσμιας συνολικής κατανάλωσης ενέργειας. Η υψηλή όμως μέχρι πρόσφατα τιμή των νέων ενεργειακών εφαρμογών, τα τεχνικά προβλήματα εφαρμογής καθώς και πολιτικές και οικονομικές σκοπιμότητες που έχουν να κάνουν με τη διατήρηση του παρόντος status quo στον ενεργειακό τομέα εμπόδισαν την εκμετάλλευση έστω και μέρους αυτού του δυναμικού. Ειδικά στην Ελλάδα, που έχει μορφολογία και κλίμα κατάλληλο για νέες

ενεργειακές εφαρμογές, η εκμετάλλευση αυτού του ενεργειακού δυναμικού θα βοηθούσε σημαντικά στην ενεργειακή αυτονομία της χώρας. [1]

1.1.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Πλεονεκτήματα

- Είναι πολύ φιλικές προς το περιβάλλον, έχοντας ουσιαστικά μηδενικά κατάλοιπα και απόβλητα.
- Δεν πρόκειται να εξαντληθούν ποτέ, σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα.
- Μπορούν να βοηθήσουν την ενεργειακή αυτάρκεια μικρών και αναπτυσσόμενων χωρών, καθώς και να αποτελέσουν την εναλλακτική πρόταση σε σχέση με την οικονομία του πετρελαίου.
- Είναι ευέλικτες εφαρμογές που μπορούν να παράγουν ενέργεια ανάλογη με τις ανάγκες του επί τόπου πληθυσμού, καταργώντας την ανάγκη για τεράστιες μονάδες παραγωγής ενέργειας (καταρχήν για την ύπαιθρο) αλλά και για μεταφορά της ενέργειας σε μεγάλες αποστάσεις.
- Ο εξοπλισμός είναι απλός στην κατασκευή και τη συντήρηση και έχει μεγάλο χρόνο ζωής.
- Επιδοτούνται από τις περισσότερες κυβερνήσεις. [1]

Μειονεκτήματα

- Έχουν αρκετά μικρό συντελεστή απόδοσης, της τάξης του 30% ή και χαμηλότερο. Συνεπώς απαιτείται αρκετά μεγάλο αρχικό κόστος εφαρμογής σε μεγάλη επιφάνεια γης. Γι' αυτό τον λόγο μέχρι τώρα χρησιμοποιούνται ως συμπληρωματικές πηγές ενέργειας.
- Για τον παραπάνω λόγο προς το παρόν δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κάλυψη των αναγκών μεγάλων αστικών κέντρων.
- Η παροχή και απόδοση της αιολικής, υδροηλεκτρικής και ηλιακής ενέργειας εξαρτάται από την εποχή του έτους αλλά και από το γεωγραφικό πλάτος και το κλίμα της περιοχής στην οποία εγκαθίστανται.
- Για τις αιολικές μηχανές υπάρχει η άποψη ότι δεν είναι κομψές από αισθητική άποψη κι ότι προκαλούν θόρυβο και θανάτους πουλιών. Με την εξέλιξη όμως της τεχνολογίας τους και την προσεκτικότερη επιλογή χώρων εγκτάστασης (π.χ. σε πλατφόρμες στην ανοιχτή θάλασσα) αυτά τα προβλήματα έχουν σχεδόν λυθεί.
- Για τα υδροηλεκτρικά έργα λέγεται ότι προκαλούν έκλυση μεθανίου από την αποσύνθεση των φυτών που βρίσκονται κάτω απ' το νερό κι έτσι συντελούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. [1]

1.2 Τα φωτοβολταϊκά

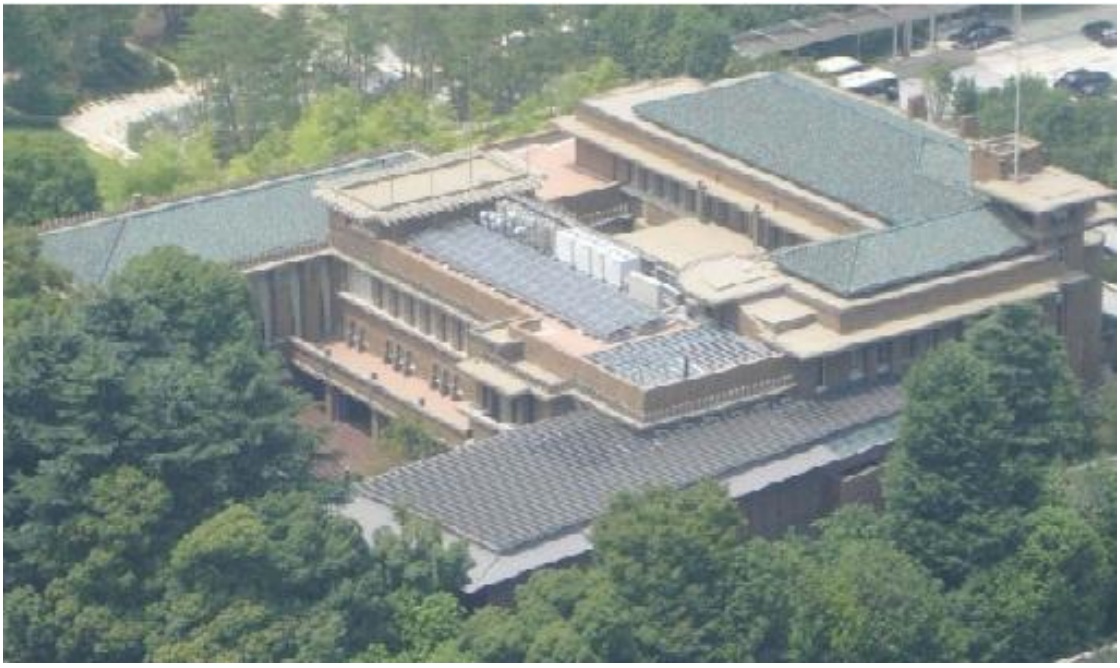
Τα φωτοβολταϊκά συστήματα είναι συλλέκτες ηλιακού φωτός που το μετατρέπουν απευθείας σε ηλεκτρισμό μέσω κελιών. Σήμερα αποτελούν μια ταχύτατα αναπτυσσόμενη και ολοένα και πιο σημαντική ανανεώσιμη εναλλακτική λύση σε σχέση με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι σχετικά νέα, με το πρώτο πρακτικά φωτοβολταϊκό σύστημα να εφαρμόστηκε τη δεκαετία του 1950. [42]

Εικόνα 1. Το Φωτοβολταϊκό Πάρκο Lieberose 71,8 MW στη Γερμανία.

Η έρευνα και ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών έλαβε την πρώτη σημαντική ώθησή της από τη διαστημική βιομηχανία στη δεκαετία του 1960, η οποία απαίτησε παροχή ρεύματος ξεχωριστή από την παροχή επίγειου δικτύου, για δορυφορικές εφαρμογές. Αυτά τα διαστημικά φωτοβολταϊκά κελιά ήταν αρκετές χιλιάδες φορές πιο ακριβά από ό,τι σήμερα και η αξιοσημείωτη ανάγκη για μια μέθοδο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας εκτός από την ισχύ δικτύου ήταν ακόμα μια δεκαετία μακριά, αλλά τα φωτοβολταϊκά κελιά έγιναν μια ενδιαφέρουσα επιστημονική ποικιλία στην ταχέως επεκτεινόμενη ανάπτυξη κελιών πυριτίου σε πολλά δυνητικά εξειδικευμένα τμήματα της αγοράς. [42]

Χρειάστηκε η πετρελαϊκή κρίση της δεκαετίας του 1970 για να εστιάσει την προσοχή του κόσμου σχετικά με τη σκοπιμότητα των εναλλακτικών πηγών ενέργειας για επίγεια χρήση, η οποία με τη σειρά της προώθησε την έρευνα των φωτοβολταϊκών ως μέσο για την παραγωγή επίγειας ισχύος. Αν και η πετρελαϊκή κρίση αποδείχθηκε εφήμερη και το οικονομικό κίνητρο για την ανάπτυξη ηλιακών κυψελίδων είχε κοπάσει, τα ηλιακά κελιά είχαν εισέλθει στην αρένα ως τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η εφαρμογή τους και το πλεονέκτημα της «εξ αποστάσεως» περιοχής τροφοδοσίας αναγνωρίστηκαν

γρήγορα και οδήγησαν σε ανάπτυξη της παγκόσμιας βιομηχανίας φωτοβολταϊκών. Μικρής κλίμακας φορητές εφαρμογές (όπως αριθμομηχανές και ρολόγια) χρησιμοποιήθηκαν και οι εφαρμογές απομακρυσμένης ισχύος άρχισαν να επωφελούνται από τα φωτοβολταϊκά συστήματα. [42]



Εικόνα 2. Εγκατεστημένο πλέγμα φωτοβολταϊκών στην επίσημη οικία του Ιάπωνα πρωθυπουργού Ichiro Koizumi, ένδειξη της βαθιάς αφοσίωσης της κυβέρνησης στα φωτοβολταϊκά. Φωτογραφία του Ινστιτούτου Ενέργειας & Τεχνολογίας του Πανεπιστημίου του Νέου Μεξικό [71].

Το 1980 η έρευνα πάνω σε ηλιακά κελιά πυριτίου απέδωσε καρπούς και οι ηλιακές κυψελίδες άρχισαν να αυξάνουν την αποτελεσματικότητά τους. Το 1985 σε ηλιακά κελιά πυριτίου επετεύχθη ο βασικός στόχος απόδοσης 20%. Κατά την επόμενη δεκαετία, η βιομηχανία φωτοβολταϊκής ενέργειας σημείωσε σταθερούς ρυθμούς ανάπτυξης από 15% έως 20%, κυρίως προωθούμενη από την αγορά απομακρυσμένης ενέργειας. Το έτος 1997 σημειώθηκε ποσοστό αύξησης 38% και σήμερα τα ηλιακά κελιά αναγνωρίζονται όχι μόνο ως μέσο για την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας και βελτίωση της ποιότητας ζωής σε όσους δεν έχουν πρόσβαση στο δίκτυο, αλλά είναι επίσης ένα μέσο για να μειωθεί σημαντικά η επίπτωση των περιβαλλοντικών ζημιών που προκλήθηκαν από τη συμβατική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στις αναπτυγμένες βιομηχανικές χώρες. [42]

Η αυξανόμενη αγορά και το προφίλ των φωτοβολταϊκών δείχνουν ότι περισσότερες από ποτέ άλλοτε εφαρμογές «κινούνται φωτοβολταϊκά». Αυτές οι εφαρμογές κυμαίνονται από σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας διαφόρων μεγαβάτ μέχρι τους ηλιακούς υπολογιστές. Με τη σταδιακή αύξηση του αριθμού των ανθρώπων που είναι εξοικειωμένοι με φωτοβολταϊκές έννοιες και εφαρμογές, ευελπιστούμε ότι θα αυξηθεί η χρήση των φωτοβολταϊκών σε κατάλληλες εφαρμογές. [42]

1.2.1 Φωτοβολταϊκές Εφαρμογές

Κτίρια

Οι φωτοβολταϊκές συστοιχίες συχνά συνδέονται με κτίρια: είτε ενσωματωμένες σε αυτά, τοποθετημένες πάνω τους ή τοποθετημένες κοντά στο έδαφος. Οι συστοιχίες αυτές τις περισσότερες φορές τοποθετούνται εκ των υστέρων στα υπάρχοντα κτίρια, συνήθως τοποθετούνται στην κορυφή της υφιστάμενης δομής της στέγης ή στους υπάρχοντες τοίχους. Εναλλακτικά, ένας πίνακας μπορεί να βρίσκεται χωριστά από το κτίριο, αλλά να συνδέεται με καλώδιο τροφοδοσίας με το κτίριο.

Το 2010 περισσότερα από τα τέσσερα πέμπτα των 9.000 MW των φωτοβολταϊκών που λειτουργούν στη Γερμανία εγκαταστάθηκαν στις στέγες οικιών [74]. Τα ενσωματωμένα σε κτίρια φωτοβολταϊκά (Building - Integrated PhotoVoltaics, BIPV) όλο και περισσότερο καθιερώνονται στα νέα οικιακά και βιομηχανικά κτίρια ως κύρια ή επικουρική πηγή ηλεκτρικής ενέργειας. Συνήθως, ένας πίνακας είναι ενσωματωμένος στην οροφή ή τα τοιχώματα του κτιρίου.

Εικόνα 3. Φωτοβολταϊκός τοίχος στην Ισπανία

Εικόνα 4. Ηλιακός σταθμός πληρωμής στάθμευσης στο Ανόβερο της Γερμανίας.

Κεραμίδια με ενσωματωμένα Φ/Β κελιά είναι επίσης συνήθη. Το 2011, μελέτη με χρήση θερμικής απεικόνισης έδειξε ότι οι ηλιακοί συλλέκτες, με την προϋπόθεση ότι υπάρχει ένα ανοιχτό χάσμα στο οποίο αέρας μπορεί να κυκλοφορεί μεταξύ αυτών και της στέγης, παρέχουν παθητική ψύξη στα κτίρια κατά τη διάρκεια της ημέρας και συσσωρευμένη θερμότητα το βράδυ [75].

Η ισχύς των φωτοβολταϊκών συστημάτων για εγκατάσταση στα κτίρια συνήθως περιγράφεται με μονάδες κιλοβάτ αιχμής (kiloWatt-peak, kWp). Τα Watt αιχμής (Watt – peak, Wp) είναι ένα μέτρο της ονομαστικής ισχύος φωτοβολταϊκών διατάξεων ηλιακής ενέργειας υπό συνθήκες εργαστηριακού φωτισμού. Χρησιμοποιούνται επίσης σχετικές

μονάδες όπως κιλοβάτ αιχμής (kWp) και μεγαβάτ αιχμής και στο πλαίσιο των εσωτερικών εγκαταστάσεων τα kWp είναι η πιο κοινή μονάδα. [188]

Μεταφορές

Τα φωτοβολταϊκά σπάνια χρησιμοποιούνται για την παροχή κινητήριας δύναμης σε εφαρμογές μεταφορών, αλλά χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για την παροχή βοηθητικού ρεύματος σε πλοία και αυτοκίνητα. Ένα αυτόνομο ηλιακό όχημα θα είχε περιορισμένη ισχύ και χαμηλή χρησιμότητα, αλλά ένα ηλιακά φορτιζόμενο όχημα θα επέτρεπε τη χρήση της ηλιακής ενέργειας για μεταφορές. Έχουν παρουσιαστεί «ηλιακά» αυτοκίνητα, όπως επί παραδείγματι το υβριδικό μοντέλο **Prius** της εταιρείας **Toyota**. [76]

Στο *Υβριδικό Όχημα* (Hybrid Vehicle, HV) έχει χρησιμοποιηθεί η εξής τεχνολογία: Το σύστημα του οχήματος αυτού παράγει ενέργεια από τον ήλιο και μετατρέπει αυτή την ενέργεια σε υψηλή τάση, η οποία χρησιμοποιείται για τη φόρτιση συμπληρωματικής μπαταρίας και της μπαταρίας του οχήματος. Αυτό επιτρέπει στο Υβριδικό Όχημα να λειτουργεί με εκτεταμένη αυτονομία σε ηλεκτρική λειτουργία. Με το ηλιακό σύστημα του οχήματος, το Toyota Prius μπορεί να λειτουργήσει μέχρι και 30 μίλια (ή 48,28 km) ανά ημέρα σε ηλεκτρική λειτουργία, βελτιώνοντας έτσι την οικονομία καυσίμου έως και κατά 34-60% (ανάλογα με τις οδηγικές συνήθειες και τις συνθήκες). [76]

Αλλά είναι πολύ μακριά το Prius του 2010 από ένα ηλιακό αυτοκίνητο, όπως δήλωσαν εμπειρογνώμονες στο CNN [189]. Οι περισσότεροι συμφωνούν ακριβώς ότι δεν υπάρχει αρκετός χώρος σε ένα αυτοκίνητο ευρείας παραγωγής για πλήρη τροφοδοσία από ηλιακούς συλλέκτες. «Το να είσαι σε θέση να τροφοδοτήσεις ένα αυτοκίνητο εξ ολοκλήρου με ηλιακή ενέργεια είναι ένας πολύ υψηλός στόχος», δήλωσε ο T. Markel, ανώτερος μηχανικός στο Εθνικό Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας της ομοσπονδιακής κυβέρνησης των Η.Π.Α. στο Golden του Colorado. [189]

Αυτόνομες συσκευές

Μέχρι μια δεκαετία πριν, τα Φ/Β χρησιμοποιήθηκαν συχνά για τη λειτουργία αριθμομηχανών και καινοτόμων συσκευών. Βελτιώσεις σε ολοκληρωμένα κυκλώματα και εφαρμογές υγρών κρυστάλλων χαμηλής ενέργειας κατέστησαν δυνατή τη λειτουργία τέτοιων συσκευών για πολλά χρόνια με μπαταρία, κάνοντας τη χρήση φωτοβολταϊκών λιγότερο συχνή. Αντίθετα, οι ηλιακές απομακρυσμένες σταθερές συσκευές έχουν δει αυξανόμενη χρήση πρόσφατα σε περιοχές όπου το υψηλό κόστος σύνδεσης καθιστά κάποιο ηλεκτρικό δίκτυο απαγορευτικά υψηλού κόστους. Οι εφαρμογές αυτές περιλαμβάνουν αντλίες νερού [77], παρκόμετρα (Εικόνα 4) [78], τηλέφωνα έκτακτης ανάγκης, συμπιεστές απορριμμάτων, προσωρινές πινακίδες κυκλοφορίας και σήματα απομακρυσμένων φυλακίων [79].

Ηλεκτροδότηση αγροτικών περιοχών

Σε αντίθεση με την προηγούμενη δεκαετία, η οποία είδε ηλιακές λύσεις να αγοράζονται κυρίως από διεθνείς εταιρείες, πλέον και οι ντόπιοι όλο και περισσότερο κάνουν τη μετάβαση από τα παραδοσιακά μέσα ενέργειάς τους. Αυτό είναι αναγκαίο επειδή τα κόστη των ηλιακών προϊόντων τα τελευταία χρόνια έχουν μειωθεί σε επίπεδα χαμηλότερα από του πετρελαίου και της κηροζίνης.

Οι αναπτυσσόμενες χώρες, όπου πολλά χωριά είναι συχνά περισσότερο από πέντε χιλιόμετρα μακριά από το ρεύμα δικτύου, χρησιμοποιούν όλο και περισσότερο φωτοβολταϊκά. Σε απομακρυσμένες τοποθεσίες στην Ινδία ένα πρόγραμμα υπαίθριου φωτισμού έχει παράσχει ηλιακό LED φωτισμό για να αντικαταστήσει λάμπες κηροζίνης. Οι λαμπτήρες ηλιακής ενέγειας πωλήθηκαν περίπου στο κόστος της προμήθειας κηροζίνης μερικών μηνών [80]. Πρόκειται για τομείς όπου οι κοινωνικές δαπάνες και τα κοινωνικά οφέλη προσφέρουν μια εξαιρετική περίπτωση για ηλιακή εφαρμογή, αν και η έλλειψη κέρδους θα μπορούσε να μειώσει τις περιπτώσεις αυτές σε καθαρά ανθρωπιστικών κινήτρων.

Ηλιακοί πίνακες παράλληλοι με οδοστρώματα

Τον Δεκέμβριο του 2008, το Υπουργείο Μεταφορών του Όρεγκον των Η.Π.Α. έθεσε σε λειτουργία το πρώτο ηλιακό φωτοβολταϊκό σύστημα της χώρας σε εθνική οδό των Η.Π.Α., ακριβώς παράλληλα με τον δρόμο. Η συστοιχία των 104 kW παράγει αρκετή ηλεκτρική ενέργεια για να αντισταθμίσει περίπου το ένα τρίτο της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για τη φωτοδότηση της διαπολιτειακής εθνικής οδού όπου βρίσκεται [81]. Επίσης, ένα τμήμα 45 μιλίων (72 χλμ) του οδοστρώματος στο Άινταχο χρησιμοποιείται για να δοκιμαστεί η δυνατότητα εγκατάστασης ηλιακών συλλεκτών στην επιφάνεια του δρόμου, δεδομένου ότι οι δρόμοι είναι γενικά ανεμπόδιστα εκτεθειμένοι στον ήλιο και αντιπροσωπεύουν περίπου το ποσοστό της έκτασης γης που απαιτείται για να αντικαταστήσει άλλες πηγές ενέργειας με ηλιακή ενέργεια [82].

Δορυφόροι

Εδώ και δεκαετίες έχουν διεξαχθεί μελέτες σχεδιασμού δορυφόρων μεγάλης συλλογής ηλιακής ενέργειας. Η ιδέα προτάθηκε για πρώτη φορά από τον P. Glaser, στη συνέχεια από τον A. D. Little - η NASA πραγματοποίησε μια μακρά σειρά μελετών μηχανικής και οικονομικής υλοποιησιμότητας στη δεκαετία του 1970 και το ενδιαφέρον αναβίωσε τα πρώτα χρόνια του 21^{ου} αιώνα.

Από οικονομική άποψη, θα πρέπει να επιλυθούν δεκάδες θέματα πριν η ηλιακή ενέργεια στο διάστημα να είναι μια εφικτή εναλλακτική λύση. Ένα βασικό ζήτημα για τους εν λόγω δορυφόρους φαίνεται να είναι το κόστος εκτόξευσης, που μέχρι στιγμής καθιστά την εφαρμογή τουλάχιστον 100 φορές πιο ακριβή από τα επίγεια. Πρόσθετες παρατηρήσεις περιλαμβάνουν τον έλεγχο τεράστιων ευέλικτων συστοιχιών στο διάστημα, την

ακτινοβόληση της ενέργειας μεγάλων επίγειων δεκτών, ώστε να μην καίγονται όλα τα έμβια όντα στη διαδρομή της δέσμης και τέλος την εκτόξευση χιλιάδων βαρέων οχημάτων τον χρόνο που θα χρειαζόταν για να οικοδομήσουμε μια σημαντική ισχύ στο διάστημα. Υπάρχουν ακόμη προκλήσεις όπως η ανάπτυξη διαστημικών τεχνικών συναρμολόγησης για τις ευέλικτες συστοιχίες που θα καλύπτουν χιλιάδες εκτάρια και το κόστος κεφαλαίου. Μειώσεις στο κόστος Φ/Β κυττάρων ή αύξηση της απόδοσης δεν θα βοηθήσει, καθώς οι ίδιες βελτιώσεις καθιστούν την επίγεια ηλιακή ενέργεια επίσης πιο οικονομική.

1.2.2 Απόδοση

Θερμοκρασία

Σε γενικές γραμμές, όπως και σε άλλες διατάξεις ημιαγωγών, θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου μειώνουν την απόδοση των φωτοβολταϊκών [83].

Προσανατολισμός

Για καλύτερη απόδοση, τα επίγεια Φ/Β συστήματα πρέπει να εκτίθενται στον ήλιο κατά τη μέγιστη δυνατή διάρκεια. Οι ηλιοστάτες έχουν ως στόχο να επιτευχθεί αυτό με τη περιστροφή των φωτοβολταϊκών πινάκων έτσι ώστε να ακολουθούν τον ήλιο. Η αύξηση μπορεί να είναι έως και κατά 20% το χειμώνα και μέχρι και 50% το καλοκαίρι. Στατικά τοποθετημένα συστήματα μπορούν να βελτιστοποιηθούν με ανάλυση της διαδρομής των ακτίνων φωτός. Οι Φ/Β πίνακες συχνά ρυθμίζονται σε κλίση γεωγραφικού πλάτους, δηλαδή σε γωνία ίση με το γεωγραφικό πλάτος, αλλά η απόδοση μπορεί να βελτιωθεί με τη ρύθμιση της γωνίας για καλοκαίρι ή χειμώνα. [84]

1.2.3 Σύντομη Ιστορική Ανασκόπηση

1.2.3.1 Ιστορία των Φωτοβολταϊκών

1839 – Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ανακαλύφθηκε από τον Becquerel.

1870 – Ο Hertz ανέπτυξε Φ/Β στερεού σεληνίου, Se απόδοσης 2%.

1930 – Κύτταρα φωτός χρησιμοποιούνται συνήθως στη φωτογραφία και είναι από οξείδιο του χαλκού, CuO ή σελήνιο.

1954 – Τα εργαστήρια Bell ανέπτυξαν την πρώτη κυψελίδα κρυσταλλικού πυριτίου, Si απόδοσης 4%.

1958 – Προστέθηκαν Φ/Β κελιά στον δορυφόρο των Η.Π.Α., Vanguard (καλύτερα από τα αναμενόμενα αποτελέσματα).

1975 – Η παγκόσμια ενεργειακή κρίση επέφερε την επένδυση εκατομμυρίων στην έρευνα και την ανάπτυξη φθηνότερων και πιο αποτελεσματικών ηλιακών κελιών.

1976 – Τα πρώτα κελιά άμορφου πυριτίου αναπτύχθηκαν από τους Wronski και Carlson.

Δεκαετία 1980 - Σταθερή πρόοδος προς υψηλότερη απόδοση και ανάδειξη πολλών νέων ειδών.

Δεκαετία 1990 - Μεγάλης κλίμακας παραγωγή ηλιακών κελιών πάνω από 10% αποτελεσματικών με τα παρακάτω υλικά:

- Ga - As και άλλα του III-V
- $CuInSe_2$ και CdTe
- TiO_2 φωτοευαίσθητο
- Κρυσταλλικό, πολυκρυσταλλικό και άμορφο Si. [85]

Δεκαετία 2000 - Η αγορά χαρακτηρίζεται από τις ακόλουθες τάσεις:

- αργή αλλά σταθερή βελτίωση της απόδοσης μετατροπής
- αργή μείωση του κόστους μονάδων και συστημάτων
- αβέβαιες βάσεις για προμήθεια πολυκρυσταλλικής πρώτης ύλης.

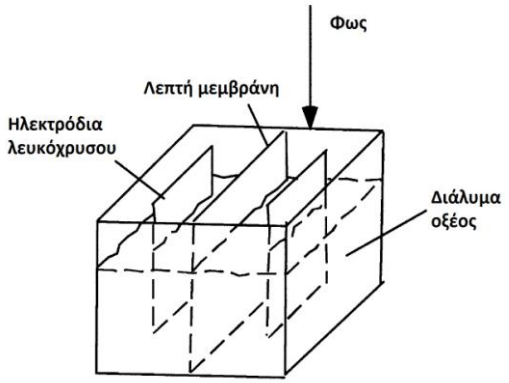
Η καλύτερη εργαστηριακή απόδοση για κελί κρυσταλλικού πυριτίου ήταν 24,5%. Αυτή η απόδοση επετεύχθη μόνο με προηγμένη τεχνολογία. Τα κελιά του εμπορίου είχαν αποδόσεις του 15-16%. [196]

Δεκαετία 2010, Μέλλον - Στα τέλη του 2012 κατασκευάστηκαν οικονομικά, ελαφριά και εύκαμπτα φωτοβολταϊκά νέας γενιάς με εφαρμογές σε παράθυρα, οροφές και προσόψεις κτιρίων, τα οποία καθίστανται ενεργειακά αυτόνομα και αποδοτικά. Ερευνητές του Ινστιτούτου Τεχνολογίας της Μασσαχουσέτης (Μ.Ι.Τ.) ανέπτυξαν ένα φωτοβολταϊκό κελί το οποίο καλύπτει τις παραπάνω προϋποθέσεις και επιπλέον είναι διάφανο. Η νέα ηλιακή κυψελίδα βασίζεται σε στρώσεις εύκαμπτου γραφενίου (παχύ υλικό μονοατομικού άνθρακα) επικαλυμμένες με ένα υμένιο νανοσυρμάτων. «Η ανάπτυξη ημιαγώγιμων νανοδομών σε μια επιφάνεια γραφενίου δίχως να επηρεαστούν οι ηλεκτρικές και δομικές ιδιότητες του φωτοβολταϊκού αποτελεί πραγματική πρόκληση για τους επιστήμονες», σύμφωνα με την Επίκουρο Καθηγήτρια Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών, Σ. Γκράντετσακ που συμμετέχει στην έρευνα. Για να ανταπεξέλθει σε τυχόν προβλήματα, η ερευνητική ομάδα χρησιμοποιεί μια σειρά επικαλύψεων από πολυμερή ώστε το γραφένιο να επικολληθεί σε ένα στρώμα οξειδίου του ψευδαργύρου, ZnO και στη συνέχεια επιστρώνει ένα υλικό που αντιδρά στην ηλιακή ακτινοβολία. Τα υλικά αυτά περιλαμβάνουν κβαντικές

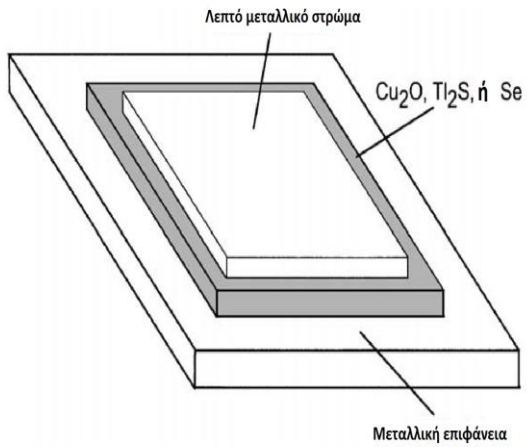
κουκκίδες θειούχου μόλυβδου, PbS και ένα πολυμερές με τον χημικό τύπο P3HT. Τα καλύτερα αποτελέσματα με απόδοση 4,2% επιτεύχθηκαν από τις κβαντικές κουκκίδες. Στόχος των επιστημόνων είναι να κατασκευάσουν τα εν λόγω φωτοβολταϊκά σε μεγάλη κλίμακα ώστε να περιοριστούν τα κόστη και να προχωρήσει η εμπορική τους εκμετάλλευση. [197] Το ιδανικό, μέχρι σήμερα, υλικό για τα φωτοβολταϊκά είναι το πυρίτιο, ωστόσο σύντομα αναμένεται να εκτοπιστεί από το γραφένιο, το υπερ-υλικό που βρίσκει μέρα με τη μέρα όλο και περισσότερες εφαρμογές, ενώ υπόσχεται υψηλή απόδοση κατά την μετατροπή του φωτός (φωτόνια) σε ηλεκτρικό ρεύμα (ηλεκτρόνια). [198]

Όπως επισημαίνεται στο περιοδικό του Τεχνολογικού Ινστιτούτου της Μασαχουσέτης, τα συμβατικά υλικά που μετατρέπουν το φως σε ηλεκτρικό ρεύμα, όπως το πυρίτιο, μετατρέπουν ένα μόνο ηλεκτρόνιο για κάθε φωτόνιο που απορροφάται. Δεδομένου ότι ένα φωτόνιο περιέχει περισσότερη ενέργεια από αυτή που μπορεί να μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο, πολλή από την ενέργεια που περιέχει το εισερχόμενο φως χάνεται ως θερμότητα. Ωστόσο, νέα έρευνα ανατρέπει τα δεδομένα καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι όταν το γραφένιο απορροφά ένα φωτόνιο, παράγει πολλαπλά ηλεκτρόνια ικανά να δημιουργήσουν ρεύμα. Αυτό σημαίνει ότι αν κατασκευαστούν συστήματα γραφενίου για τη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα, θα είναι πολύ πιο αποδοτικά από τις υφιστάμενες τεχνολογίες. Μάλιστα ερευνητές του Ινστιτούτου Φωτονικής Επιστήμης στην Ισπανία στις αρχές του 2013 δημοσίευσαν τα αποτελέσματα της έρευνάς τους για το γραφένιο και τις πρακτικές εφαρμογές που θα μπορούσε να έχει. Αν και σε αυτή τη φάση η συγκεκριμένη έρευνα θα βοηθούσε περισσότερο στην ανάπτυξη βελτιωμένων αισθητήρων εικόνας (κάμερες, ιατρικοί αισθητήρες, νυχτερινή όραση κ.λπ.), ανοίγει δρόμο για φωτοβολταϊκά τρίτης γενιάς με απόδοση που αγγίζει το 60%, κάτι που θα μπορούσε να σηματοδοτήσει επαναστατικές αλλαγές στον κόσμο των ΑΠΕ. [198]

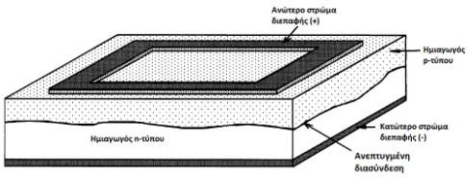
Παρόμοιες έρευνες πραγματοποιήθηκαν και από επιστήμονες του Πανεπιστημίου Lund της Σουηδίας στις αρχές του 2013. Υποστηρίζουν ότι βρήκαν τη βέλτιστη διάμετρο νανοσυρμάτων για τη μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια, ανακάλυψη που μπορεί να οδηγήσει σε αποδοτικότερα και οικονομικότερα φωτοβολταϊκά. Οι ερευνητές του Lund υποστηρίζουν πως τα νανοσύρματα μπορούν να παράξουν την ίδια ηλεκτρική ισχύ με οποιοδήποτε φωτοβολταϊκό λεπτού υμενίου (Thin-Film) από το ίδιο υλικό, καταλαμβάνοντας μόνο το 10% του απαιτούμενου χώρου. Με μια διάταξη τεσσάρων εκατομμυρίων νανοσυρμάτων από το ημιαγώγιμο υλικό φωσφίδιο του ινδίου, InP σε επιφάνεια ενός τετραγωνικού χιλιοστού οι επιστήμονες πέτυχαν απόδοση 13,8%. Η διαφορά μερικών δεκάτων του νανομέτρου μπορεί να περιορίσει την απόδοση, σύμφωνα με τους ερευνητές του Lund που αναζητούν πλέον τρόπους εφαρμογής της τεχνολογίας τους σε μεγαλύτερη κλίμακα. [199]



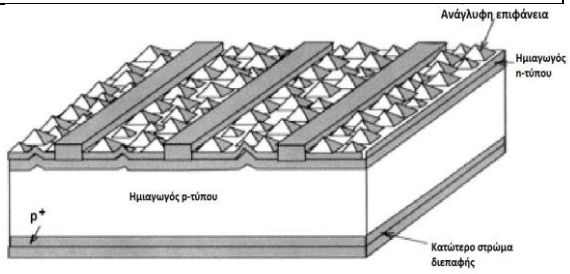
Εικόνα 5. Σχηματική παράσταση της διάταξης που περιγράφηκε από τον Becquerel [86].



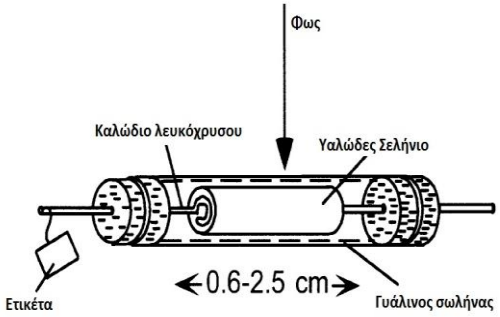
Εικόνα 6. Δομή των πιο αποδοτικών φωτοβολταϊκών διατάξεων που αναπτύχθηκαν κατά τη δεκαετία του 1930 [86].



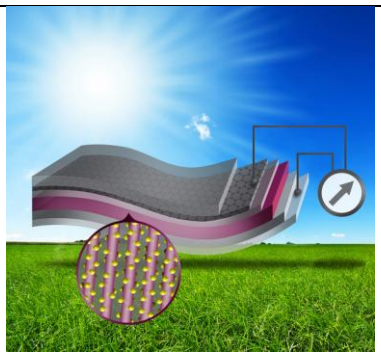
Εικόνα 7. Ηλιακές κυψελίδες Si που εμφανίστηκαν το 1941 και στηρίζονται σε εσωτερικώς ανεπτυγμένες διασυνδέσεις. Αυτές σχηματίζονται από συσσωματώματα σε ανακρυσταλλωμένο τήγμα πυριτίου [86].



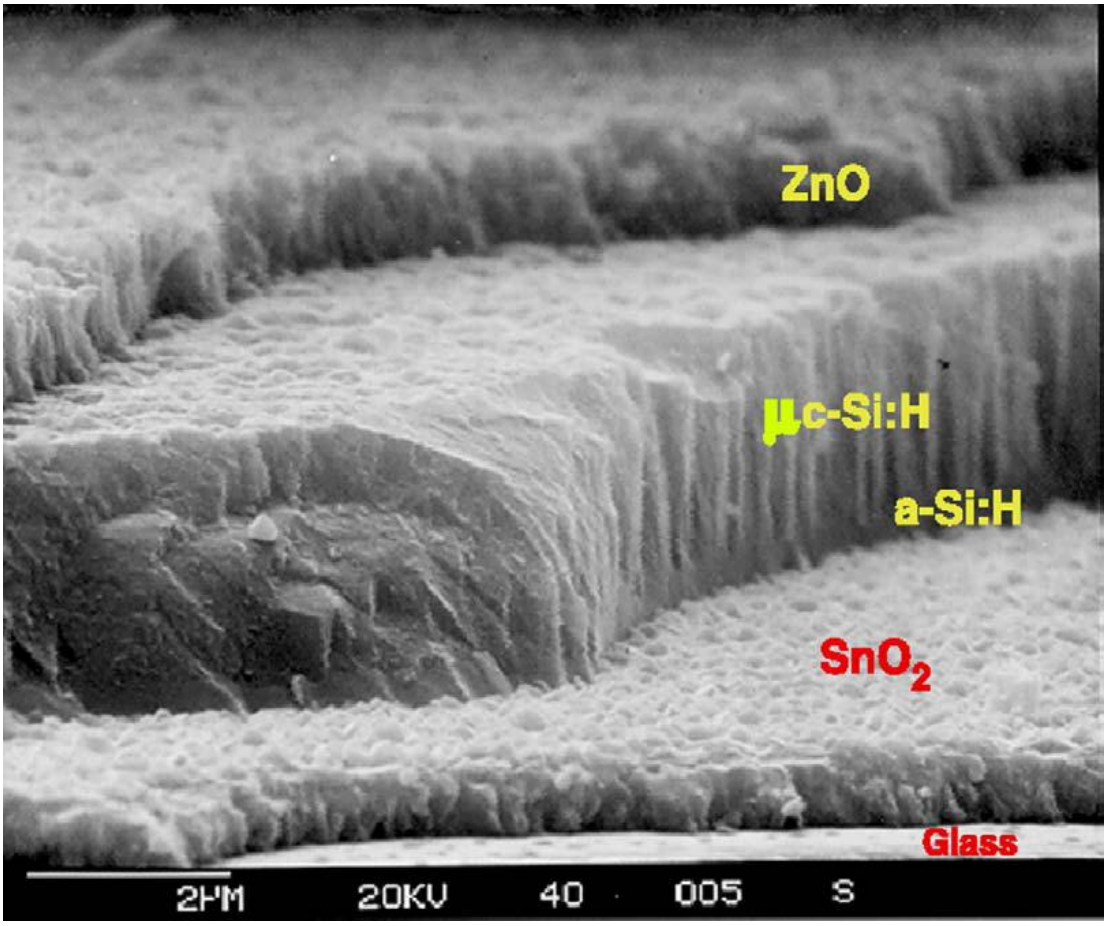
Εικόνα 8. Τυπική δομή ηλιακού κελιού Si που αναπτύχθηκε στη δεκαετία του 1970 [86].



Εικόνα 9. Γεωμετρία του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε από τους Adams και Dayfor για την έρευνα του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε Σελήνιο [86].



Εικόνα 10. Η διάταξη του νέου κελιού γραφενίου του 2013 ξεκινά με ένα εύκαμπτο στρώμα γραφενίου. Ένα στρώμα πολυμερούς συνδέεται με αυτό, έπειτα ένα στρώμα νανοσυρμάτων ZnO και τέλος ένα υλικό που μπρεί να εξάγει ενέργεια από το ηλιακό φως. [197]



Εικόνα 11. Φωτοβολταϊκό κελί μικροκρυσταλλικού και άμορφου πυριτίου (το λεγόμενο «μικρομορφικό» κελί) [86].

1.2.3.2 Ιστορία των ηλιακών κελιών φωτοευαίσθητης χρωστικής (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC)

Η ιστορία της ευαισθητοποίησης των ημιαγωγών στο φως σε μήκος κύματος μεγαλύτερο από εκείνο που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα αποτελεί μια ενδιαφέρουσα σύγκλιση της φωτογραφίας και της φωτο-ηλεκτροχημείας [41]. Η πρώτη παγχρωματική ταινία που ήταν σε θέση να παραστήσει την εικόνα μιας σκηνής ρεαλιστικά σε μαύρο και άσπρο δόθηκε από έργο του Vogel στο Βερολίνο το 1873 [52], στο οποίο συνέδεσε χρωστικές με κόκκους ημιαγωγών αλογονιδίων. Ωστόσο, η σαφής επαλήθευση ότι ο μηχανισμός λειτουργίας των δύο διαδικασιών είναι με έγχυση των ηλεκτρονίων από τα φωτο-διεγερμένα μόρια χρωστικής στην αγώγιμη ζώνη των n-τύπου υποστρωμάτων του ημιαγωγού χρονολογείται στη δεκαετία του 1960 [54][55].

Κατά τα επόμενα έτη αναπτύχθηκε η ιδέα ότι η χρωστική ουσία θα μπορούσε να λειτουργήσει πιο αποτελεσματικά εάν προσροφόταν χημικά στην επιφάνεια του ημιαγωγού [56][57].

Στα τέλη της δεκαετίας του 1960, οι Gerischer και Tributsch ερεύνησαν ένα ηλεκτρόδιο ZnO ευαισθητοποιημένο με οργανικές χρωστικές, συμπεριλαμβανομένων της Ροδαμίνης B, της Rose Bengal και της Φθοριζεϊνης. Μονοκρυσταλλικά και πολυκρυσταλλικά υλικά, τα οποία δεν απορροφούν μεγάλη ποσότητα χρωστικής, χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοηλεκτρόδια. Επιπλέον, είχαν μικρό συντελεστή μετατροπής προσπιπτόντων φωτονίων σε ηλεκτρικό ρεύμα και συνεπώς μικρή απόδοση. [25]

Το 1980, ο Matsumura και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί χρησιμοποιώντας πορώδη δισκία ZnO που είχαν υποστεί ανόπτηση και παρουσίασαν απόδοση της τάξεως του 2,5% στα 562 nm. [25]

Το 1991 ο Michael Grätzel και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν ένα DSSC, το οποίο απαρτίζεται από ένα νανοκρυσταλλικό ηλεκτρόδιο λεπτού υμενίου TiO_2 μεγάλης επιφάνειας, έναν ευαισθητοποιητή ρουθηνίου, Ru-terpyridine, το οποίο απορροφά στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου μέχρι τα 900 nm και ένα ιωδιούχο οξειδοαναγωγικό ζεύγος (I^-/I_3^-) σε οργανικό διαλύτη. Το φωτοβολταϊκό κελί το οποίο προέκυψε από την ευαισθητοποίησή του με αυτό το σύμπλοκο Ru παρουσίασε απόδοση 10,4%, υπό συνθήκες AM 1,5. [28][29]

Το 1996 οι Kay και Grätzel παρασκεύασαν μια πανομοιότυπη ηλιακή κυψελίδα TiO_2 με εκείνη του 1991 με μόνη διαφορά την αντικατάσταση του αντιηλεκτροδίου του λευκόχρυσου με γραφίτη και άνθρακα, χρησιμοποιώντας έτσι ένα συνθετικό αντιηλεκτρόδιο. Η απόδοση που επετεύχθη ήταν της τάξεως του 6,67% και το κελί που προέκυψε παρουσίασε καλή σταθερότητα. [31]

Το 2005 η ερευνητική ομάδα του Grätzel, θέλοντας να αυξήσει την απορρόφηση της ακτινοβολίας από το μονομοριακό στρώμα του ευαισθητοποιητή, παρασκεύασε μια νέα χρωστική ρουθηνίου, την K-19, με την οποία ευαισθητοποίησαν το υμένιο του TiO_2 μιας ηλιακής κυψελίδας. Αντικατέστησαν επίσης τον υγρό ηλεκτρολύτη με έναν ιοντικό χαμηλής πτητικότητας και η απόδοση της κυψελίδας που προέκυψε ξεπέρασε το 8%. [33]

Το 2009 ο Krašovec και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν μια ηλιακή κυψελίδα χρησιμοποιώντας ένα πρωτότυπο κολλοειδές TiO_2, την οποία αυτοί συνέθεσαν, και τον ιοντικό ηλεκτρολύτη 1-propyl-3-methyl-imidazolium iodide που βασιζόταν στο αιθανονιτρίλιο. Η απόδοση που παρουσίασε ήταν αρκετά υψηλή της τάξεως του 10,2%. [40]

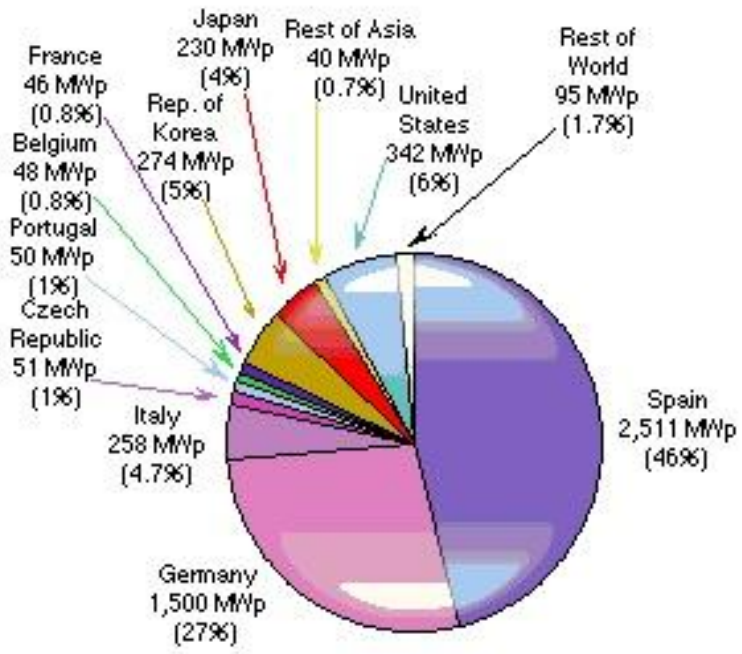
Σήμερα, φωτοηλεκτρόδια μονοκρυσταλλικών και πολυκρυσταλλικών δομών όπως n και p-Si, n και p-GaAs, n και p-InP και n-CdS συχνά υφίστανται φωτοδιάβρωση όταν βρίσκονται σε επαφή με το διάλυμα του ηλεκτρολύτη και δέχονται συνεχή φωτισμό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη βραχυπρόθεσμη σταθερότητα των κελιών. Για το λόγο αυτό, έγιναν και γίνονται πολλές προσπάθειες παγκοσμίως με σκοπό την ανάπτυξη ενός πιο σταθερού φωτοηλεκτροχημικού κελιού. [19] **Οξείδια ημιαγωγών όπως** το οξείδιο του ψευδαργύρου, ZnO και **το διοξείδιο του τιτανίου, TiO_2, δεν αποσυντίθενται όταν έρχονται σε επαφή με το διάλυμα του ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα να μην υφίστανται φωτοδιάβρωση υπό συνθήκες συνεχούς φωτισμού** [20]**. Τέτοια οξείδια χρησιμοποιήθηκαν και στην παρούσα εργασία. Όμως, τέτοια σταθερά οξείδια ημιαγωγών δεν έχουν τη δυνατότητα να**

απορροφήσουν το ορατό φως. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα, πραγματοποιείται ευαισθητοποίηση των ημιαγωγών με χρωστική [20]**. Η μέγιστη απόδοση που έχει σημειωθεί σήμερα εργαστηριακά για τα DSSCs είναι 12,3%** [200]**, ενώ η απόδοση στα DSSCs της αγοράς βρίσκεται περίπου στο 11%** [201][202]**.**

1.2.4 Η αγορά των φωτοβολταϊκών

Η παραγωγή φωτοβολταϊκών αυξήθηκε κατά μέσο όρο περίπου το 20% κάθε χρόνο από το 2002, καθιστώντας την μια ταχέως αναπτυσσόμενη τεχνολογία ενέργειας [5][12].

Από τον Νοέμβριο του 2010, οι μεγαλύτεροι φωτοβολταϊκοί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στον κόσμο είναι το Ηλιακό Πάρκο Finsterwalde (Γερμανία, 80,7 MW), ο Φωτοβολταϊκός Σταθμός Sarnia (Καναδάς, 80 MW), το Φωτοβολταϊκό Πάρκο Olmedilla (Ισπανία, 60 MW), το Ηλιακό Πάρκο Strasskirchen (Γερμανία, 54 MW), το Φωτοβολταϊκό Πάρκο Lieberose (Γερμανία, 71,8 MW) και το Φωτοβολταϊκό Πάρκο Puertollano (Ισπανία, 50 MW). Πολλές από αυτές τις εγκαταστάσεις έχουν ενσωματωθεί με τη γεωργία και τη χρήση καινοτόμων συστημάτων που παρακολουθούν την καθημερινή πορεία του ήλιου στον ουρανό για να παράγουν περισσότερη ενέργεια από τα συμβατικά, ορισμένως τοποθετημένα συστήματα. Δεν υπάρχουν έξοδα καυσίμων ή εκπομπές κατά τη λειτουργία αυτών των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. [6]



Εικόνα 12. Διάγραμμα ενδεικτικό της αγοράς των φωτοβολταϊκών συστημάτων για το 2008 [87].

1.2.4.1 Η αγορά των ηλιακών κελιών φωτοευαίσθητης χρωστικής (DSSCs)

Η Solaronix, μια ελβετική εταιρεία που ειδικεύεται στην παραγωγή υλικών για DSSCs από το 1993 επέκτεινε τις εγκαταστάσεις της το 2010 για να φιλοξενήσει μια πιλοτική γραμμή παραγωγής ολοκληρωμένων DSSCs [203].

Η Sony Corporation έχει αναπτύξει DSSCs με απόδοση μετατροπής ενέργειας 10%, ένα επίπεδο που θεωρείται απαραίτητο για εμπορική χρήση [204].

Το μείζον μειονέκτημα των DSSC εξαιτίας του οποίου έχει μικρή απορρόφηση στην αγορά είναι η χρήση υγρού ηλεκτρολύτη στην κατασκευή του κελιού, ο οποίος έχει προβλήματα σταθερότητας θερμοκρασίας. Σε χαμηλές θερμοκρασίες ο ηλεκτρολύτης μπορεί να παγώσει, τερματίζοντας την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και δυνητικά μπορεί να οδηγήσει σε σωματικές βλάβες. Σε υψηλές θερμοκρασίες το υγρό διαστέλλεται καθιστώντας τη στέγαση των πινάκων σοβαρό πρόβλημα. Ένα άλλο εμπορικό μειονέκτημα είναι ότι η χρήση ρουθηνίου, Ru ως χρωστικής, λευκόχρυσου, Pt ως αντιηλεκτροδίου και αγώγιμου γυαλιού TCO ή πλαστικού έχει συγκριτικά υψηλό κόστος. Αυτό, μαζί με το γεγονός ότι οι διαλύτες διαπερνούν τα πλαστικά, έχει αποκλείσει τη μεγάλης κλίμακας εξωτερική εφαρμογή και την ενσωμάτωση σε ευέλικτες δομές. [205]

Η αντικατάσταση του υγρού ηλεκτρολύτη με στερεό είναι μια σημαντική εξέλιξη στον τομέα της έρευνας [206]. **Στην παρούσα εργασία επιλύονται οι προβληματισμοί σχετικά με το κόστος της χρωστικής και του αντιηλεκτροδίου, καθώς χρησιμοποιείται φυτική χρωστική και αντιηλεκτρόδιο άνθρακα, C, αντιστοίχως, όπως αναλύεται στα επόμενα εδάφια.**

1.2.5 Τεχνολογίες Φωτοβολταϊκών

Υπάρχουν τέσσερις βασικές κατηγορίες φωτοβολταϊκών κελιών:

1. Τα απλά κελιά κρυσταλλικού πυριτίου (Crystalline Silicon, c-Si)
2. Τα κελιά λεπτού υμενίου (Thin-Film Solar Cell, TFSC) που περιλαμβάνουν τα κελιά φωτοευαίσθητης χρωστικής (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)
3. Τα κελιά συστοιχίας (Triple junction ή Multi-Junction Solar Cells, MJSC)
4. Τα νέας τεχνολογίας κελιά κλιμακούμενων διεπαφών (Hetero-Junction Solar Cell, HJSC) που περιλαμβάνουν τα οργανικά ηλιακά κελιά. [90]

- **Φωτοβολταϊκά κελιά λεπτού υμενίου (Thin-Film Solar Cell, TFSC)**

Μία ηλιακή κυψελίδα λεπτού υμενίου ή TFSC, που ονομάζεται επίσης φωτοβολταϊκό κελί λεπτού υμενίου (Thin-Film Photovoltaic Cell, TFPV), είναι ένα φωτοβολταϊκό κελί που

δημιουργείται με την απόθεση ενός ή περισσότερων λεπτών υμενίων (thin film) φωτοβολταϊκού υλικού σε ένα υπόστρωμα. Το εύρος πάχους ενός τέτοιου υμενίου είναι μεγάλο και κυμαίνεται από λίγα νανόμετρα σε δεκάδες μικρόμετρα. [90]

Πολλά διαφορετικά φωτοβολταϊκά υλικά αποτίθενται με διάφορες μεθόδους εναπόθεσης σε ποικιλία υποστρωμάτων. Οι ηλιακές κυψελίδες λεπτού υμενίου συνήθως κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο φωτοβολταϊκό υλικό:

- Άμορφου πυριτίου (Amorphus Silicon, a-Si) και άλλου είδους πυριτίου (Thin-Film Silicon, TF-Si)
- Τελλουριούχου καδμίου (CdTe)
- Σεληνιούχου χαλκού ινδίου ή σεληνιούχου χαλκού ινδίου γαλλίου, $CuIn_xGa_{(1-x)}Se_2$ (εμπορική ονομασία CIS και CIGS αντιστοίχως)
- Οι ηλιακές κυψελίδες φωτοευαίσθητης χρωστικής (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC) και άλλες οργανικές ηλιακές κυψελίδες. [90]

Αρχικά εμφανίστηκαν ως μικρές λωρίδες τροφοδοσίας φορητών αριθμομηχανών και τώρα είναι διαθέσιμες σε πολύ μεγάλες μονάδες εξελιγμένων ολοκληρωμένων εγκαταστάσεων και σε συστήματα χρέωσης οχημάτων [90].

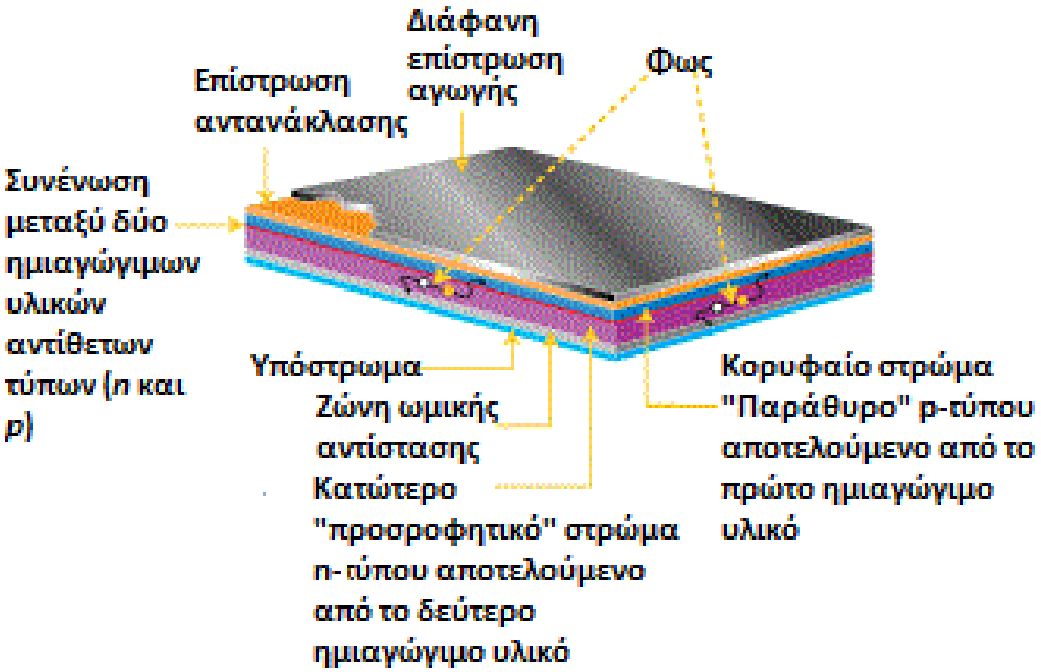
Κελιά λεπτού υμενίου με πυρίτιο

Μια κυψελίδα λεπτού υμενίου πυριτίου χρησιμοποιεί άμορφο (a-Si ή a-Si:H), κρυσταλλικό (c-Si ή c-Si:H) ή νανοκρυσταλλικό (nc-Si ή nc-Si:H). Το πυρίτιο λεπτού υμενίου είναι διαφορετικό από το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο που χρησιμοποιείται υπό μορφή πολύ λεπτών δισκίων στην Ηλεκτρονική (εκείνο επίσης είναι μονοκρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό). [90]

Το πυρίτιο συνήθως αποτίθεται με χημική εναπόθεση ατμού, συνήθως ενισχυμένη με πλάσμα (PE-CVD), από αέριο σιλάνιο (τετραϋδροπυρίτιο, SiH_4) και αέριο υδρογόνο. Άλλες τεχνικές απόθεσης που ερευνώνται περιλαμβάνουν ιοντοβολή (sputtering) και τεχνικές καυτού σύρματος. [90]

Το πυρίτιο αποτίθεται σε γυαλί, πλαστικό ή μέταλλο που έχει επικαλυφθεί με ένα στρώμα από διαφανές αγώγιμο οξείδιο, TCO. [90]

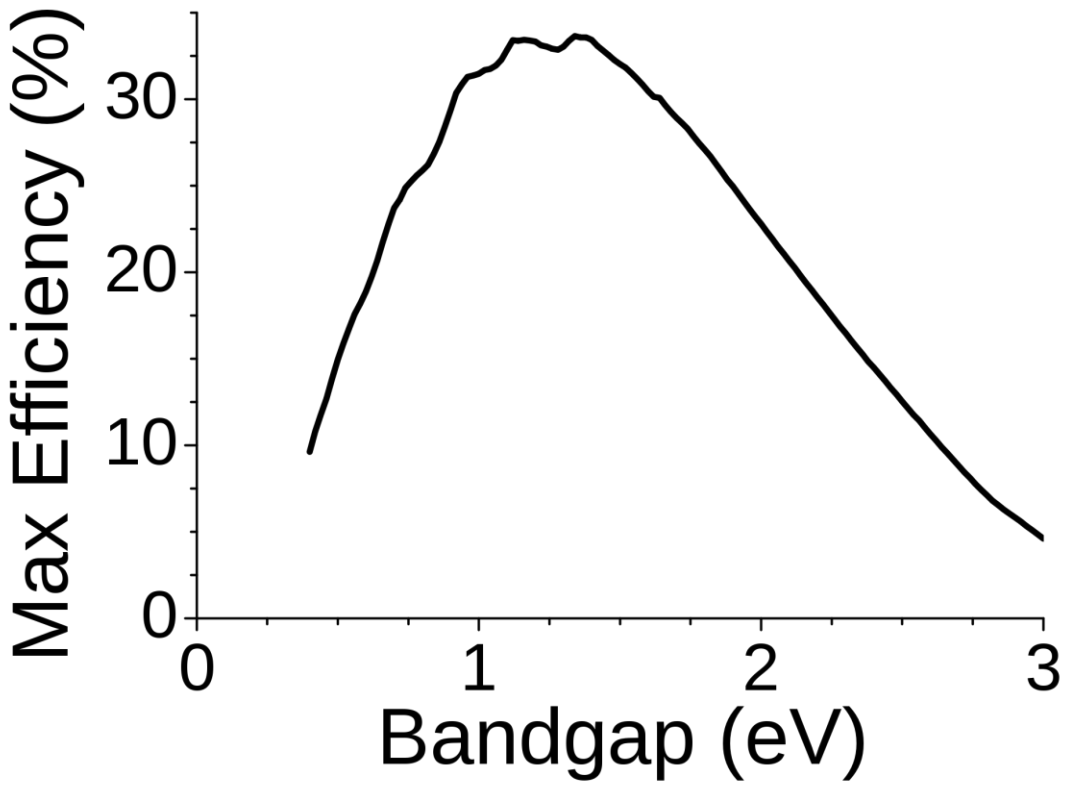
Συνήθως χρησιμοποιείται δομή p-i-n, η οποία είναι διαφορετική από τη δομή n-i-p. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η κινητικότητα των ηλεκτρονίων στο a-Si:H είναι περίπου 1 ή 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή των οπών, και ως εκ τούτου, το ποσοστό συλλογής των ηλεκτρονίων που κινούνται από το p-τύπου υλικό στο n-τύπου υλικό στη διεπαφή είναι καλύτερο από αυτό των οπών που μετακινούνται από το p-τύπου υλικό στο n-τύπου υλικό στη διεπαφή. Ως εκ τούτου, **το στρώμα p-τύπου πρέπει να τοποθετείται στην κορυφή**, όπου η ένταση του φωτός είναι ισχυρότερη, έτσι ώστε η πλειοψηφία των φορέων φορτίου που διασχίζουν τον κόμβο να είναι ηλεκτρόνια. [90]



Εικόνα 13. Διατομή ηλιακής κυψελίδας λεπτού πολυκρυσταλλικού υμενίου.

Η διαφοροποιημένη τεχνολογία μικρομορφικού πυριτίου συνδυάζει δύο διαφορετικούς τύπους πυριτίου, άμορφο και μικροκρυσταλλικό, σε ένα ανώτερο και σε ένα κατώτερο φωτοβολταϊκό κελί. Τα δύο αυτά υλικά έχουν επιλεγεί γιατί έχουν διαφορετικά φάσματα απορρόφησης που συνδυάζονται εύκολα στην ίδια διαδικασία. Επειδή τα δύο διαφορετικά υλικά είναι και τα δύο πυρίτιο, μπορούν να κατασκευαστούν με την ίδια τεχνολογία, η οποία τώρα είναι η PE-CVD. Το *ενεργειακό χάσμα* του a-Si είναι 1,7 eV και αυτό του c-Si είναι 1,1 eV, τα οποία διευρύνουν τελικά τη φασματική αποδοχή του μικρομορφικού διδύμου ηλιακών κελιών. [91] *Ενεργειακό χάσμα* (bandgap, E_g) είναι η ενεργειακά απογορευμένη περιοχή μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας στην περίπτωση των ημιαγωγών (Εικ. 14) [185].

Το στρώμα c-Si μπορεί να συμβάλει στην απορρόφηση της ενέργειας του ερυθρού και του υπερύθρου φάσματος και στην αύξηση της συνολικής απόδοσης. Η καλύτερη απόδοση μπορεί να επιτευχθεί στη μετάβαση μεταξύ a-Si και c-Si. Η χρήση πολυκρυσταλλικού πυριτίου έχει δείξει βελτιστοποίηση της τάσης ανοικτοκυκλώσεως του φωτοβολταϊκού κελιού a-Si. [91]



Εικόνα 14. Το μέγιστο κατά Shockley – Queisser της θεωρητικής απόδοσης ενός ηλιακού κελιού. Ημιαγωγοί με ενεργειακό χάσμα μεταξύ 1 και 1,5 eV έχουν τη μεγαλύτερη δυναμική δημιουργίας ενός αποδοτικού κελιού. Το «μέγιστο» που φαίνεται εδώ μπορούν να το υπερβούν τα ηλιακά κελιά συστοιχίας. [207]

Τα φωτοβολταϊκά κελιά από αυτά τα υλικά τείνουν να έχουν χαμηλότερη απόδοση ενεργειακής μετατροπής από το κρυσταλλικό πυρίτιο που χρησιμοποιείται στα μικροτσίπ, αλλά είναι επίσης λιγότερο δαπανηρά στην παραγωγή. Η κβαντική απόδοση των ηλιακών κυψελίδων λεπτού υμενίου είναι επίσης χαμηλότερη, λόγω του μειωμένου αριθμού των συγκεντρωμένων φορέων φορτίου ανά επαγόμενο φωτόνιο. [92]

Το άμορφο πυρίτιο έχει υψηλότερο ενεργειακό χάσμα (1,7 eV) από το κρυσταλλικό πυρίτιο (c-Si, 1,1 eV), που σημαίνει ότι απορροφά στο ορατό τμήμα του ηλιακού φάσματος πιο έντονα από ό, τι στο υπέρυθρο τμήμα του φάσματος. Καθώς το nc-Si έχει περίπου το ίδιο ενεργειακό χάσμα με το c-Si, το nc-Si και το a-Si μπορούν επωφελώς να συνδυαστούν σε λεπτά στρώματα, δημιουργώντας ένα διαστρωματικό (tandem cell). Η κορυφή των κελιών με a-Si απορροφά στο ορατό φως και αφήνει το υπέρυθρο τμήμα του φάσματος για το στρώμα κάτω, με nc-Si. [92]

Πρόσφατα, έχουν αναπτυχθεί λύσεις για να ξεπεραστούν οι περιορισμοί του πυριτίου λεπτού υμενίου. Συστήματα παγίδευσης φωτός, όπου το εισερχόμενο φως δεσμεύεται διαγώνια στο πυρίτιο και το φως διαπερνά το υμένιο, πολλές φορές ενισχύουν την απορρόφηση του ηλιακού φωτός. Θερμικές τεχνικές επεξεργασίας ενισχύουν την κρυσταλλικότητα του πυριτίου και εξισσοροπούν ηλεκτρονιακά ελαττώματα. [92]

Ηλιακά κελιά φωτοευαίσθητης χρωστικής (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)

Τα ηλιακά κελιά φωτοευαίσθητης χρωστικής (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC), χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες:

1. **Χαμηλότερο κόστος παρασκευής από τα συμβατικά.** Η διαδικασία παρασκευής των φωτοευαίσθητων ηλιακών κελιών είναι σχετικά απλή και τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι οικονομικά σε σχέση με των συμβατικών πυριτίου. Επομένως, το κόστος παρασκευής είναι μικρότερο σε σχέση με τα συμβατικά φωτοβολταϊκά στοιχεία.
2. **Μεγάλη διαθεσιμότητα υλικών.** Τα οξείδια ημιαγωγών όπως το TiO_2, ZnO, καθώς επίσης οι χρωστικές και τα σύμπλοκα ιωδίου βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία. Αν και οι πηγές ρουθηνίου είναι περιορισμένες, η ποσότητα που απαιτείται για ένα DSSC είναι μόλις 10^{-7} mol/cm². Αντί για τα σύμπλοκα ρουθηνίου μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν οργανικές χρωστικές, όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια της εργασίας.
3. **Λιγότερες εκπομπές προς το περιβάλλον.** Το TiO_2, οι χρωστικές και τα σύμπλοκα ιωδίου που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή DSSCs είναι μη τοξικά.
4. **Δυνατότητα ανακύκλωσης.** Οι οργανικοί ευαισθητοποιητές, οι οποίοι έχουν προσροφηθεί στο ηλεκτρόδιο, μπορούν να αφαιρεθούν είτε με έκπλυση του ηλεκτροδίου με αλκαλικά διαλύματα είτε με καύση, επιτρέποντας έτσι τη χρήση των ηλεκτροδίων σε νέα φωτοευαίσθητα ηλιακά κελιά. [19][18]

- **Φωτοβολταϊκά κελιά συστοιχίας (Triple junction/Multi-Junction Solar Cell, MJSC)**

Οι ηλιακές κυψελίδες συστοιχίας (ή σε σειρά) είναι φωτοβολταϊκά κελιά που περιέχουν διάφορες διασυνδέσεις p-n. Κάθε διασύνδεση είναι συντονισμένη σε ένα διαφορετικό μήκος κύματος του φωτός, μειώνοντας μία από τις μεγαλύτερες εγγενείς πηγές απωλειών, και ως εκ τούτου αυξάνοντας την απόδοση. Τα παραδοσιακά φωτοβολταϊκά κελιά έχουν μια μέγιστη θεωρητική απόδοση του 34% - μία θεωρητική κυψελίδα άπειρων κελιών σε σειρά θα μπορούσε να βελτιώσει την απόδοση αυτή έως 87% υπό υψηλό βαθμό συγκέντρωσης ηλιακού φωτός. [97] Εμπορικά παραδείγματα κυψελίδων σε σειρά είναι ευρέως διαθέσιμα με απόδοση του 30% υπό φωτισμό ενός ήλιου [95]. **Ωστόσο, αυτή η αποτελεσματικότητα επιτυγχάνεται με το κόστος της αυξημένης πολυπλοκότητας και της τιμής κατασκευής.** Μέχρι σήμερα, η υψηλότερη τιμή τους και η υψηλότερη αναλογία *τιμή-προς-απόδοση* έχουν καταστήσει **περιορισμένη** τη **χρήση** τους σε ειδικούς ρόλους, κυρίως στον τομέα της αεροναυπηγικής, όπου η υψηλή αναλογία τους *ισχύς-προς-βάρος* είναι επιθυμητή. Σε επίγειες εφαρμογές αυτές οι ηλιακές κυψελίδες χρησιμοποιούνται σε συμπυκνωμένα φωτοβολταϊκά (CPV) [96], σε σταθμούς που λειτουργούν σε όλο τον κόσμο. [97]

Τεχνικές σύνδεσης σε σειρά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση της αποδόσεως του σχεδιασμού των κελιών του είδους της παρούσας εργασίας, αν και υπάρχουν αυστηροί περιορισμοί στην επιλογή των υλικών. Ειδικότερα, η τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί σε φωτοβολταϊκά κελιά λεπτού υμενίου με χρήση άμορφου πυριτίου που είναι ελαφρύ και ευέλικτο για την παραγωγή μιας κυψελίδας με απόδοση περίπου 10%. [97][98]

Αυτή η προσέγγιση έχει χρησιμοποιηθεί από διάφορους εμπορικούς προμηθευτές, αλλά τα προϊόντα αυτά επί του παρόντος περιορίζονται σε ορισμένους **εξειδικευμένους ρόλους**, όπως τα υλικά κατασκευής στέγης [97][98].

- **Φωτοβολταϊκά κελιά κλιμακούμενων διεπαφών (Hetero-Junction Solar Cell, HJSC)**

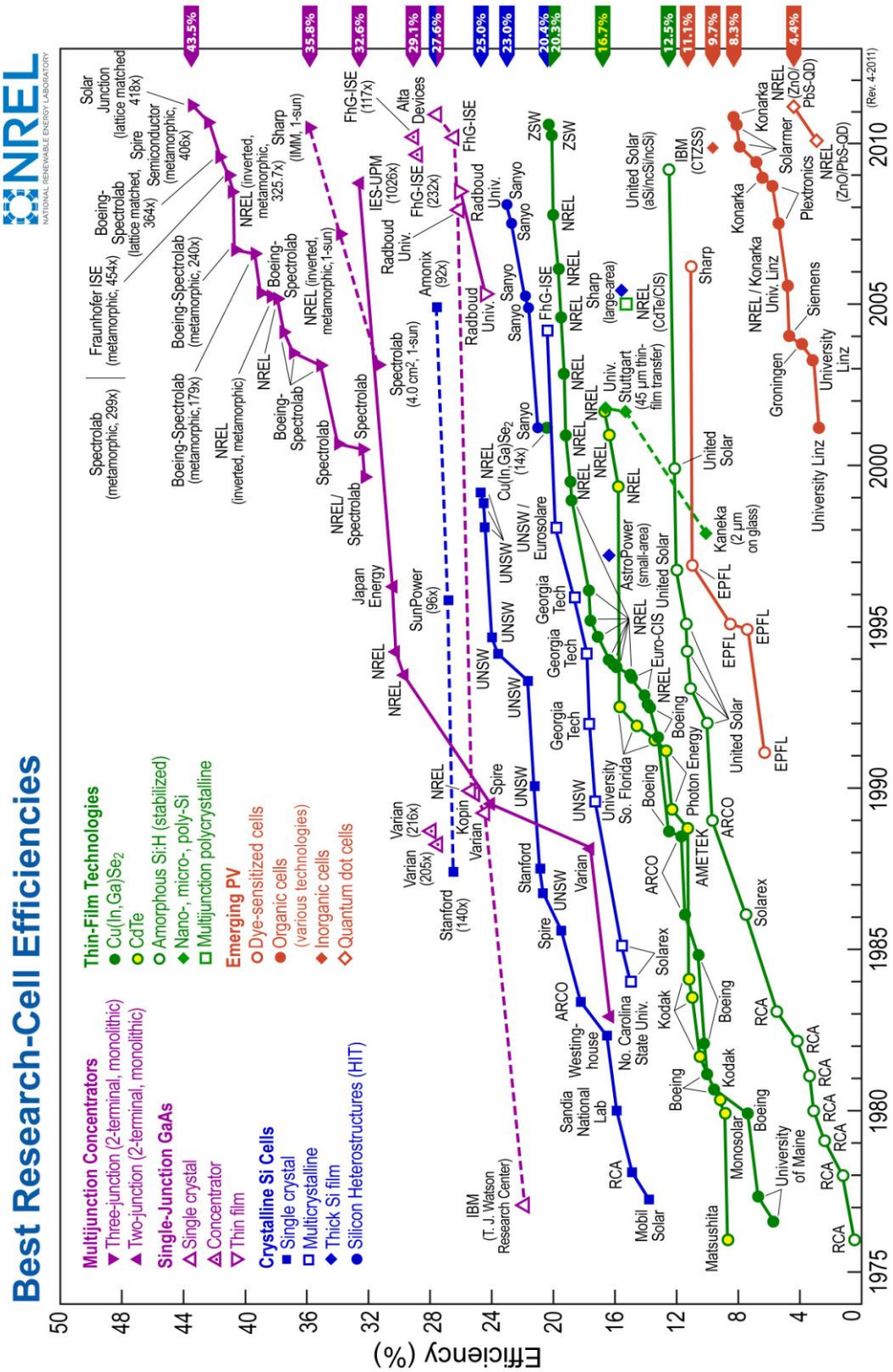
Σε αυτόν τον τύπο φωτοβολταϊκού κελιού, ο ηλεκτρονιοδότης και ο ηλεκτρονιοδέκτης αναμειγνύονται με τέτοιο τρόπο ώστε η κλίση να είναι κλιμακούμενη. Αυτή η αρχιτεκτονική συνδυάζει μικρή απόσταση μεταφοράς ηλεκτρονίων στις διάσπαρτες διεπαφές με το πλεονέκτημα του κλιμακούμενου ηλεκτρικού φορτίου. [106]

1.2.5.1 Σύγκριση τεχνολογιών

Από το 2010, οι ηλιακοί πίνακες συστοιχίας είναι πιο ακριβοί από τους άλλους. Οι ιδιότητές τους που αναλύθηκαν παραπάνω συνεπάγονται και διαφορετικές εφαρμογές· τα κελιά συστοιχίας προτιμώνται σε διαστημικές εφαρμογές και τα υπόλοιπα σε επίγειες εφαρμογές. [110]

Οι αποδόσεις των απλών φωτοβολταϊκών κελιών και η ηλιακή τεχνολογία πυριτίου είναι σχετικά σταθερές πλέον, ενώ η απόδοση των ηλιακών συλλεκτών συστοιχίας και η τεχνολογία τους εξελίσσονται. Οι μετρήσεις στα MJSC γίνονται συνήθως στο εργαστήριο, χρησιμοποιώντας συγκεντρωτές φωτός (αυτό δεν συμβαίνει συχνά για τα κελιά άλλων ειδών) και υπό κανονικές συνθήκες δοκιμής (Standard Test Conditions, STCs). Οι συνθήκες αυτές υποδεικνύουν, για επίγειες εφαρμογές, το φάσμα AM (Air Mass) 1,5 ως αναφορά. Αυτό το ισοζύγιο (AM 1,5) ανταποκρίνεται σε μία καθορισμένη θέση του ήλιου στον ουρανό, στις 48,2 μοίρες και σε μία καθορισμένη ισχύ των 833 W/m^2. Οι ηλιακοί συλλέκτες γενικώς δεν λειτουργούν υπό το πάχος ακριβώς μίας ατμόσφαιρας. Αν ο ήλιος βρίσκεται υπό γωνία προς την επιφάνεια της Γης, το αποτελεσματικό πάχος θα είναι μεγαλύτερο. Πολλά από τα σημαντικότερα κέντρα του παγκόσμιου πληθυσμού, και ως εκ τούτου, των ηλιακών εγκαταστάσεων και της βιομηχανίας στην Ευρώπη, την Κίνα, την Ιαπωνία, τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής και αλλού (συμπεριλαμβανομένης της βόρειας Ινδίας, της Νότιας Αφρικής και της Αυστραλίας) βρίσκονται σε εύκρατα γεωγραφικά πλάτη. Ένας αριθμός AM που αντιπροσωπεύει το φάσμα σε μέσα γεωγραφικά πλάτη είναι ως εκ τούτου πολύ πιο κοινός. Το AM 1,5, δηλαδή ατμόσφαιρα πάχους 1,5, αντιστοιχεί σε γωνία της ηλιακής ακτινοβολίας με το ζενίθ ίση με 48,2°. Ενώ το καλοκαίρι ο αριθμός αυτός στα μέσα γεωγραφικά πλάτη κατά τη διάρκεια των μεσαίων τμημάτων της ημέρας είναι μικρότερος από 1,5, ισχύουν υψηλότερα ποσοστά το πρωί και το βράδυ και σε άλλες περιόδους του έτους. Ως εκ τούτου, το AM 1,5 είναι χρήσιμο να αντιπροσωπεύει τον συνολικό ετήσιο μέσο όρο για τα μέσα γεωγραφικά πλάτη. Κατά συνέπεια, η βιομηχανία ηλιακής ενέργειας χρησιμοποιεί AM 1,5 για όλες τις τυποποιημένες δοκιμές των επίγειων ηλιακών συλλεκτών. [186][187]

Γι’ αυτό, φασματικές παραλλαγές του υπάρχοντος φωτός και περιβαλλοντικές παράμετροι δεν λαμβάνονται υπόψιν υπό τις κανονικές συθήκες. Συμπερασματικά, η απόδοση των MJSC στο χερσαίο περιβάλλον είναι κατώτερη από αυτήν που επιτυγχάνεται στο εργαστήριο. Επιπλέον, τα MJSC έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε τα ρεύματα να ταιριάζουν υπό εργαστηριακές, αλλά όχι απαραίτητα υπό πραγματικές συνθήκες. Ένα σημαντικό σημείο σύγκρισης είναι μάλλον η ισχύς εξόδου ανά μονάδα επιφάνειας που παράγεται υπό το ίδιο υπάρχον φως. [110]



Εικόνα 15. Αποδόσεις κατηγοριών Φ/Β αναφορικά με την τεχνολογία τους, όπως έχουν παρατηρηθεί σε Πανεπιστήμια και Ερευνητικά Εργαστήρια. Lawrence Kazmerski, National Renewable Energy Laboratory (NREL). [111]

1.3 Οι ηλιακές κυψελίδες φωτοευαίσθητης χρωστικής (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC)

1.3.1 Εισαγωγή

Οι ηλιακές κυψελίδες φωτοευαίσθητης χρωστικής (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC) αποτελούν μια τεχνικώς και οικονομικώς αξιόπιστη εναλλακτική επιλογή για τα σύγχρονα φωτοβολταϊκά συστήματα τύπου p-n. Σε αντίθεση με τα συμβατικά συστήματα όπου ο ημιαγωγός παρέχει τόσο την απορρόφηση του φωτός όσο και την μεταφορά του φορτίου, στα DSSC αυτές οι λειτουργίες χωρίζονται. Το φως απορροφάται από ευαισθητοποιητή, ο οποίος είναι προσροφημένος στην επιφάνεια μιας επίστρωσης ημιαγωγού ευρέως ενεργειακού χάσματος. Οι φορείς φορτίου μετακινούνται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού στο ηλεκτρόδιο εργασίας (φωτοκαταλύτης υμενίου οξειδίου). Η χρήση ευαισθητοποιητών που έχουν ευρεία ζώνη απορρόφησης, σε συνδυασμό με υμένια οξειδίου νανοκρυσταλλικής μορφολογίας επιτρέπει την συγκομιδή ενός μεγάλου μέρους ηλιακού φωτός. Έχει επιτευχθεί σχεδόν ποσοτική μετατροπή του φωτονίου σε ηλεκτρικό ρεύμα σε μια μεγάλη περιοχή του φάσματος που εκτείνεται από την υπεριώδη μέχρι την εγγύς υπέρυθρη περιοχή. Η μέγιστη απόδοση που έχει σημειωθεί σήμερα εργαστηριακά για τα DSSCs είναι 12,3% [200], ενώ η απόδοση στα DSSCs της αγοράς βρίσκεται περίπου στο 11% [201][202]. Υπάρχουν καλές προοπτικές για την παραγωγή αυτών των κελιών σε χαμηλότερο κόστος από τις συμβατικές διατάξεις. [43]

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν ηλεκτρόδια υμενίου διοξειδίου του τιτανίου, TiO_2. Τα οξείδια αυτά παρουσιάζουν **καλή χημική σταθερότητα** και η ιδιότητά τους αυτή αποτελεί κριτήριο για τη χρήση τους σε φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες. Με τη διαδικασία της ευαισθητοποίησης του ημιαγωγού επιτυγχάνεται η επέκταση του φάσματος απορρόφησής του στην ορατή περιοχή με αποτέλεσμα να απορροφάται η μέγιστη δυνατή ποσότητα ηλιακής ακτινοβολίας από την επιφάνειά του [21]. **Το διοξείδιο του τιτανίου έχει πολλά πλεονεκτήματα για τη φωτοχημεία και τη φωτο-ηλεκτροχημεία των ευαισθητοποιούμενων ηλιακών κελιών: είναι χαμηλού κόστους, ευρέως διαθέσιμο, μη τοξικό και βιοσυμβατό υλικό** και ως τέτοιο ακόμη χρησιμοποιείται σε προϊόντα φροντίδας της υγείας καθώς και σε εγχώριες εφαρμογές όπως η χρωστική βαφών.

1.3.2 Δομή κυψελίδας και μηχανισμός λειτουργίας

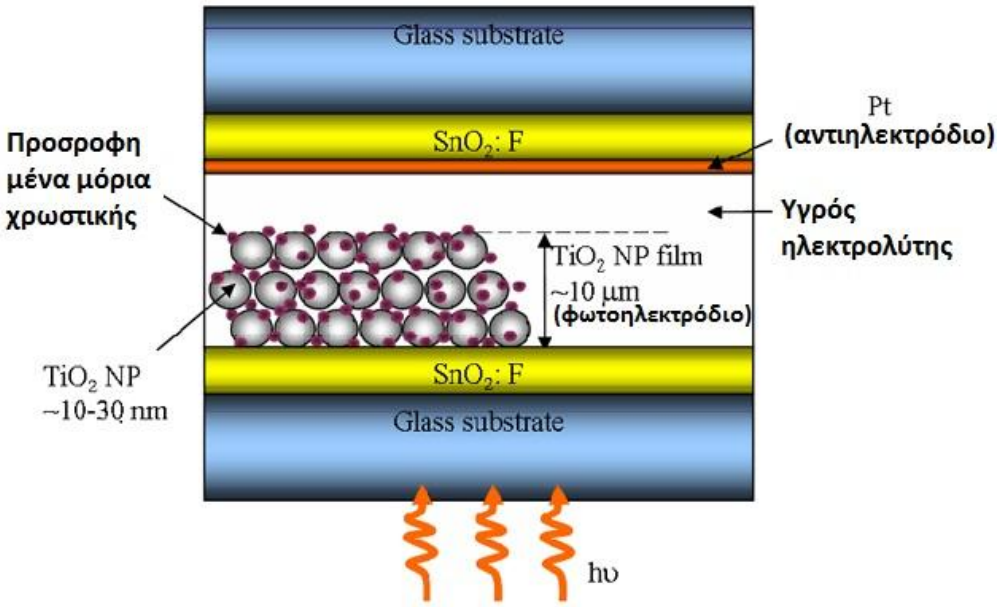
Μέχρι σήμερα το πεδίο των φωτοβολταϊκών κυριαρχείται από στερεά συστήματα πυριτίου και επωφελείται από την εμπειρία και τη διαθεσιμότητα του υλικού αυτού. Η νέα γενιά φωτοβολταϊκών κελιών αποτελεί μια βιώσιμη εναλλακτική στα συστήματα τύπου p-n και βασίζεται σε λειτουργικές επιστρώσεις νανοκρυσταλλικού υλικού. Αυτές προσφέρουν την

προοπτική πολύ **χαμηλού κόστους κατασκευής** και παρουσιάζουν ελκυστικά χαρακτηριστικά που διευκολύνουν την είσοδο στην αγορά. Είναι πλέον δυνατό να αποκοπούμε πλήρως από την κλασσική διάταξη διεπαφής στερεών, με την αντικατάσταση της στερεής φάσης στον ημιαγωγό από έναν ηλεκτρολύτη, υγρό, γέλη ή στερεό, δημιουργώντας έτσι ένα φωτο-ηλεκτροχημικό κελί. Η εκπληκτική πρόοδος που επιτεύχθηκε πρόσφατα στην παρασκευή και τον χαρακτηρισμό νανοκρυσταλλικών υλικών έχει ανοίξει τεράστιες νέες ευκαιρίες για τα συστήματα αυτά. Σε αντίθεση με τις προσδοκίες, διατάξεις με βάση δίκτυα ημιαγωγών έχουν δείξει εντυπωσιακά υψηλή απόδοση μετατροπής φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα, που ανταγωνίζεται αυτή των συμβατικών διατάξεων. Η πρωτοτυπία αυτής της οικογένειας προϊόντων είναι το φωτοευαίσθητο κελί χρωστικής, το οποίο πραγματοποιεί την οπτική απορρόφηση και τις διεργασίες διαχωρισμού φορτίου με τη σύνδεση ενός ευαισθητοποιητή ως φωτο-απορροφητικό υλικό με έναν ημιαγωγό νανοκρυσταλλικής μορφολογίας. [26 (β)]

Η ιδέα της ευαισθητοποίησης του ημιαγωγού μιας φωτο-ηλεκτροχημικής ηλιακής κυψελίδας προέκυψε από την ανάγκη να παρασκευαστεί μια κυψελίδα η οποία θα είναι χημικά σταθερή υπό συνεχή φωτισμό και θα απορροφά στην ορατή περιοχή του φάσματος. **Πολλά οξείδια μετάλλων ικανοποιούν την πρώτη απαίτηση, όμως τα περισσότερα απορροφούν στην υπεριώδη περιοχή. Η επέκταση του φάσματος απορρόφησης αυτών των ημιαγωγών πραγματοποιείται κατά τη διαδικασία της φωτοευαισθητοποίησής τους.** Η ηλιακή κυψελίδα φωτοευαίσθητης χρωστικής που προέκυψε από αυτήν την καινοτόμο διαδικασία αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη:

- Στην αγώγιμη επιφάνεια ενός διαφανούς υποστρώματος γίνεται η απόθεση ενός λεπτού υμενίου ημιαγωγού, το οποίο αποτελείται συνήθως από νανοσωματίδια ZnO, TiO_2, SnO_2, Nb_2O_5, In_2O_3 κ.ά. Το υμένιο διαδραματίζει το ρόλο της ανόδου.
- Στην επιφάνεια του υμενίου προσροφώνται τα μόρια του ευαισθητοποιητή, τα οποία απορροφούν στην περιοχή του ορατού φάσματος.
- Στην αγώγιμη επιφάνεια ενός δεύτερου διαφανούς υποστρώματος γίνεται η απόθεση ενός λεπτού στρώματος καταλύτη, συνήθως λευκόχρυσου, και διαδραματίζει το ρόλο της καθόδου.
- Μεταξύ του ηλεκτροδίου και του αντιηλεκτροδίου παρεμβάλλεται ηλεκτρολύτης (στερεός, υγρός ή γέλη), ο οποίος περιέχει ένα οξειδοαναγωγικό ζεύγος. [16]

Στην Εικόνα που ακολουθεί, φαίνονται τα μέρη από τα οποία αποτελείται μια ηλιακή κυψελίδα.



Εικόνα 16. Δομή ηλιακής κυψελίδας φωτοευαίσθητης χρωστικής [112].

Ο μηχανισμός λειτουργίας μιας ηλιακής κυψελίδας φωτοευαίσθητης χρωστικής μπορεί να αναλυθεί στα επιμέρους ακόλουθα στάδια [20]:

- Η ακτινοβολία που προσπίπτει στην κυψελίδα απορροφάται από τα μόρια του ευαισθητοποιητή έχοντας σαν αποτέλεσμα τη διέγερσή τους (S: Μόριο ευαισθητοποιητή – χρωστικής).

$$S + hv \rightarrow S^* \quad (1)$$

- Η διέγερση των μορίων της χρωστικής έχει ως αποτέλεσμα την έγχυση ενός ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού με την ταυτόχρονη οξείδωσή της.

$$S^* \rightarrow S^+ + e^- \text{ (ημιαγωγού)} \quad (2)$$

- Η χρωστική αναγεννάται όταν αντιδρά με τα ιόντα ιωδίου (ιωδίδια) του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη και επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση.

$$S^+ + 3/2\ I^- \rightarrow S + ½\ I_3^- \quad (3)$$

- Στο αντιηλεκτρόδιο πραγματοποιείται η αναγωγή των ιόντων ιωδίου (τρι-ιωδιδίων) μέσω των ηλεκτρονίων από το εξωτερικό κύκλωμα.

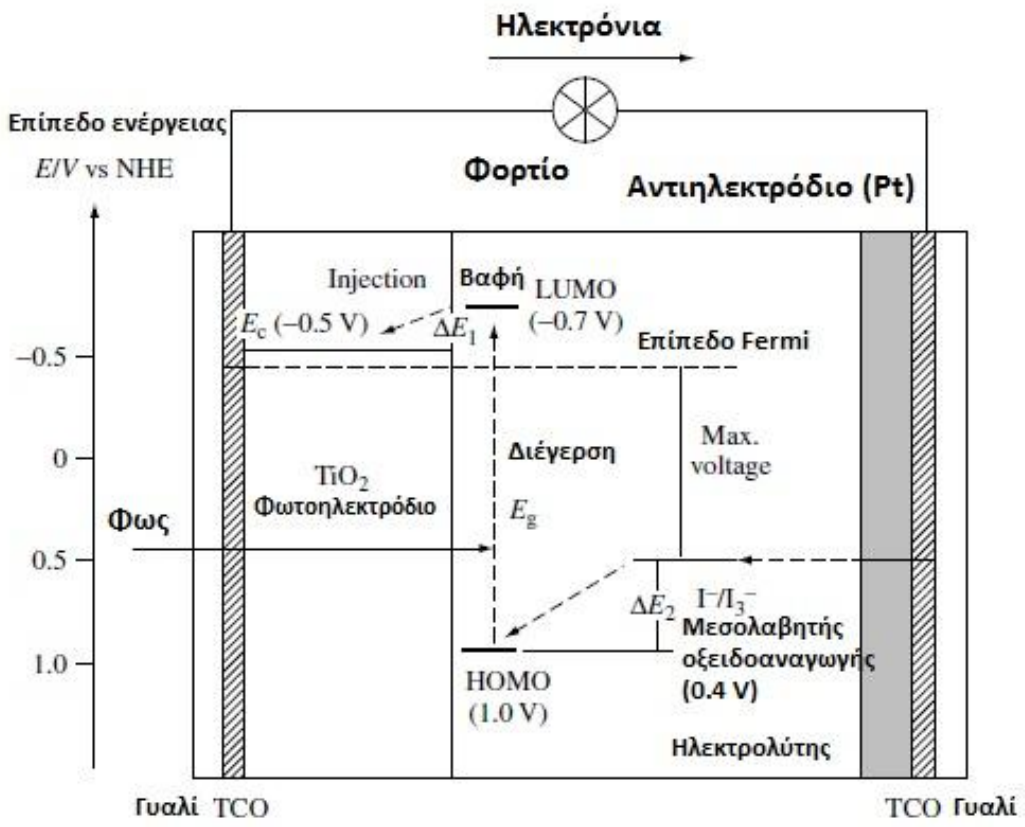
$$½\ I_3^- + e^- (Pt) \rightarrow 3/2\ I^- \quad (4)$$

- Η συνολική διαδικασία που πραγματοποιείται σε μια ηλιακή κυψελίδα φωτοευαίσθητης χρωστικής μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η λειτουργία της κυψελίδας είναι πλήρως

ανανεώσιμη από τη φύση της, αφού καμία χημική ουσία δεν καταναλώνεται ή παράγεται κατά τη διαδικασία αυτή.

$$e^{-}(Pt) + hv \rightarrow e^{-}(\text{ημιαγωγού}) \quad (5)$$

Στην Εικόνα που ακολουθεί φαίνεται ο μηχανισμός λειτουργίας μιας ηλιακής κυψελίδας φωτοευαίσθητης χρωστικής. [18]



Εικόνα 17. Βασικές διεργασίες κατά τη λειτουργία μιας ηλιακής κυψελίδας φωτοευαίσθητης χρωστικής [20].

1.3.3 Δομικά και λειτουργικά τμήματα των DSSCs

1.3.3.1 Το ηλεκτρόδιο εργασίας

Όταν η ηλιακή κυψελίδα φωτοευαίσθητης χρωστικής παρουσιάστηκε για πρώτη φορά, το να έχει υψηλή απόδοση η μεταφορά φορτίου μέσω της νανοκρυσταλλικής επίστρωσης TiO_2 του ηλεκτροδίου ήταν η μεγαλύτερη πρόκληση. Τα ηλεκτρόδια λεπτού υμενίου κολλοειδούς είναι πολύ διαφορετικά σε σύγκριση με τα παραδοσιακά πυριτίου, επειδή:

1. η εγγενής αγωγιμότητα του υμενίου είναι πολύ χαμηλή,
2. ο ηλεκτρολύτης διεισδύει στο πορώδες υμένιο. [43]

Η μετακίνηση φορτίου σε μεσοπορώδη συστήματα είναι υπό έντονη συζήτηση σήμερα και έχουν προχωρήσει αρκετές ερμηνείες που βασίζονται στο μοντέλο Montrol Scher για τυχαία μετατόπιση φορέων φορτίου σε διεγερμένα στερεά [120]. Ωστόσο, ο συντελεστής αποτελεσματικής διάχυσης ηλεκτρονίων αναμένεται να εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων, όπως η πλήρωση και η αποζημίωση φορτίων με ιοντική κίνηση στον ηλεκτρολύτη. Κατά συνέπεια, η θεωρητική και πειραματική προσπάθεια θα συνεχίσει, δεδομένου ότι υπάρχει ανάγκη για περαιτέρω ανάλυση αυτής της ενδιαφέρουσας διεργασίας.

Οι παράγοντες που ελέγχουν τον βαθμό μοριακής διήθησης των μεταφορέων φορτίου στο νανοκρυσταλλικό υμένιο βρίσκονται σήμερα υπό έρευνα. Η Φασματοσκοπία Σύνθετης Αντίστασης έχει αποδειχθεί ένα έξυπνο και ισχυρό εργαλείο [121][122] για την αντιμετώπιση αυτών και άλλων σημαντικών θεμάτων που σχετίζονται με τις χαρακτηριστικές χρονικές σταθερές για τη μετακίνηση ηλεκτρικού φορτίου και το δυναμικό μεταφοράς στα ηλιακά κελιά φωτοευαίσθητης χρωστικής. [43]

Από την πλευρά της Επιστήμης των Υλικών, η μελλοντική έρευνα θα κατευθύνεται προς τη σύνθεση δομών με υψηλότερο βαθμό τάξης νανοδομών από την τυχαία δομή και καθορισμένη μορφοκλασματική συγκρότηση των νανοσωματιδίων, δηλαδή με καθορισμένο γεωμετρικό σχήμα να επαναλαμβάνεται αυτούσιο για άπειρο βαθμό μεγέθυνσης. Μία επιθυμητή μορφολογία των υμενίων θα είχε κανάλια ή nanorods[1] παράλληλα μεταξύ τους και κάθετα σε σχέση με το γυάλινο ηλεκτρόδιο TCO. Αυτό θα **διευκόλυνε τη διάχυση στους πόρους, θα παρείχε ευκολότερη πρόσβαση στην επιφάνεια του υμενίου και θα επέτρεπε καλύτερη προσρόφηση της χρωστικής.** Σε μία προσέγγιση για την κατασκευή τέτοιων δομών οξειδίου βασίζεται η χρήση επιφανειοδραστικού παράγοντα στην παρασκευή του κολλοειδούς TiO_2, όπως περιγράφεται σε εργασία του Adachi και των συνεργατών του [123]. Οι έρευνες του Huynh και των συνεργατών του πάνω σε υβριδικές κυψελίδες από nanorods/πολυμερή [124] επιβεβαίωσαν ότι υμένια με μη τυχαία προσανατολισμένα δίκτυα νανοσωματιδίων επέδειξαν ανώτερες αποδόσεις. [43] **Στην παρούσα εργασία τον ρόλο του επιφανειοδραστικού παράγοντα είχε η ουσία Triton X-100 κατά την παρασκευή του κολλοειδούς.**

Τα τελευταία χρόνια, τα νανοϋλικά διοεξιδίου του τιτανίου υπόκεινται σε πολυάριθμες προσπάθειες έρευνας και τεχνολογίας για πολλές εφαρμογές, όπως τα φωτοηλεκτροχημικά (PhotoElectroChemical, PEC) ηλιακά κελιά, η φωτοκατάλυση και οι αισθητήρες αερίου [26 (γ)][44]. Οι ηλιακές κυψελίδες φωτοευαίσθητης χρωστικής (DSSCs) φαίνονται πολλά υποσχόμενες ως μια οικονομική εναλλακτική λύση στα συμβατικά ηλιακά κελιά p-n συστοιχίας [165][166]. Η υψηλής απόδοσης φωτοβολταϊκή μετατροπή, σε συνδυασμό με την ευκολία κατασκευής και το χαμηλό κόστος παραγωγής, καθιστούν την τεχνολογία των

[1] Στον τομέα της νανοτεχνολογίας, nanorods είναι μία μορφολογία αντικειμένων νανοκλίμακας - κάθε μία από τις διαστάσεις τους είναι από 1 έως 100 nm και μπορούν να συντίθενται από μέταλλα ή ημιαγώγιμα υλικά [193].

DSSCs μια ελκυστική προσέγγιση για παραγωγή μεγάλης κλίμακας ηλιακών κυψελίδων. Μεταξύ των θεμελιωδών εννοιών για την ανάπτυξη ηλιακής κυψελίδας φωτοευαίσθητης χρωστικής είναι η σύνδεση ενός εξαιρετικά πορώδους υμενίου νανοκρυσταλλικού TiO_2, ενισχυμένου σε πρόσφατους σχεδιασμούς με επικάλυψη σκέδασης φωτός σε συνδυασμό με χρωστική υψηλού συντελεστή μοριακής απόσβεσης ως ευαισθητοποιητή προς σχηματισμό του ηλεκτροδίου εργασίας του ηλιακού κελιού. [167]

Οι τεχνικές κατασκευής υμενίων TiO_2 αποτελούν έτσι μία πολύ σημαντική πτυχή στην παραγωγή DSSCs υψηλής απόδοσης. Ένα λεπτό υμένιο TiO_2 μπορεί να παρασκευαστεί με διάφορες μεθόδους, όπως η εξάτμιση δέσμης ηλεκτρονίων [168], η χημική εναπόθεση ατμών από πρόδρομες ουσίες όπως Ti_3O_5 υπό μερική πίεση οξυγόνου [169][170], η εναπόθεση με πυρόλυση [172][173][174], η ιοντοβολή (sputtering) [175] και η τεχνική sol-gel [176].

Η τεχνική sol-gel έχει αναδειχθεί σε πολλά υποσχόμενη οδό επεξεργασίας για σύνθεση νανοσωματιδίων και κατασκευή λεπτών υμενίων TiO_2, λόγω της απλότητας της διεργασίας sol-gel (solution – gel, διάλυμα που χρησιμοποιείται ως δίκτυο για μόρια της γέλης) σε συνδυασμό με τις υψηλής καθαρότητας νανοκόνεις που προκύπτουν από τη διαθεσιμότητα χημικών πρώτων υλών υψηλής καθαρότητας. Για πολλές τεχνολογικές εφαρμογές, η χαμηλή θερμοκρασία επεξεργασίας είναι ιδιαίτερα επιθυμητή επειδή επιτρέπει τη χρήση ορισμένων υλικών του υποστρώματος και αποτρέπει την ανεπιθύμητη αλληλεπίδραση υποστρώματος - υμενίου. [177] Δυστυχώς, η επεξεργασία sol-gel περιλαμβάνει μεταλλικό αλκοξείδιο ή άλλες οργανομεταλλικές ουσίες, που απαιτούν επεξεργασία σε θερμοκρασία άνω των 450 ^{o}C για την κρυστάλλωση και την απομάκρυνση των οργανικών ουσιών [178]. Οι Kalyanasundaram και Grätzel έχουν συνοψίσει τη διαδικασία προετοιμασίας του κολλοειδούς TiO_2 ως εξής:

- ✓ Καθίζηση (precipitation) με υδρόλυση των Ti-αλκοξειδίων,
- ✓ Αποσυσσωμάτωση (peptization) ακολουθούμενη από
- ✓ Διήθηση (filtration),
- ✓ Υδροθερμική κατεργασία (autoclaving) και τέλος
- ✓ Ξήρανση (drying) της παραγόμενης σκόνης. [179][180]

Δεδομένου ότι η ίδια η χρωστική ουσία δεν παρέχει λειτουργία αγωγιμότητας, αλλά διανέμεται στις διεπαφές με τη μορφή ενός είδους ακινητοποιημένων μορίων, είναι προφανές ότι για τη μεταφορά φορτίου κάθε μόριο πρέπει να είναι σε στενή επαφή και με τις δύο αγώγιμες φάσεις. Είναι προφανές ότι αυτό ισχύει για το πορώδες υπόστρωμα ημιαγωγού ευρέως ενεργειακού χάσματος στο οποίο τα φωτοδιεγερμένα, χημειοροφημμένα μόρια εισάγουν ηλεκτρόνια. Είναι επίσης προφανές ότι στη φωτο-ηλεκτροχημική μορφή του κελιού φωτοευαίσθητης χρωστικής ο υγρός ηλεκτρολύτης διεισδύει στο πορώδες, επιτρέποντας έτσι την άμεση επαφή με το φορτισμένο μόριο χρωστικής, διαδικασία που απαιτείται για την εξουδετέρωση φορτίου μετά την απώλεια ηλεκτρονίων από την ανταλλαγή με το οξειδοαναγωγικό σύστημα στο διάλυμα. Δεν είναι αμέσως προφανές ότι αλληλεπιδρώντα δίκτυα δύο αγώγιμων στερεών μπορούν τόσο εύκολα να συσταθούν έτσι ώστε ένα ακινητοποιημένο μόριο στη διεπιφάνειά τους να

μπορεί να ανταλλάσσει ηλεκτρικά φορτία και με τα δύο. Ωστόσο, τα αποτελέσματα είναι ελπιδοφόρα. [162][43]

1.3.3.1.1 Ο ρόλος του υμενίου οξειδίου τιτανίας στις DSSCs

Μια στοιβάδα χρωστικής σε μια επίπεδη επιφάνεια απορροφά συνήθως ένα μικρό ποσοστό φωτός, επειδή το μέγεθός της είναι πολύ μεγαλύτερο από ό,τι η οπτική διατομή του. Τα συμπαγή υμένια ημιαγωγών πρέπει να είναι n-νοθευμένα (να περιέχουν πρόσμιξη που προσθέτει ηλεκτρόνιο) για να άγουν ηλεκτρόνια. Κατά συνέπεια, υπάρχει απόσβεση ενεργειακής μεταφοράς του διεγερμένου ευαισθητοποιητή από τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού. Έτσι:

- Φως απορροφάται από ένα μεσοπορώδες υμένιο που περιέχει χρωστική και αποτελείται από ένα δίκτυο ανόθευτων (μονωτικών) νανοκρυσταλλιτών TiO_2.
- Ο ευαισθητοποιητής είναι εμβολιασμένος και προσροφημένος πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 μέσω κατάλληλων ομάδων πρόσδεσης, π.χ. καρβοξύλιο, φωσφονικά ή υδροξυλαμίνες.
- Έγχυση ηλεκτρονίων, εισαγόμενη δια φωτός από την προσροφημένη χρωστική στους νανοκρυσταλλίτες, καθιστά το TiO_2 αγώγιμο. [43]

Ένα μονομοριακό στρώμα της χρωστικής ουσίας μεταφοράς φορτίου είναι συνδεδεμένο με την επιφάνεια του νανοκρυσταλλικού υμενίου. Η φωτοδιέγερση της χρωστικής έχει ως αποτέλεσμα την έγχυση ενός ηλεκτρονίου στην αγώγιμη ζώνη του οξειδίου. Η αρχική κατάσταση της χρωστικής έπειτα αποκαταθίσταται από παροχή ηλεκτρονίων από τον ηλεκτρολύτη, συνήθως οργανικό διαλύτη που περιέχει οξειδοαναγωγικό σύστημα, όπως το ζευγάρι ιωδίδιο/τρι-ιωδίδιο. Η αναγέννηση του ευαισθητοποιητή με ιωδίδιο παρεμποδίζει την ανακατάληψη του ηλεκτρονίου της αγώγιμης ζώνης από την οξειδωμένη χρωστική. Το ιωδίδιο αναγεννάται με τη σειρά του από τη μείωση του τρι-ιωδιδίου στο αντιηλεκτρόδιο με την κυκλοφορία να ολοκληρώνεται με τη μετανάστευση ηλεκτρονίων μέσω του εξωτερικού φορτίου. Η τάση που δημιουργείται υπό φωτισμό αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ του επιπέδου Fermi των ηλεκτρονίων στο στερεό και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού στον ηλεκτρολύτη. Συνολικά, το σύστημα παράγει ηλεκτρική ενέργεια από το φως χωρίς να υποστεί μόνιμο χημικό μετασχηματισμό. [43]

Μια συνοπτική παρουσίαση των αρχών λειτουργίας του DSSC δίνεται στην Εικόνα 16. Στην καρδιά του συστήματος είναι ένα μεσοπορώδες στρώμα οξειδίου που αποτελείται από σωματίδια μεγέθους τάξεως νανομέτρων, τα οποία έχουν συντηχθεί από κοινού ώστε να καταστεί δυνατό να λάβει χώρα ηλεκτρονιακή αγωγή. Επιλεγόμενο υλικό εδώ είναι το διοξείδιο τιτανίου, **TiO_2 ανατάσης**, αν και εναλλακτικά οξείδια με επίσης ευρύ ενεργειακό χάσμα όπως ZnO [45] και Nb_2O_5 [46] έχουν επίσης διερευνηθεί. Οι τρεις μεταλλικές φάσεις του διοξειδίου του τιτανίου, TiO_2 είναι οι εξής:

1. Ανατάσης (Anatase)
2. Ρουτηλίου (Rutile)

3. Μπρουκίτη (Brookite)

και η διαφορά τους έγκειται στην κρυσταλλικότητα· το φάσης ανατάσης είναι πιο κρυσταλλικό, ενώ το ρουτηλίου έχει την τάση να σχηματίζει συσσωματώματα. Το φάσης ρουτηλίου είναι το πιο θερμοδυναμικά σταθερό, αλλά επειδή για τα DSSC κριτήριο αποτελεί το εύρος του ενεργειακού χάσματος, επιλέγουμε το ανατάσης ως το καταλληλότερο. [113] Συγκεκριμένα, **στην Πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήσαμε το TiO_2 P25 το οποίο έχει μεταλλική βάση 99,7%**. Ερευνητικές μελέτες έδειξαν ότι το TiO_2 ρουτηλίου έχει άμεσο ενεργειακό χάσμα της τάξεως των 3,06 eV και έμμεσο της τάξεως των 3,10 eV, ενώ το TiO_2 ανατάσης έχει μόνο έμμεσο ενεργειακό χάσμα 3,23 eV. Ωστόσο, εργασία του Reddy έδειξε ότι το ενεργειακό χάσμα του ανατάσης για έμμεση μετάβαση είναι αρκετά χαμηλό (2,95 - 2,98 eV), κάτι το οποίο τους οδήγησε, σε αντίθεση με τους άλλους συγγραφείς, να καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η άμεση μετάβαση είναι πιο ευνοϊκή για νανοσωματίδια TiO_2 ανατάσης. [208] Το TiO_2 μπρουκίτη έχει ενεργειακό χάσμα 1,9 eV [209].

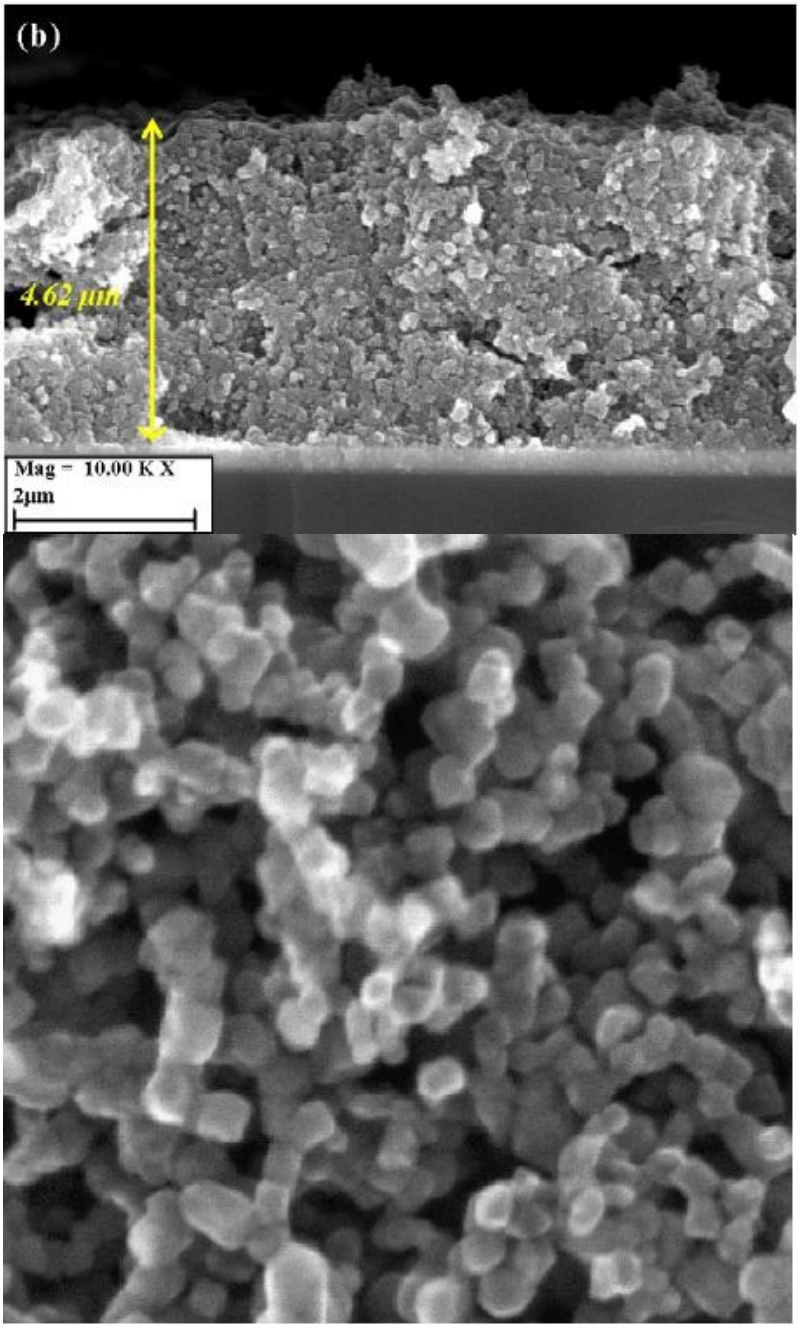
Η Εικ. 18$^{\alpha,\beta}$ δείχνει τη φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) ενός τυπικού υμενίου TiO_2 ανατάσης επιστρωμένου σε αγώγιμο γυαλί, που χρησιμεύει ως ηλεκτρόδιο εργασίας (φωτοκαταλύτης). Το πάχος του υμενίου είναι συνήθως 5-20 μm και η μάζα του TiO_2 περίπου 1-4 mg/cm^2. Ανάλυση της μορφολογίας της επίστρωσης δείχνει το πορώδες να είναι περίπου 50-65%, με τον μέσο όρο του μεγέθους των πόρων να είναι περίπου 15 nm. Οι επικρατούσες κρυσταλλικές μοριακές δομές των νανοσωματιδίων του TiO_2 ανατάσης είναι η τετράγωνη διπυραμιδική, η ψευδοκυβική και η «αιχμοειδής».

Μια πρόσφατη ενσωμάτωση στα DSSC είναι η συστοιχία φωτοευαίσθητης χρωστικής, συνήθως με έναν ανόργανο ευρέως ενεργειακού χάσματος νανοκρυσταλλικό ημιαγωγό n-τύπου ως δέκτη ηλεκτρονίων, με την ουδετερότητα του φορτίου στη χρωστική ουσία να αποκαθίσταται με ένα ηλεκτρόνιο που παρέχεται από τον συμπληρωματικό ημιαγωγό, ανόργανο [47][48] ή οργανικό [49] και p-τύπου. Αυτή η φωτο-ηλεκτροχημική παραλλαγή, περαιτέρω προηγμένη σε ανάπτυξη, έχει εργαστηριακή απόδοση μετατροπής σε AM 1,5 άνω του 10%, ενώ εκείνη των συστημάτων στερεάς κατάστασης είναι, ακόμη, σημαντικά χαμηλότερη. [43]

1.3.3.1.2 Νανοσωλήνες τιτανίας

Οι νανοσωλήνες είναι μια κατηγορία πολύ σημαντικής νανοδομής αφού η κοίλη δομή τους μπορεί συνήθως να δώσει επιφάνεια μεγαλύτερη από εκείνη των νανοσυρμάτων ή των nanorods. Η ανοδίωση είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται εντατικά για την κατασκευή νανοσωλήνων TiO_2. [129][130][131] Η κατασκευή περιλαμβάνει μια απλή ανοδική οξείδωση υμενίου διοξειδίου του τιτανίου σε διάλυμα βασιζόμενο σε χλώριο υπό σταθερό δυναμικό [132][133]. Οι νανοσωλήνες TiO_2 (Εικ. 19^{a}) έχουν συνήθως εσωτερική διάμετρο κλίμακας 20-30 nm , πάχος τοιχώματος της τάξης αρκετών δεκάδων νανομέτρων και μήκος που κυμαίνεται από μερικές δεκάδες μικρόμετρα εώς ακόμη και χιλιοστά, κυρίως ανάλογα με τη σύνθεση του ηλεκτρολύτη και τον χρόνο ανάπτυξης [134][135][136][137][138]. Για νανοσωλήνες TiO_2 που παρασκευάζονται με τη μέθοδο ανοδίωσης, είναι απαραίτητη

ανόπτηση στον αέρα σε υψηλή θερμοκρασία όπως στους 450°C για μετατροπή της κρυσταλλικής δομής από άμορφη φάση σε μορφή ανατάσης [139].



Εικόνα 18$^{\alpha,\beta}$. Είκονα σάρωσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ενός υμενίου νανοκρυσταλλικού TiO_2 ανατάσης που χρησιμοποιείται στο ηλιακό κελί φωτοευαίσθητης χρωστικής (DSSC).

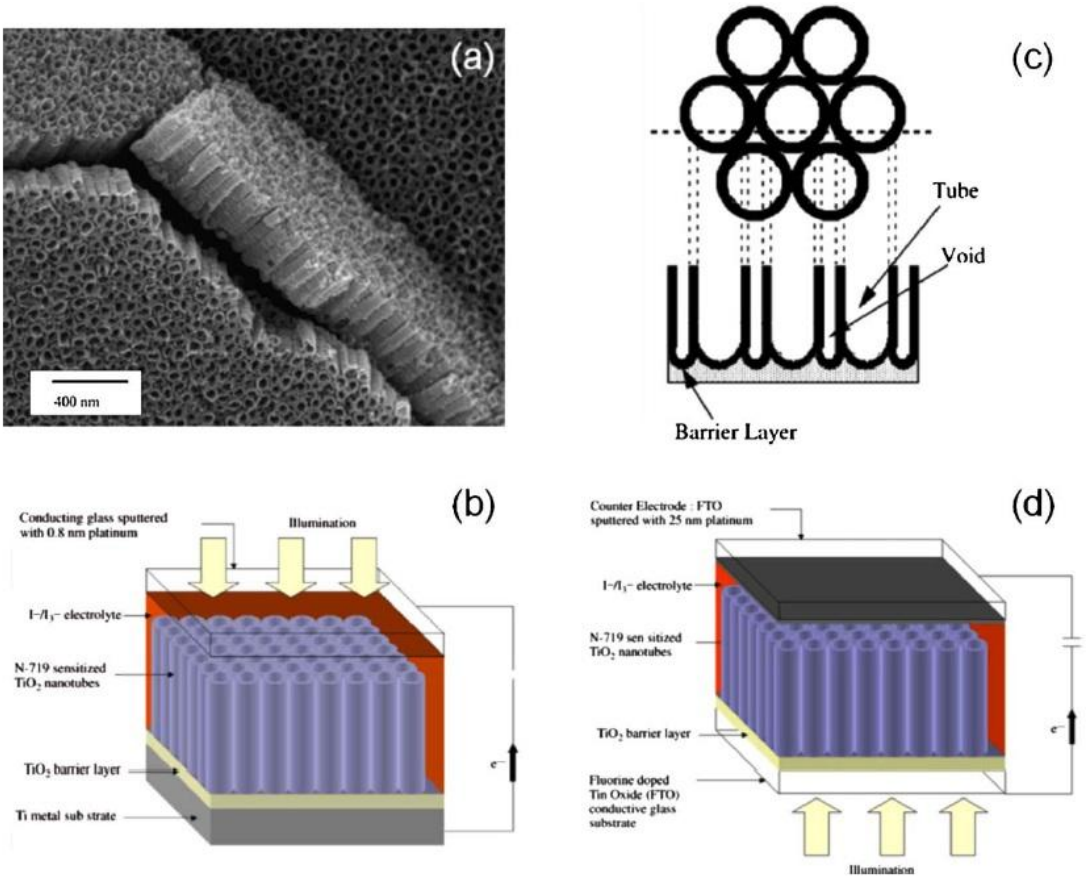
Ο Macák και οι συνεργάτες του ανέφεραν για πρώτη φορά ότι το ανοδικό TiO_2 μπορεί να έχει εφαρμογή στα DSSC το 2005 [141]. Η διαμόρφωση αυτού του είδους δομημένων ηλιακών κυψελίδων υιοθετεί συνήθως γεωμετρία οπίσθιου φωτισμού, όπως φαίνεται στην Εικ. 19^{b}, λόγω μη διαφάνειας του υμενίου τιτανίας. Σε λειτουργία, το φως έρχεται από την πλευρά του ηλεκτροδίου λευκόχρυσου, το οποίο αποτελείται από ένα υμένιο πλατίνας πάχους 0,8 nm επικαλυμμένο σε γυάλινο υπόστρωμα και είναι σχεδόν διαφανές. Με τέτοιου τρόπου δομημένες ηλιακές κυψελίδες, έχει αναφερθεί ανώτατο όριο απόδοσης του

4,24%, ενώ το υμένιο του φωτοηλεκτροδίου αποτελείται από νανοσωλήνες TiO_2 μήκους περίπου 6 μm. [142] **Μία αύξηση του μήκους των νανοσωλήνων**, για παράδειγμα στα 20 μm **δεν βρέθηκε να συμβάλλει σημαντικά στην απόδοση μετατροπής** [143][144]. Αυτό πιθανώς προκύπτει από την ύπαρξη ενός ηλεκτρικά μονωτικού στρώματος - φράγματος, πάχους περίπου 1 μm, ανάμεσα στους νανοσωλήνες και στο αγώγιμο υμένιο τιτανίας (Εικ. 19[c]) [132], η οποία οδηγεί σε αύξηση της αντίστασης του κελιού όσο οι νανοσωλήνες αναπτύσσονται περισσότερο. [43]

Το μεγαλύτερο πρόβλημα με τη γεωμετρία του οπίσθιου φωτισμού είναι ότι το φως πρέπει να περάσει μέσα από τον ηλεκτρολύτη πριν φτάσει το ηλεκτρόδιο TiO_2. Ως εκ τούτου, αναπόφευκτα προκαλεί απώλεια προσπίπτοντος φωτός. Ένας τρόπος να ξεπεραστεί αυτό το μειονέκτημα είναι να προετοιμαστεί απευθείας η διάταξη των νανοσωλήνων TiO_2 πάνω σε ένα διαφανές αγώγιμο υπόστρωμα, όπως γυαλί FTO. [145] Αυτό προσδίδει μια γεωμετρία εμπρόσθιου φωτισμού ίδια με τη δομή που χρησιμοποιείται στα τυπικά DSSCs (Εικ. 19[d]) [146]. Η κατασκευή του διορθωμένου αυτού φωτοηλεκτροδίου απαιτεί μια απόθεση υμενίου μεταλλικού τιτανίου στο αγώγιμο γυάλινο υπόστρωμα εκ των προτέρων. Η μεμβράνη του τιτανίου έπειτα υφίσταται ανοδίωση, με αποτέλεσμα το σχηματισμό δομής νανοσωλήνων. Μια επακόλουθη θερμική επεξεργασία σε περίπου 500°C σε οξυγόνο είναι απαραίτητη για τη μετατροπή του TiO_2 από άμορφο σε μορφής ανατάσης με υψηλή διαφάνεια. [147] Αυτή η μέθοδος, ωστόσο, συναντά μια πρακτική δυσκολία στην κατασκευή μεμβράνης τιτανίου υψηλής ποιότητας πάχους άνω του 1 μm στο υπόστρωμα γυαλιού FTO. Ως αποτέλεσμα, το υμένιο σειράς νανοσωλήνων TiO_2 που παρασκευάζεται με τη μέθοδο αυτή έχει περιορισμένο πάχος και δεν μπορεί να προσφέρει επάρκεια εσωτερικής επιφάνειας για προσρόφηση της χρωστικής. [43]

Με μια απευθείας αύξηση του πάχους της επίστρωσης των νανοσωλήνων TiO_2 στο γυάλινο υπόστρωμα FTO, μέχρι στιγμής η μέγιστη συνολική απόδοση μετατροπής είναι περίπου 2,9% και λαμβάνεται για φωτοηλεκτρόδιο που αποτελείται από νανοσωλήνες μήκους 360 nm [140]. Στη μέθοδο αυτή, εκτός από το όριο στο πάχος της ταινίας, εντοπίζεται και πρόβλημα πρόσφυσης των νανοσωλήνων στο γυάλινο υπόστρωμα FTO. [43]

Πρόσφατα, μία τεχνική κατασκευής δύο βημάτων ευρέθηκε για να αντιμετωπιστούν αυτά τα προβλήματα. Σε αυτή την τεχνική, ένα στρώμα υμενίου νανοσωλήνων TiO_2 αναπτύχθηκε πρώτα πάνω σε μια μεμβράνη τιτανίου (Ti) χρησιμοποιώντας μια μέθοδο ανοδίωσης. Το υμένιο νανοσωλήνων στη συνέχεια ανασηκώθηκε από τη μεμβράνη του τιτανίου μέσω επεξεργασίας με οξύ και στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε γυάλινο υπόστρωμα, όπου **προστέθηκαν μερικές σταγόνες ισοπροποξειδίου του τιτανίου για τη διασύνδεση μεταξύ του υμενίου νανοσωλήνων και του γυάλινου υποστρώματος FTO**. **Αυτή η προσθήκη πραγματοποιήθηκε πειραματικά και στην παρούσα εργασία για τα πειράματα με νανοσωλήνες.** Ένα φωτοηλεκτρόδιο υμενίου νανοσωλήνων TiO_2 πάχους 35 μm που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο αυτή έλαβε απόδοση μετατροπής εώς και 7% [148]. [43]



Εικόνα 19. Νανοσωλήνες TiO_2 που προετοιμάζονται με τη μέθοδο της ανοδίωσης και η εφαρμογή τους σε DSSCs: (a) η μορφολογία της διάταξης των νανοσωλήνων TiO_2, (c) Ο μηχανισμός ανάπτυξης των νανοσωλήνων και ο σχηματισμός ενός στρώματος φράγματος κάτω από το υμένιο νανοσωλήνων και δομές DSSCs που αποτελούνται από νανοσωλήνες TiO_2 (b) με οπίσθιο φωτισμό και (d) με εμπρόσθιο φωτισμό. [132][140][43]

1.3.3.1.3 Βελτιστοποίηση απόδοσης

Η μεγάλη επιφάνεια επαφής στις νανοκρυσταλλικές ηλιακές κυψελίδες καθιστά υποχρεωτική την κατανόηση και τον έλεγχο των διεπιφανειακών δράσεων για τη μελλοντική βελτίωση των αποδόσεων των κυψελίδων. Η φύση των εκτεθειμένων πεδίων της επιφάνειας και ο μηχανισμός της αλληλεπίδρασης με τη χρωστική ουσία είναι η θεμελιώδης πληροφορία προς συλλογή. Ο επικρατών προσανατολισμός των πεδίων ανατάσης της επιφάνειας είναι 1-0-1 και ο ευαισθητοποιητής προσροφάται μέσω δύο εκ των τεσσάρων καρβοξυλικών ομάδων, με τουλάχιστον μία από αυτές να είναι εσωτερικά προσδεδεμένη μέσω δισχιδούς διαμόρφωσης η οποία συνδέει δύο γειτονικές περιοχές τιτανίας [125]. Υπολογισμοί μοριακού δυναμικού που χρησιμοποιούν ένα κλασσικό πεδίο δυνάμεων έχουν διεξαχθεί για την πρόβλεψη της γεωμετρίας του προσροφημένου ευαισθητοποιητή σε κατάσταση ισορροπίας [126][127]. Πιο εξελιγμένοι λειτουργικοί υπολογισμοί έχουν επίσης πραγματοποιηθεί, για τη μοντελοποίηση των επιφανειακών

αλληλεπιδράσεων του TiO_2 με απλούς προσροφητές καθώς και των επιπτώσεων επιφανειακής ανασυγκρότησης που προκύπτουν από την προσρόφηση [128]. Η τελευταία προσέγγιση είναι ιδιαίτερα ελπιδοφόρα και θα αποτελέσει σημαντικό εργαλείο για μελλοντικές θεωρητικές έρευνες. [43]

Οι προσπάθειες σύνθεσης επικεντρώνονται στη μοριακή μηχανική των ευαισθητοποιητών που ενισχύουν τον διαχωρισμό φορτίων στη συστοιχία με το οξείδιο. Τα διαρθρωτικά χαρακτηριστικά της χρωστικής θα πρέπει να ταιριάζουν με τις απαιτήσεις για την τρέχουσα διάρθρωση: κατ' αναλογία με το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο στα τρανζίστορ, η πύλη για τη μονής κατεύθυνσης ροή ηλεκτρονίων, από τον ηλεκτρολύτη μέσω της διεπαφής και εντός του οξειδίου, διανοίγεται από τη φωτοδιέγερση του ευαισθητοποιητή. Η αντίστροφη ροή φορτίου, δηλαδή η ανακατάληψη του ηλεκτρονίου από τον ηλεκτρολύτη θα μπορούσε να αποφευχθεί με συνετό σχεδιασμό του ευαισθητοποιητή. Ο τελευταίος θα πρέπει να σχηματίζει μία στενή, μονή, μονωτική επίστρωση η οποία θα αποκλείει το ρεύμα σκότους. Το κέρδος σε τάση ανοικτοκυκλώσεως μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση της διόδου:

$$Voc = \left(\frac{nRT}{F}\right)\ln[\frac{isc}{io} - 1]$$

Όπου

n είναι ο παράγοντας ιδανικότητας, η αξία των οποίου κυμαίνεται μεταξύ 1 και 2 για τα DSSC και

i_o είναι το αντίθετο ρεύμα κορεσμού.[43]

Εργασία προς την κατεύθυνση αυτή είναι απαραίτητη προκειμένου να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα των DSSC σημαντικά πάνω από το εργαστηριακό όριο του 15% με τους σήμερα χρησιμοποιούμενους οξειδοαναγωγικούς ηλεκτρολύτες. [43]

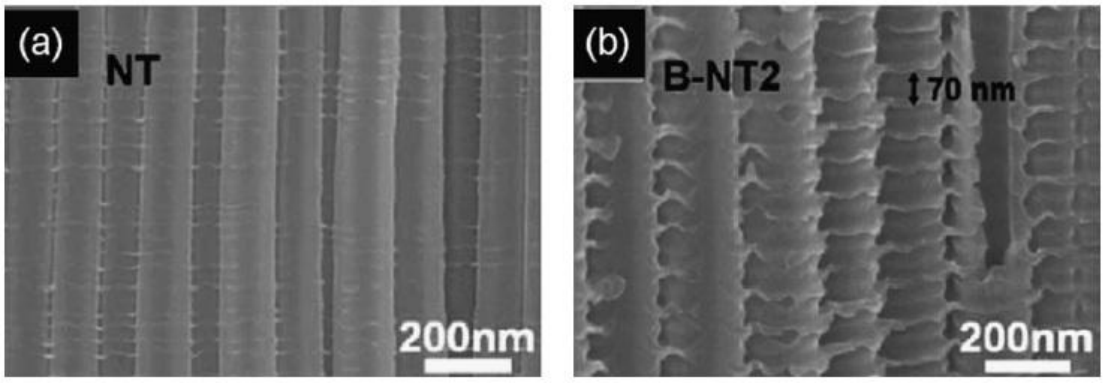
Σημαντική πρόοδος για τον έλεγχο της συγκρότησης της χρωστικής N3 στη διεπαφή με το TiO_2 επιτεύχθηκε στο εργαστήριο του Grätzel. Η στρατηγική που εφαρμόστηκε ήταν η προσθήκη θειοκυανιούχου γουανιδίνης (GuSCN) στον ηλεκτρολύτη. Τα κατιόντα γουανιδίνης προσροφώνται σε συνδυασμό με τα ανιόντα της N3 στη διασύνδεση, ελέγχοντας την παράπλευρη ηλεκτρική απώθηση του ευαισθητοποιητή και διευκολύνοντας με αυτό τον τρόπο την αυτοσυγκρότηση μιας συμπαγούς μονής επίστρωσης χρωστικής. Το γεγονός αυτό οδηγεί πράγματι σε μια αξιοσημείωτη βελτίωση της τάσης του κελιού λόγω της μείωσης της έντασης του ρεύματος σκότους. Η εφαρμογή μιας τέτοιας προσέγγισης, με καταγραφή απόδοσης μετατροπής του 10,6%, επετεύχθη το 2003 και η Εικ. 21 παρακάτω δείχνει τις καμπύλες ρεύματος - τάσης που προκύπτουν σε αυτά τα κελιά. [43]

Εκτός από τις έρευνες σχετικά με τις βασικές παραμέτρους, όπως η διάμετρος, το μήκος και την πυκνότητα των νανοσωλήνων TiO_2 που μπορεί να επηρεάζουν την απόδοση των ηλιακών κυψελίδων, πολύ οξυδερκείς μελέτες έχουν δοκιμάσει διαφορετικούς τρόπους για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρικής δομής (δηλαδή, την ευθυγράμμιση) των νανοσωλήνων TiO_2 προς υψηλότερη απόδοση μετατροπής. Για παράδειγμα, η τεχνική της ξήρανσης υπερκρίσιμου CO_2 που εφαρμόστηκε σε υμένια νανοσωλήνων TiO_2 φάνηκε να είναι σε θέση να αποφύγει τον σχηματισμό συσσωματωμάτων νανοσωλήνων (bundles) και έτσι να

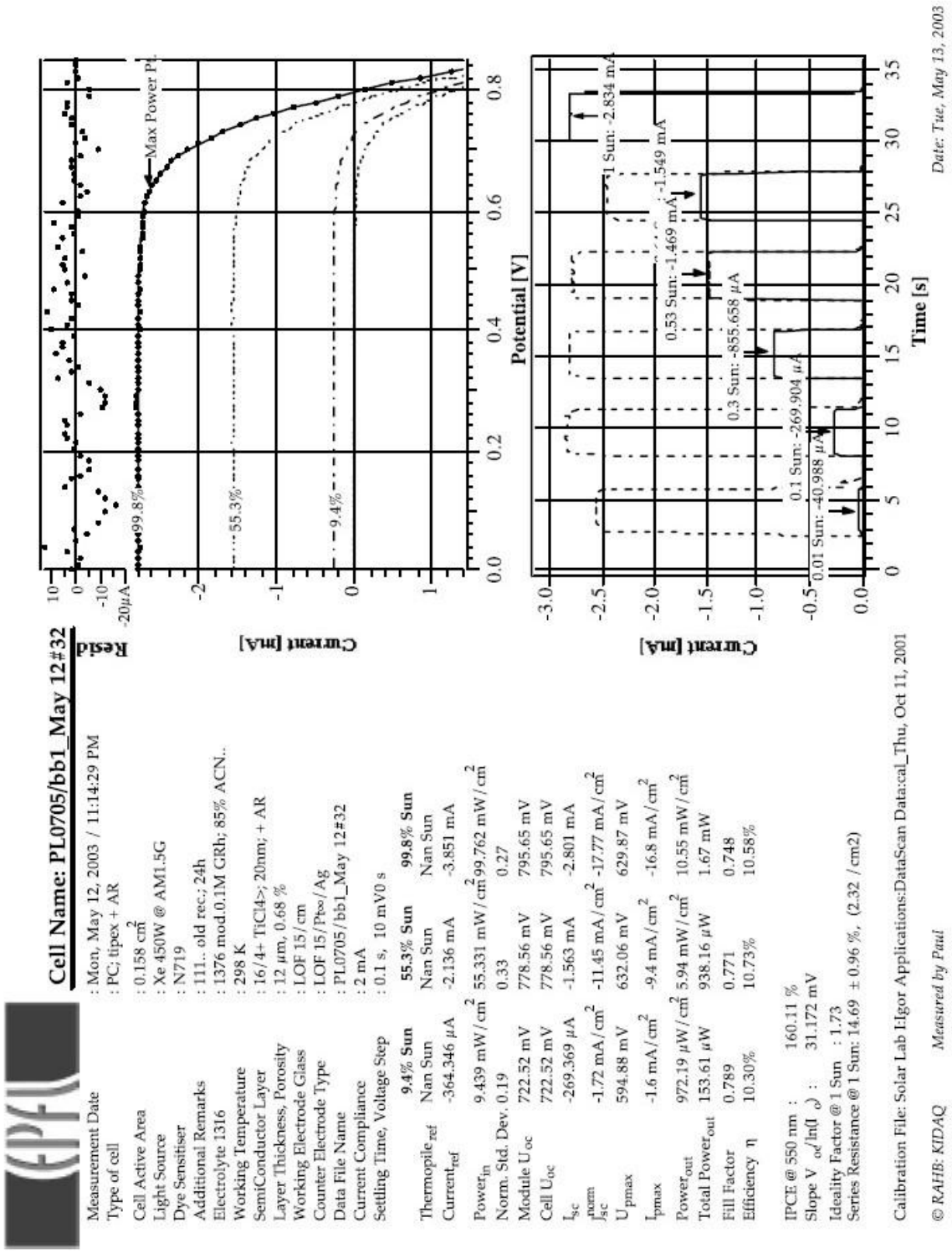
μειώσει το ποσοστό διεπιφανειακού ανασυνδυασμού φορτίου. Η μετακίνηση φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων, έτσι, βελτιώθηκε. [150][43]

Μία προεργασία της μεμβράνης τιτανίου, με σκοπό να σχηματίσει ένα λεπτό στρώμα TiO_2 μορφής ρουτηλίου, έχει δείξει ότι είναι αποτελεσματική στην πρόληψη σχηματισμού μιας διαταραγμένης επίστρωσης. Οι προκύπτοντες νανοσωλήνες παρουσιάστηκαν να είναι ιδιαίτερα ευθυγραμμισμένοι και να οδηγούν σε βελτίωση των αποδόσεων της ηλιακής κυψελίδας, αυξάνοντας την απόδοση από 2,88% εώς 3,05% [151]. Ένα παρόμοιο βελτιωτικό αποτέλεσμα παρατηρήθηκε επίσης σε ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες TiO_2 συντεθειμένους σε ηλεκτρολύτη αιθυλενογλυκόλης που περιείχε NH_4F, ενώ το υπόστρωμα, δηλαδή η μεμβράνη τιτανίου, υπέστη προεργασία ώστε να καλυφθεί με φωτοαγώγιμο ανιχνευτή (φωτοαντίσταση, photoresist). [152][43]

Σε αντίθεση με το δυναμικό συνεχούς ρεύματος που χρησιμοποιείτο συχνότερα στις βιβλιογραφία για την ανάπτυξη νανοσωλήνων TiO_2, η χρήση εναλλασσόμενου ρεύματος βρέθηκε να είναι σε θέση να παράγει νανοσωλήνες TiO_2 με τύπου «bamboo» μορφολογία (Εικ. 20[b]) [152]. Το πλεονέκτημα αυτών των νανοσωλήνων τύπου «bamboo» είναι ότι παρουσίασαν μια πιο πορώδη δομή και ως εκ τούτου θα μπορούσε να προσφέρει μεγαλύτερη επιφάνεια για την προσρόφηση χρωστικής ουσίας σε σύγκριση με τους νανοσωλήνες λείων τοιχωμάτων που δημιουργούνταν συμβατικά υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Διαπιστώθηκε ότι η μορφολογία των νανοσωλήνων τύπου «bamboo» στην απόσταση μεταξύ των επιπέδων της διαστρωμάτωσης ήταν ρυθμιζόμενη απλά μεταβάλλοντας τις διάρκειες του παλμού του ρεύματος. Επετεύχθη απόδοση περίπου 2,96% σε νανοσωλήνες τύπου «bamboo» που έχουν αναπτυχθεί υπό συνθήκες εναλλασσόμενου ρεύματος, με μια ακολουθία του 1 λεπτού στα 120 V και των 5 λεπτών στα 40 V για 12 ώρες, ενώ η απόδοση ήταν μόνο 1,90% για τους νανοσωλήνες λείων τοιχωμάτων ίδιου μήκους, αποδεικνύοντας άρτια ότι οι νανοσωλήνες τύπου «bamboo» μπορούν να δεχθούν πρόσθετη επιφανειακή περιοχή για τη σύλληψη περισσότερων μορίων χρωστικής ουσίας. [154]



Εικόνα 20. Φωτογραφίες SEM νανοσωλήνων TiO_2 (a) με λεία τοιχώματα (NT) και τύπου «bamboo» (B-NT2) που παράγονται με ανοδίωση μεμβράνης τιτανίου υπό συνθήκες συνεχούς και εναλλασσόμενου ρεύματος, αντιστοίχως [153].



Εικόνα 21. Καμπύλη φωτορεύματος - τάσης μιας ηλιακής κυψελίδας βασιζόμενης σε ηλεκτρολύτη που περιέχει θειοκυανιούχο γουανιδίνη (GuSCN) ως παράγοντα διευκόλυνσης της αυτοσυγκρότησης. Η κυψελίδα ήταν εφοδιασμένη με αντανακλαστική επίστρωση στο αντιηλεκτρόδιο. Η απόδοση μετατροπής σε πλήρη ηλιοφάνεια ήταν 10,6%. [43]

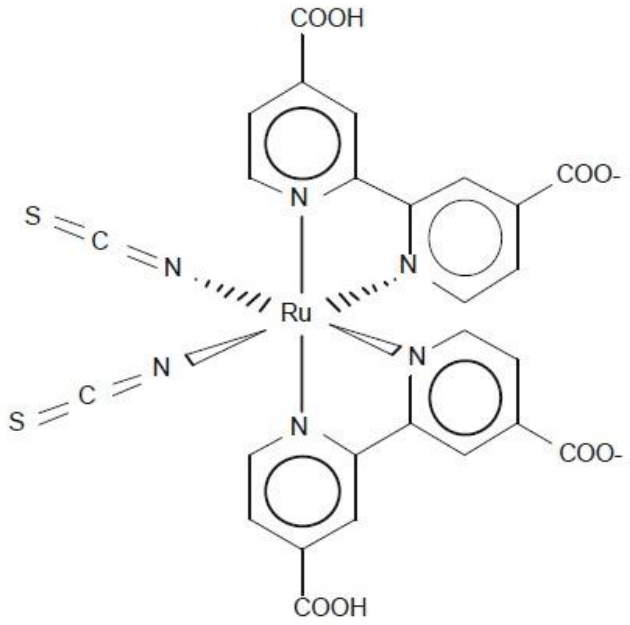
1.3.3.2 Η φωτοευαίσθητη χρωστική

Ο ιδανικός ευαισθητοποιητής για ένα φωτοβολταϊκό κελί απλής διεπαφής, που μετατρέπει ηλιακό φως AM 1,5 σε ηλεκτρική ενέργεια, θα πρέπει να απορροφά όλο το φως με μήκος κύματος κάτω από όριο της τάξης των 920 nm. Επιπλέον, πρέπει επίσης να φέρει χαρακτηριστικές ομάδες όπως καρβοξύλιο ή φωσφονικά ώστε να προσροφηθεί στην επιφάνεια του οξειδίου ημιαγωγού. Μετά την διέγερση πρέπει να προσδώσει ηλεκτρόνια στο στερεό με κβαντική ωφέλεια της διαδικασίας αυτής. Το επίπεδο ενέργειας της διεγερμένης κατάστασης θα πρέπει να είναι καλά αντιστοιχισμένο στο κάτω όριο της ζώνης αγωγιμότητας του οξειδίου του ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι ενεργητικές απώλειες κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μεταφοράς ηλεκτρονίων. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του θα πρέπει να είναι αρκετά υψηλό, ώστε να μπορεί να αναγεννηθεί μέσω δωρεάς ηλεκτρονίων από τον ηλεκτρολύτη ή από p-ημιαγωγό (μέσω οπής του ημιαγωγού). Τέλος, θα πρέπει να είναι επαρκώς σταθερός για τη διατήρηση περίπου 10^8 κύκλων εργασιών που αντιστοιχούν σε περίπου 20 χρόνια έκθεσης στο φυσικό φως. [43]

Μεγάλο μέρος της έρευνας στη χημεία χρωστικών είναι αφιερωμένη στην αναγνώριση και σύνθεση χρωστικών που ανταποκρίνονται σε αυτές τις απαιτήσεις, ενώ διατηρούν τη σταθερότητά τους στο φωτο-ηλεκτροχημικό περιβάλλον. Η ομάδα προσρόφησης της χρωστικής είναι τέτοια ώστε να συγκροτείται αυθόρμητα ως ένα μοριακό στρώμα αμέσως με την έκθεση του υμενίου του οξειδίου σε ένα διάλυμα χρωστικής. Αυτή η μοριακή διάχυση εξασφαλίζει μια υψηλή πιθανότητα ότι, όταν ένα φωτόνιο απορροφάται, η διεγερμένη κατάσταση του μορίου χρωστικής θα εξουδετερωθεί με ηλεκτρονιακή έγχυση στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Ωστόσο, η οπτική απορρόφηση από ένα ενιαίο στρώμα χρωστικής είναι αδύναμη, γεγονός που αρχικά αναφέρθηκε ως απαγορευτικό της εφικτότητας υψηλής απόδοσης, καθώς είχε γίνει η παραδοχή ότι λείες επιφάνειες υποστρώματος θα ήταν επιτακτική ανάγκη για να αποφευχθεί η ανασυγκρότηση μηχανισμών απώλειας που συνδέονται με τραχείες ή πολυκρυσταλλικές δομές στα φωτοβολταϊκά στερεάς κατάστασης. Η αντίρρηση αυτή αναιρέθηκε από την αναγνώριση ότι η διαδικασία έγχυσης παράγει ηλεκτρόνια στο πλέγμα ημιαγωγών, που διαχωρίζονται χωροταξικά από τους φορείς θετικού φορτίου μέσω μορίων χρωστικής που είναι μονωτικά σε ουδέτερη κατάσταση και, συνεπώς, παρέχουν ένα εμπόδιο στην ανασυγκρότηση φορτίου. Μέχρι τώρα, η χρήση δομών νανοκρυσταλλικού λεπτού υμενίου με συντελεστή τραχύτητας πάνω από 1000 έχει γίνει καθιερωμένη πρακτική. [43]

Η καλύτερη απόδοση φωτοβολταϊκών τόσο από την άποψη της απόδοσης μετατροπής όσο και της μακροπρόθεσμης σταθερότητας έχει μέχρι τώρα επιτευχθεί με πολυπυριδινικά σύμπλοκα ρουθηνίου (Ru) και οσμίου (Os), δηλαδή σύμπλοκα με πολυπυριδινικούς υποκαταστάτες συζευγμένους με αμινοξέα. Ευαισθητοποιητές που έχουν τη γενική διάρθρωση $ML_2(X)_2$, όπου το L σημαίνει 2,2'-διπυριδινικό-4,4'-δικαρβοξυλικό οξύ, το M είναι Ru ή Os και το X αντιπροσωπεύει έναν αλογονούχο ή κυανιούχο ή θειοκυανιούχο ή ακετυλακετονούχο ή θειοκαρβαμιδικό ή υδατικό υποκαταστάτη, είναι ιδιαίτερα ελπιδοφόροι. Έτσι, το σύμπλοκο ρουθηνίου cis-$RuL_2(NCS)_2$, γνωστό ως χρωστική N3, το

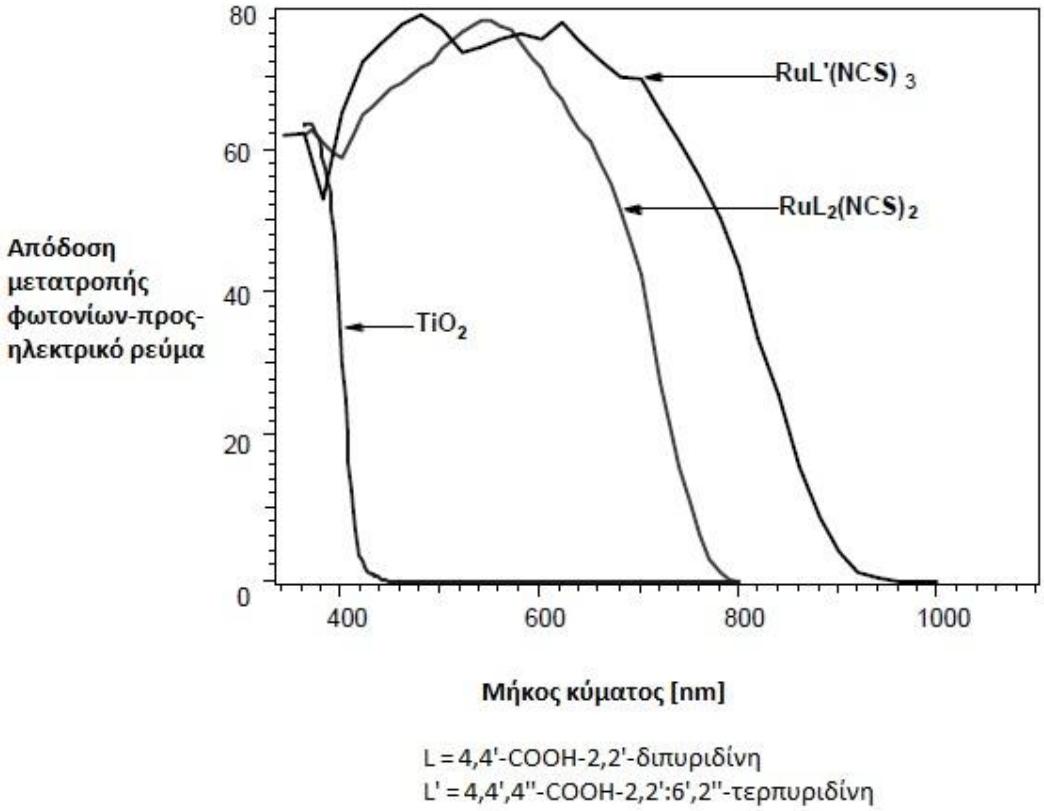
οποίο φαίνεται στην Εικ. 22, έχει γίνει ο πρότυπος ευαισθητοποιητής ετερογενούς μεταφοράς φορτίου για μεσοπορώδη φωτοβολταϊκά κελιά. [125]



Εικόνα 22. Χημική δομή του συμπλόκου ρουθηνίου της N3 που χρησιμοποιείται ως ευαισθητοποιητής μεταφοράς φορτίου στις ηλιακές κυψελίδες φωτοευαίσθητης χρωστικής.

Η πλήρως πρωτονιωμένη χρωστική N3 έχει μέγιστα απορρόφησης στα 518 και 380 nm, με τους συντελεστές απόσβεσης να είναι $1,3 \cdot 10^4 M^{-1}cm^{-1}$ και $1,33 \cdot 10^4 M^{-1}cm^{-1}$, αντίστοιχα. Το σύμπλοκο εκπέμπει στα 750 nm και η διάρκεια ζωής είναι 60 ns. Η οπτική μετάβαση έχει χαρακτήρα μεταφοράς φορτίου από-μέταλλο-προς-υποκαταστάτη (Metal-to-Ligand Charge Transfer, MLCT): διέγερση της χρωστικής περιλαμβάνει μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το μέταλλο στο p* τροχιακό του προσδεδεμένου στην επιφάνεια καρβοξυλικού διπυριδινικού υποκαταστάτη, από όπου απελευθερώνεται εντός φεμτο-προς-πικοδευτερολέπτων στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 παράγοντας ηλεκτρικά φορτία με μοναδιαία κβαντική απόδοση. [125]

Από το 1993 οπότε και ανακαλύφθηκε [27], η φωτοβολταϊκή απόδοση της χρωστικής N3 δεν είχε ξεπεραστεί για 8 χρόνια από κυριολεκτικά εκατοντάδες άλλα σύμπλοκα που είχαν συντεθεί και δοκιμαστεί. Ωστόσο το 2001 η "μαύρη χρωστική" τρι(κυανιούχο)-2,2’2’’-τερπυριδινικό-4,4’4’’-τρι(καρβοξυλικό) Ru(II) επέτυχε 10,4% απόδοση μετατροπής ηλιακής ενέργειας προς ισχύ σε πλήρες ηλιακό φως (AM 1,5) [29]. Αυτή η απόδοση έχει υπερκεραστεί μόνο πολύ πρόσφατα με τη χρήση της χρωστικής N3 σε συνδυασμό με θειοκυανιούχο γουανιδίνη, ένα αυτοσυγκροτούμενο βοηθητικό πρόσθετο που επιτρέπει τη σημαντική αύξηση της τάσης ανοικτοκυκλώσεως του κελιού. [43]



Εικόνα 23. Διαγράμματα φασματοσκοπίας υπεριώδους ακτινοβολίας, UV-Vis που λαμβάνονται με τη N3 (υποκαταστάτης L) και τη «μαύρη χρωστική» (υποκαταστάσης L') ως ευαισθητοποιητές. Η ανταπόκριση σε φωτορεύμα ενός γυμνού υμενίου TiO_2 εμφανίζεται επίσης για σύγκριση [27].

Η Εικ. 23 συγκρίνει τη φασματική απόκριση του φωτορεύματος που παρατηρήθηκε με τους δύο ευαισθητοποιητές. Η τρέχουσα απόδοση μετατροπής φωτονίων προς ρεύμα (Incident Photon to Current Hiciency, IPCE) του DSSC είναι συνάρτηση του μήκους κύματος διέγερσης. Και οι δύο χρωστικές παρουσιάζουν πολύ υψηλές τιμές απόδοσης IPCE στο ορατό φάσμα. Ωστόσο, η απόκριση της μαύρης χρωστικής εκτείνεται 100 nm περαιτέρω στο IR από εκείνη της N3. Η έναρξη φωτορεύματος είναι κοντά στα 920 nm, δηλαδή κοντά στο βέλτιστο όριο για μετατροπείς απλής επαφής. Από εκεί και πέρα, η IPCE ανεβαίνει σταδιακά ώσπου στα 700 nm να φθάσει κατά προσέγγιση σε κάποιο επίπεδο 80%. Αν κάποιος συνυπολογίσει απώλειες αντανάκλασης και απορρόφησης στο αγώγιμο γυαλί, μετατροπή των φωτονίων σε ηλεκτρικά ρεύματα είναι πρακτικά ποσοτική σε όλο το ορατό πεδίο. [43]

Από το ολοκλήρωμα των καμπυλών της Εικ. 23 για ηλιακή εκπομπή AM 1,5 υπολογίζονται τα φωτορεύματα κλειστού κυκλώματος των κελιών που ευαισθητοποιήθηκαν εδώ με N3 και μαύρη βαφή, 16 mA/cm^2 και 20,5 mA/cm^2, αντιστοίχως. Η συνολική απόδοση (η_{global}) του φωτοβολταϊκού κελιού υπολογίζεται από την πυκνότητα φωτορεύματος (i_{ph}), τη φωτοτάση ανοικτοκυκλώσεως (V_{OC}), τον συντελεστή πλήρωσης του κελιού (FF) και την ένταση του προσπίπτοντος φωτός (I_S = 1000 W/m^2):

$$\eta global = \frac{iph \times Voc \times ff}{IS}$$

Διεξοδική μοριακή μηχανική της δομής της χρωστικής ρουθηνίου θα επιτρέψει την περαιτέρω αύξηση της συγκομιδής φωτός στην περιοχή 700-900 nm. Από αυτή την άποψη, τα σύμπλοκα ρουθηνίου τετραπυριδινικών παραγώγων δείχνουν πολλά υποσχόμενα. [114]

Ο στόχος είναι να επιτευχθούν DSSC που έχουν οπτικά χαρακτηριστικά παρόμοια με του αρσενιούχου γαλλίου (GaAs). Μια σχεδόν κατακόρυφη άνοδος του φωτορεύματος κοντά στο όριο απορρόφησης των 920 nm θα αύξανε εδώ το φωτορεύμα κλειστού κυκλώματος από 20,5 mA/cm^2 σε 28 mA/cm^2, αυξάνοντας τη συνολική απόδοση περίπου στο 15%. [43]

Ένα πλεονέκτημα της DSSC σε σχέση με τις ανταγωνιστικές τεχνολογίες είναι ότι η απόδοσή της είναι εξαιρετικά μη ευαίσθητη ως προς την αλλαγή της θερμοκρασίας. Έτσι, η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 20 ^{o}C σους 60 ^{o}C έχει πρακτικά μηδαμινό αποτέλεσμα στην απόδοση μετατροπής ενέργειας. Σε αντίθεση, οι συμβατικές κυψελίδες πυριτίου εμφανίζουν σημαντική μείωση στην ίδια αύξηση θερμοκρασίας, κατά προσέγγιση της τάξεως του 20%. Δεδομένου ότι η θερμοκρασία ενός φωτοβολταϊκού κελιού θα φτάσει εύκολα τους 60°C υπό πλήρη ηλιοφάνεια, αυτή η ιδιότητα των DSSC είναι ιδιαίτερα ελκυστική για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας υπό φυσιολογικές συνθήκες. [43]

1.3.3.2.1 Επιλογή χρωστικής

Κατά την εξέταση δομών οργανικών χρωστικών οι πηγές πορφυρίνης και οι φθαλοκυανίνης προσελκύουν ιδιαίτερη προσοχή, οι πρώτες λόγω της αναλογίας τους με φυσικές φωτοσυνθετικές διαδικασίες, οι δεύτερες λόγω των φωτοχημικών και φωτοθεραπευτικών εφαρμογών τους. Ωστόσο, οι πηγές πορφυρίνης δεν μπορούν να ανταγωνιστούν τον ευαισθητοποιητή N3 ή τη μαύρη χρωστική, λόγω της αδυναμίας τους να απορροφήσουν στο ερυθρό και στο υπέρυθρο. Οι πηγές φθαλοκυανίνης δείχνουν έντονες ζώνες απορρόφησης σε αυτή τη φασματική περιοχή. Ωστόσο, προβλήματα με τη συσσώρευση και την ακατάλληλη ενεργητική θέση του επιπέδου LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), το οποίο είναι πολύ χαμηλό για ηλεκτρονιακή μεταφορά στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2, έχουν αποδειχθεί δυσεπίλυτα μέχρι τώρα. [43]

Μια αξιοσημείωτη πρόοδος όσον αφορά τη χρήση των οργανικών χρωστικών για τα DSSC παουσιάστηκε από την ομάδα του Hara και των συνεργατών του [115]. Χρησιμοποιώντας ευαισθητοποιητές κουμαρίνης ή πολυενίων, δηλαδή πολυακόρεστων οργανικών ενώσεων που περιέχουν διαδοχικούς μονούς ή διπλούς δεσμούς άνθρακα - άνθρακα, έχουν επιτευχθεί εντυπωσιακά υψηλές αποδόσεις μετατροπής ηλιακής προς ηλεκτρική ισχύ, φθάνοντας έως και 7,7% σε πλήρη ηλιοφάνεια [116].

Μια άλλη στρατηγική για να αποκτηθεί μια ευρεία επέκταση οπτικής απορρόφησης σε όλη την περιοχή του ορατού και του υπερύθρου είναι να χρησιμοποιηθεί ένας συνδυασμός δύο χρωστικών που συμπληρώνουν η μία την άλλη σε φασματικά χαρακτηριστικά. Τέτοια

«κοκτέιλ» χρωστικών έχουν ήδη εφαρμοστεί σε μεσοπορώδη υμένια TiO_2 με τη μορφή μειγμάτων πηγών πορφυρίνης και φθαλοκυανίνης. Το αποτέλεσμα ήταν ενθαρρυντικό στον βαθμό που οι οπτικές επιδράσεις των δύο ευαισθητοποιητών βρέθηκαν να είναι αθροιστικές. Ειδικότερα, δεν υπήρξε καμία αρνητική παρεμβολή μεταξύ των συμπροσροφημένων χρωστικών, ανοίγοντας το δρόμο για δοκιμές πλήθους άλλων συνδυασμών χρωστικών. [117]

Οι ημιαγωγοί με κβαντικά σημεία είναι άλλη μία ελκυστική επιλογή φωτοευαισθητοποιητή. Πρόκειται για σωματίδια ημιαγωγών των ομάδων IV-A και V-A των οποίων το μέγεθος είναι αρκετά μικρό για να συμμετέχουν σε κβαντικά φαινόμενα. Το φάσμα απορρόφησης τέτοιων κβαντικών σημείων μπορεί να ρυθμιστεί με την αλλαγή του μεγέθους τους. Έτσι, το ενεργειακό χάσμα υλικών όπως το αρσενιούχο ίνδιο (InAs) και ο θειούχος μόλυβδος (PbS) μπορεί να προσαρμοστεί για να ταιριάζει με την τιμή του 1,35 eV, η οποία είναι ιδανική για ηλιακό κβαντικό μετατροπέα απλής διεπαφής. Κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας έχει συγκεντρωθεί μια πληθώρα πληροφοριών για τις φυσικές ιδιότητες αυτών των υλικών και η έρευνα συνεχίζεται πολύ ενεργά. Ένα πρόβλημα με αυτή την προσέγγιση είναι η φωτοδιάβρωση των κβαντικών σημείων που σχεδόν σίγουρα θα συμβεί αν ο κόμβος διεπαφής είναι υγρός οξειδοαναγωγικός ηλεκτρολύτης. Ωστόσο, αναμένεται να εμφανίζουν υψηλότερη σταθερότητα σε συστήματα στερεάς φάσης. Το πλεονέκτημα αυτών των ευαισθητοποιητών σε σχέση με τις συμβατικές χρωστικές είναι ο πολύ υψηλός συντελεστής απόσβεσής τους που επιτρέπει τη χρήση λεπτότερων υμενίων μεσοπορώδους οξειδίου. Αυτός θα μείωνε την ένταση ρεύματος σκότους (το σχετικά μικρό ηλεκτρικό ρεύμα που ρέει μέσα από ένα φωτοευαίσθητο σύστημα όταν δεν εισέρχονται φωτόνια σε αυτό) και θα αύξανε την τάση V_{oc} και τη συνολική απόδοση του κελιού. [117]

Πρακτικά σήμερα, οι προτεινόμενες πηγές χρωστικής είναι τρεις βασικές πηγές ανθοκυανίνης:

- **Το κόκκινο λάχανο (Brassica oleracea var. capitata f. rubra)**
- **Το μύρτιλλο (Myrtus communis)**
- **Η αρόνια (Aronia Melanocarpa).**

Κριτήρια για την επιλογή των συγκεκριμένων πηγών ανθοκυανίνης στην παρούσα εργασία αποτέλεσαν η υψηλή περιεκτικότητά τους σε φαινολικά σύμπλοκα, καθώς και η διαθεσιμότητά τους. Οι πηγές ανθοκυανίνης που περιέχονται στο κόκκινο λάχανο και την αρόνια αποτελούν σύμπλοκα και ισομερή συμπλόκων της κυανιδίνης, ενώ στον καρπό του μύρτιλλου συναντάται ποικιλία πηγών ανθοκυανίνης και κυρίως σακχαρίδια της πετουνιδίνης, πεονιδίνης και κυανιδίνης [118][119].

Στην παρούσα εργασία με χρήση χρωστικής από κόκκινο λάχανο υπό την κωδική ονομασία RC επετεύχθησαν αποδόσεις κελιού εώς 0,601%, με χρήση χρωστικής από μύρτιλλο υπό την κωδική ονομασία M010 επετεύχθησαν αποδόσεις κελιού εώς 0,091% και με χρήση χρωστικής από αρόνια υπό την κωδική ονομασία Ar010 επετεύχθησαν αποδόσεις κελιού εώς 0,046%.

Εικόνα 24. Κόκκινο λάχανο (Brassica oleracea var. capitata f. rubra).

Εικόνα 25. Μύρτιλλο (Myrtus communis).

Εικόνα 26. Αρόνια (Aronia melanocarpa).

Πίνακας 1. Σύγκριση φυσικών χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία με τις χρωστικές ρουθηνίου που χρησιμοποιούνται ευρέως μέχρι σήμερα εμπορικά [195].

	Ρουθήνιο	Φυσικές χρωστικές
Πλεονεκτήματα	Υψηλή απόδοση, εώς 13% Σταθερότητα/αντοχή στο χρόνο	Αρκετά χαμηλό κόστος Φιλικές προς το περιβάλλον Εύκολα προσβάσιμες
Μειονεκτήματα	Ακριβό μέταλλο Σπάνιο μέταλλο Μη φιλικό προς το περιβάλλον (Βαρύ μέταλλο)	Χαμηλή απόδοση, εώς 3%

1.3.3.3 Ο ηλεκτρολύτης

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία είναι διάλυμα οξειδοαναγωγικού ζεύγους I^-/I_3^-.

Τα συστατικά του ηλεκτρολύτη επηρεάζουν την απόδοση των DSSC. Ο διαλύτης που θα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του ηλεκτρολύτη θα πρέπει να είναι μη πτητικός στην περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας της διάταξης, θα πρέπει να έχει χαμηλό ιξώδες, να μη διαλύει τη χρωστική, να έχει υψηλή αντοχή στους κύκλους λειτουργίας της κυψελίδας και τέλος να είναι σχετικά οικονομικός και μη τοξικός για την εμπορική του αξιοποίηση. [212]

Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος θα πρέπει με τη σειρά του να έχει δυναμικό οξειδοαναγωγής κατάλληλο σε σχέση με αυτό της χρωστικής, ώστε να έχουμε τη μεγαλύτερη δυνατή τάση ανοικτοκυκλώσεως, V_{OC} να έχει υψηλή διαλυτότητα στον χρησιμοποιούμενο διαλύτη, μεγάλη σταθερά διάχυσης, χαμηλή απορροφητικότητα στο ορατό φάσμα, υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα, να είναι χημικά αδρανές με τα υπόλοιπα συστατικά της κυψελίδας, όπως το TiO_2 και τέλος θα πρέπει επίσης να αντιδρά γρήγορα και αντιστρεπτά με το αντιηλεκτρόδιο και αργά με το ηλεκτρόδιο ώστε να μην αυξηθεί το ρεύμα σκότους. [212]

Μια εναλλακτική λύση που προσφέρεται για την αντιμετώπιση του προβλήματος στεγανοποίησης του ηλεκτρολύτη είναι η αντικατάσταση του οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη με στερεό ημιαγωγό p-τύπου, ο οποίος αλληλεπιδρά με τη νανοκρυσταλλική δομή του TiO_2, γεγονός που θα επέτρεπε την εξουδετέρωση του φορτίου των μορίων της χρωστικής μετά την έγχυση ηλεκτρονίων, μέσω των ιδιοτήτων μετακίνησης δια οπής. [43]

1.3.3.4 Το αντιηλεκτρόδιο

Τα DSSCs που χρησιμοποιούν οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- ως επί το πλείστον κατασκευάζονται με **αντιηλεκτρόδιο λευκόχρυσου (Pt), που είναι και το αντιηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία**. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει είναι άριστη καταλυτική δράση, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και καλή χημική σταθερότητα [195]. Τα κυριότερα μειονεκτήματα των ηλεκτροδίων λευκόχρυσου εκτός από το υψηλό τους κόστος είναι η διάβρωση του υμενίου του λευκόχρυσου από τον ηλεκτρολύτη καθώς και η μη προσκόλληση των σωματιδίων στο υπόστρωμα. [212]

Το αντιηλεκτρόδιο θα πρέπει να έχει μεγάλη ενεργό επιφάνεια, δηλαδή να είναι πορώδες, να είναι ανθεκτικό, να μην αντιδρά με τον ηλεκτρολύτη και τέλος η ζώνη αγωγιμότητάς του θα πρέπει να βρίσκεται πλησίον του δυναμικού οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη, ώστε να έχουμε υψηλή πυκνότητα ρεύματος, J_{SC}. [212]

Καθώς το ρουθήνιο (Ru) δεν μπορεί να προτιμηθεί για μαζική παραγωγή, και η πλατίνα θα πρέπει να αντικατασταθεί με άλλο υλικό. Ο γραφίτης λειτουργεί ως καταλύτης για το

οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^-, αλλά η απόδοση δεν είναι τόσο υψηλή όσο στην πλατίνα. Μεταξύ εναλλακτικών υλικών, το πολυ(3,4-αιθυλενο-διοξει-θειοφαίνιο) [poly (3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT] έχει δείξει ισοδύναμη ικανότητα με την πλατίνα. [181]

Αντί να χρησιμοποιηθούν καταλυτικά υλικά, αποτελεί μία ενδιαφέρουσα προσέγγιση η χρήση ημιαγωγού p-τύπου. Με τη χρήση του ημιαγωγού p-τύπου ως φωτοκαθόδου, το DSSC γίνεται κελί συστοιχίας. Στην περίπτωση αυτή, η τάση ανοικτοκυκλώσεως, V_{OC} είναι η διαφορά των επιπέδων Fermi μεταξύ του TiO_2 και του ημιαγωγού p-τύπου. Αυτή τη στιγμή, έχουν παραχθεί DSSCs συστοιχίας που χρησιμοποιούν TiO_2 φωτοευαίσθητης χρωστικής και NiO φωτοευαίσθητης χρωστικής. [182][183][184]

Τα τελευταία χρόνια επίσης έχει χρησιμοποιηθεί αντιηλεκτρόδιο άνθρακα (C). Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει είναι υψηλή καταλυτική δράση, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, καλή χημική σταθερότητα και χαμηλό κόστος. Το μειονέκτημά του είναι οι χαμηλές αποδόσεις. [195]

1.3.4 Υπολογισμός φωτοηλεκτρικών χαρακτηριστικών των συναρμολογημένων DSSCs (I-V)

Ορίζονται κάποια μεγέθη για τον χαρακτηρισμό των συναρμολογημένων κυψελίδων DSSC και την αξιολόγησή τους:

Ένταση βραχυκυκλώσεως (Short Circuit Current), I_{SC}

Η ένταση (ρεύμα) βραχυκυκλώσεως, I_{SC} αντιστοιχεί σε κατάσταση κλειστού κυκλώματος όταν η αντίσταση είναι χαμηλή και υπολογίζεται όταν η τάση ισούται με 0:

$$I_{(V = 0)} = I_{SC}$$

Η I_{SC} εμφανίζεται στην έναρξη μιας σάρωσης της καμπύλης I-V προς τα εμπρός και είναι η μέγιστη τιμή έντασης στο τεταρτημόριο της ισχύος. Για ένα ιδανικό κελί, αυτή η μέγιστη τιμή ρεύματος είναι το συνολικό ρεύμα που παράγεται στο ηλιακό κελί από διέγερση φωτονίων:

$$I_{SC} = I_{MAX}$$

Τάση ανοικτοκυκλώσεως (Open Circuit Voltage), V_{OC}

Η τάση ανοικτοκυκλώσεως, V_{OC} εμφανίζεται όταν δεν υπάρχει ρεύμα που να διέρχεται από το κελί:

$$V_{(I = 0)} = V_{OC}$$

Η V_{OC} είναι επίσης η μέγιστη διαφορά τάσης κατά μήκος του κελιού για μια σάρωση προς τα εμπρός στο τεταρτημόριο της ισχύος:

$$V_{OC} = V_{MAX}$$

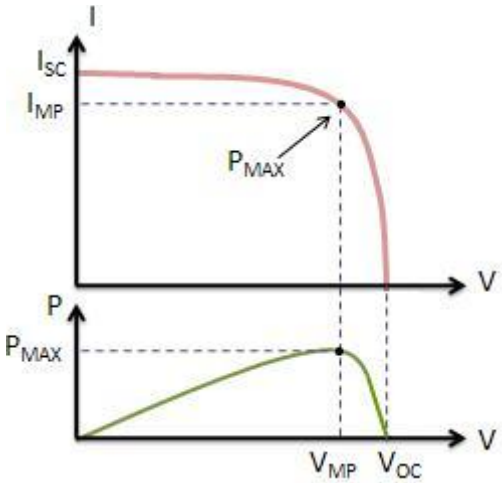
Ορίζεται επίσης <u>πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώσεως, J_{SC}</u> (mA/cm^2):

$$J_{SC} = \frac{\text{Ενταση βραχυκυκλώσεως } ISC}{\text{Επιφάνεια κελιού}}$$

όπου η επιφάνεια κελιού στην παρούσια εργασία είναι 0,6 cm^2.

<u>Μέγιστη ισχύς (Maximum Power) P_{MAX}</u>

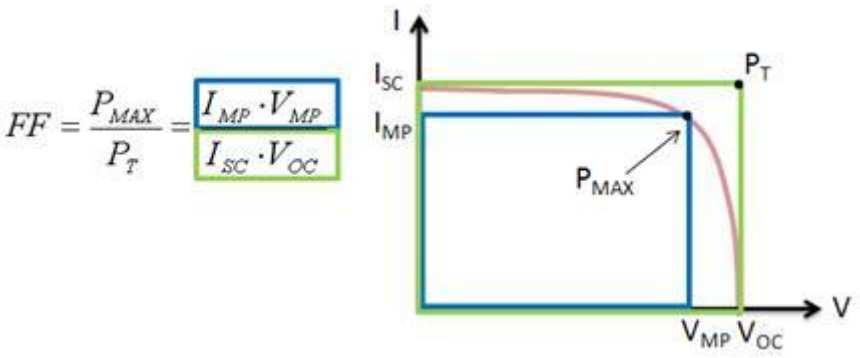
Η ισχύς που παράγεται από το κελί σε Watts μπορεί εύκολα να υπολογιστεί κατά μήκος της σάρωσης IV, από την εξίσωση *P = IV*. Στα σημεία I_{SC} και V_{OC}, η ισχύς θα είναι μηδενική και η μέγιστη τιμή για την ισχύ θα προκύψει μεταξύ των δύο. Η τάση και το ρεύμα σε αυτό το σημείο μέγιστης ισχύος συμβολίζονται ως V_{MP} και I_{MP}, αντίστοιχα. [163]



Εικόνα 27. Η μέγιστη ισχύς P_{MAX} στην καμπύλη I-V.

<u>Συντελεστής πλήρωσης (Fill Factor), FF</u>

Ο συντελεστής πλήρωσης, FF είναι ουσιαστικά ένα μέτρο της ποιότητας των φωτοβολταϊκών κελιών. Υπολογίζεται με τη σύγκριση της μέγιστης ισχύος με τη θεωρητική ισχύ (Theoritical Power, P_T), που θα είναι αποτέλεσμα της τάσεως του ανοικτού κυκλώματος και του ρεύματος βραχυκυκλώσεως μαζί. Ο FF μπορεί επίσης να ερμηνευθεί γραφικά ως ο λόγος των ορθογώνιων περιοχών που απεικονίζονται στην Εικόνα 27.



Εικόνα 28. Λήψη του συντελεστή πλήρωσης FF από την καμπύλη I-V.

Ένας μεγαλύτερος συντελεστής πλήρωσης FF είναι επιθυμητός και αντιστοιχεί σε μία καμπύλη I-V η οποία είναι πιο τετραγωνισμένη. Τυπικοί παράγοντες πλήρωσης κυμαίνονται από 0,50 έως 0,82. Ο συντελεστής πλήρωσης συχνά παρουσιάζεται ως ποσοστό. [163]

<u>Απόδοση (η)</u>

Απόδοση είναι ο λόγος της ηλεκτρικής ισχύος P_{out} προς την ηλιακή ισχύ P_{in} εντός του φωτοβολταϊκού κελιού. Ως P_{out} μπορεί να ληφθεί η P_{MAX} εφόσον η ηλιακή κυψελίδα μπορεί να λειτουργήσει έως και στη μέγιστη ισχύ ώστε να ληφθεί η μέγιστη απόδοση:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} \Rightarrow \eta_{MAX} = \frac{P_{MAX}}{P_{in}}$$

Η P_{in} λαμβάνεται ως το γινόμενο της ακτινοβολίας του φωτός που προσπίπτει, μετρούμενη σε W/m^2 ή σε ήλιους (1000 W/m^2) επί την επιφάνεια της ηλιακής κυψελίδας [m^2].

Η μέγιστη απόδοση (η_{MAX}) δεν είναι μόνο μια ένδειξη των επιδόσεων της διάταξης υπό δοκιμή, αλλά, όπως και το σύνολο των παραμέτρων I-V, μπορεί επίσης να επηρεαστεί από τις συνθήκες του περιβάλλοντος, όπως η θερμοκρασία, η ένταση και το φάσμα του προσπίπτοντος φωτός. Για τον λόγο αυτό, συνιστάται να δοκιμάζονται και να συγκρίνονται φωτοβολταϊκά κελιά που χρησιμοποιούν παρόμοιες συνθήκες φωτισμού και θερμοκρασίας. [163]

1.3.4.1 Υπολογισμοί

Με τη βοήθεια ειδικού λογισμικού λάβαμε την $P_{MAX} = I \cdot V$, για την οποία βρίσκουμε την I_{MP} σε mA και τη V_{MP} σε V.

Ακόμη βρίσκουμε:

$$I_{SC} = I_{(V=0)} = I_{MAX} \text{ σε mA και τη}$$

$$V_{OC} = V_{(I=0)} = V_{MAX} \text{ σε V.}$$

Επίσης είναι:

$$J_{SC} = \frac{\text{Ενταση } \beta\rho\alpha\chi\upsilon\kappa\upsilon\kappa\lambda\acute{\omega}\sigma\epsilon\omega\varsigma\ ISC}{\text{Επιφάνεια κελιού}} \text{ σε mA/cm}^2.$$

Ο συντελεστής πλήρωσης FF είναι:

$$FF = \frac{\mathrm{IMP} \cdot \mathrm{VMP}}{ISC \cdot VOC} = \text{σταθερά.}$$

Τέλος η απόδοση υπολογίζεται:

$$\eta = \frac{PMAX}{Pin} \text{ επί τοις %.}$$

Παράδειγμα: Δείγμα N55

Με τη βοήθεια ειδικού λογισμικού λάβαμε την P_{MAX} = 0,03859 mW, για την οποία I_{MP} = 0,125 mA και V_{MP} = 0,30875 V.

Ακόμη, $I_{SC} = I_{(V=0)} = I_{MAX}$ = 0,169 mA και $V_{OC} = V_{(I=0)} = V_{MAX}$ = 0,493 V.

Επίσης είναι $J_{SC} = \frac{\text{Ενταση } \beta\rho\alpha\chi\upsilon\kappa\upsilon\kappa\lambda\acute{\omega}\sigma\epsilon\omega\varsigma\ ISC}{\text{Επιφάνεια κελιού}} = \frac{0{,}169 \text{ mA}}{0{,}6 \text{ cm2}}$ = 0,28 mA/cm^2.

Ο συντελεστής πλήρωσης FF είναι:

$$FF = \frac{\mathrm{IMP} \cdot \mathrm{VMP}}{ISC \cdot VOC} = \frac{0{,}125 \cdot 0{,}30875}{0{,}169 \cdot 0{,}493} \approx 0{,}46.$$

Τέλος η απόδοση υπολογίζεται

$$\eta = \frac{PMAX}{Pin} = \frac{0{,}03859}{60} = 6{,}432 \cdot 10^{-4} \text{ ή } 0{,}064\%.$$

2. Πειραματική διαδικασία

Η παρούσα εργασία περιγράφει τις επιπτώσεις των παραμέτρων προετοιμασίας στις ιδιότητες του κολλοειδούς που παρασκευάστηκε. Η περιεκτικότητα σε νερό, η θερμοκρασία και η χρονική διάρκεια της διεργασίας του αυτόκλειστου προσδιορίζονται για τον έλεγχο των ιδιοτήτων του TiO_2 και της απόδοσης της αντίδρασης των νανοσωματιδίων TiO_2. Τα λεπτά υμένια TiO_2 εναποτέθηκαν σε γυάλινο ημιαγώγιμο υπόστρωμα TCO με την τεχνική της παλινδρομικής επάλειψης με χρήση γυάλινης ράβδου (Doctor Blading) και με την τεχνική της περιστροφικής επίστρωσης (Spin Coating). Αυτές εφαρμόστηκαν στο ηλεκτρόδιο εργασίας σε ηλιακές κυψελίδες φωτοευαίσθητης χρωστικής και η απόδοση αυτών των κυψελίδων μετρήθηκε υπό ηλιακό προσομοιωτή AM 1,5.

Το γυάλινο υπόστρωμα TCO (Transparent Conducting Oxide) είναι γυαλί με οπτικά διαφανείς και ηλεκτρικά αγώγιμες λεπτές επιστρώσεις. Τα TCOs χρησιμοποιούνται ευρέως σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές και κατασκευάζονται τόσο από ανόργανα όσο και από οργανικά υλικά. Οι ανόργανες μεμβράνες τυπικά αποτελούνται από ένα στρώμα TCO (διαφανές αγώγιμο οξείδιο), γενικά υπό τη μορφή του οξειδίου ινδίου - κασσιτέρου (ITO), οξειδίου φθορίου - κασσιτέρου με πρόσμειξη (FTO) και οξειδίου ψευδαργύρου με πρόσμειξη. [194]

Το διάλυμα για παρασκευή κολλοειδούς TiO_2 περιείχε διαλύτη (solvent), επιφανειοδραστικό παράγοντα (surfactant) για τη μείωση των επιφανειακών τάσεων, ομογενοποιητή (binder) για ομογενοποίηση του διαλύματος και ρεολογικό παράγοντα (rheological factor) για ρύθμιση του ιξώδους.

Πίνακας 2. Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά στους ρόλους που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Πηγή Τιτανίας	**TiO_2 P25**
Ρεολογικός παράγοντας	Ethyl Cel
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol
Επιφανειοδραστικός παράγοντας	Triton X-100

2.1 Αντιδραστήρια

Το υπόστρωμα στο οποίο έγιναν οι επιστρώσεις TiO_2 ήταν ημιαγώγιμο γυαλί FTO (Fluorine-Tin-Oxide) TCO30-8 δηλαδή γυαλί πάχους 3 mm με αγώγιμη επικάλυψη SnO_2:F και αντίσταση 8Ω της Solaronix.

Για το υμένιο TiO_2 χρησιμοποιήθηκε κόνις TiO_2 P25 με μεταλλική βάση 99,7% της Degussa και τα υπόλοιπα αντιδραστήρια ήταν της Sigma - Aldrich.

2.2 Οργανολογία

- ✓ Φούρνος
- ✓ Πυριαντήριο
- ✓ Ξηραντήρας
- ✓ Ποτήρια ζέσεως και φιάλες διαφόρων μεγεθών
- ✓ Σιφώνια
- ✓ Σπάτουλες
- ✓ Διηθητικό χαρτί
- ✓ Διάταξη κενού
- ✓ Διάταξη ανάδευσης με μαγνήτες
- ✓ Ύαλοι ωρολογίου
- ✓ Γυαλί απλό
- ✓ Γυαλί ημιαγώγιμο
- ✓ Μηχάνημα κοπής γυαλιού
- ✓ Σταγονόμετρο
- ✓ Ζυγός απλός
- ✓ Ζυγός ακριβείας
- ✓ Διάταξη περιστροφικής επίστρωσης (spin coating)
- ✓ Μηχάνημα Περίθλασης Ακτίνων X, XRD (X-Ray DiFFraction)
- ✓ Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, SEM (Scanning Electron Microscope)
- ✓ Συσκευή φυγόκεντρου
- ✓ Συσκευή υπερήχων
- ✓ Αναλυτής UV-Vis και σύνδεση με Η/Υ
- ✓ Όργανο καταγραφής I-V
- ✓ Συσκευή Rotavap (Rotary Evaporation)

2.3 Απομόνωση φωτοευαισθητοποιητή

Η επιλογή του φωτοευαισθητοποιητή που χρησιμοποιήθηκε έγινε βάσει τεσσάρων παραμέτρων:

- Το pH
- Η αραίωση
- Ο χρόνος ωρίμανσης
- Η πηγή
- Επιλέγεται τελικώς η χρωστική που αποδίδει την υψηλότερη κορυφή απορρόφησης στο φάσμα του ορατού (360 nm – 700 nm) στο όργανο UV-Vis.

Πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή απομόνωση φωτοευαισθητοποιητή από κόκκινο λάχανο/μύρτιλλο/αρόνια και μίγμα νερού, αιθανόλης και οξικού οξέος. Το δείγμα τεμαχίστηκε μηχανικά και παρέμεινε υπό ανάδευση για 24h, σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου και απουσία φωτός. Η περιεκτικότητα του μίγματος ήταν: 60% H_2O, 39,5% C_2H_5OH (αιθανόλη) και 0,5% HCl.

2.4 Πίνακες Πειραμάτων

Πείραμα Π1

Η σειρά DSSC (1) περιλαμβάνει ηλεκτρόδια εργασίας από κολλοειδή διαλύματα τιτανίας με σύσταση που αναφέρεται στον Πίνακα Π1. Εν συντομία, ως πηγή τιτανίας χρησιμοποιήθηκε P25 TiO_2 nanopowder με μέσο μέγεθος σωματίδιων 25nm, 2Ethyl-1-Hexanol ως διαλύτης και Triton X-100 ως επιφανειοδραστικός παράγοντας. Χρησιμοποιήθηκαν Polyethylene Glycol (PEG) και Ethyl-cellulose προκειμένου να ελεγχθούν οι ρεολογικές ιδιότητες του κολλοειδούς. Περαιτέρω δεν χρησιμοποιήθηκε παράγοντας οξίνησης, γεγονός που οδήγησε στην παρουσία συσσωματωμάτων.

Στο Πείραμα Π1 η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν απλή ανάμιξη σε θερμοκρασία δωματίου και μηχανική ανάδευση ενώ στα Π1.1, Π1.2 και Π1.3 πραγματοποιήθηκε προεργασία με γουδί προκειμένου να υπάρξει καλύτερη διασπορά του δείγματος νανοσωλήνων τιτανίας. Στο Π1 τα αντιδραστήρια προστέθηκαν στον διαλύτη υπό ανάδευση και σταδιακά, προκειμένου να υπάρχει πλήρης ομογενοποίηση πριν την επόμενη προσθήκη. Η ομογενοποίηση γίνεται πιο εύκολη όταν ο διαλύτης θερμαίνεται σε θερμοκρασία 80^oC. Στις εκδοχές Π1.1, Π1.2 και Π1.3 έγινε αρχικά ανάμειξη του διαλύτη και της πηγής τιτανίας σε γουδί ενώ περαιτέρω ομογενοποίηση ακολούθησε σε λουτρό

υπερήχων (sonication) για 2 min με σκοπό τη διάλυση των συσσωματωμάτων. Ανάμεσα στις προσθήκες των υπολοίπων αντιδραστηρίων παρεμβλήθηκε στάδιο επεξεργασίας υπερήχων ίδιας διάρκειας πριν το τελικό δείγμα να αφεθεί υπό μηχανική ανάδευση σε συνθήκες απουσίας φωτός για 24h. Το στάδιο της μηχανικής ανάδευσης ήταν όμοιο και για τα τέσσερα δείγματα. Περαιτέρω επεξεργασία υπερήχων (sonication) για 30 min ακολουθήθηκε πριν από οποιαδήποτε διαδικασία επίστρωσης.

Με την προσθήκη της ακετυλακετόνης επιτυγχάνεται η διάσπαση των συσσωματωμάτων του TiO_2 που προϋπάρχουν στη σκόνη ή δημιουργούνται κατά το άλεσμα και η αύξηση του πορώδους του υμενίου. Το κολλοειδές διαλύεται ακόμη περισσότερο με τη σταδιακή προσθήκη του αποσταγμένου νερού, ενώ ταυτόχρονα το μείγμα αναδεύεται. Η προσθήκη του νερού βοηθά στον έλεγχο του ιξώδους και στην τελική συγκέντρωση του διαλύματος. Τέλος, προστίθενται λίγες σταγόνες Triton X– 100 για να μειωθεί η επιφανειακή τάση του νερού, ώστε η εξάπλωση του κολλοειδούς να μπορεί να γίνει πιο εύκολα και για να μειωθούν οι ρωγμές που προκαλούνται στο υμένιο από την εξάτμιση των υγρών συστατικών του μείγματος [210].

Για την παρασκευή των υμενίων χρησιμοποιήθηκε έτοιμη νανοδομημένη σκόνη TiO_2, με την εμπορική ονομασία Degussa P–25. Η σκόνη αυτή αποτελείται από μείγμα TiO_2 με κρυσταλλική μορφή ανατάσης και ρουτηλίου σε αναλογία 80% και 20% αντίστοιχα.

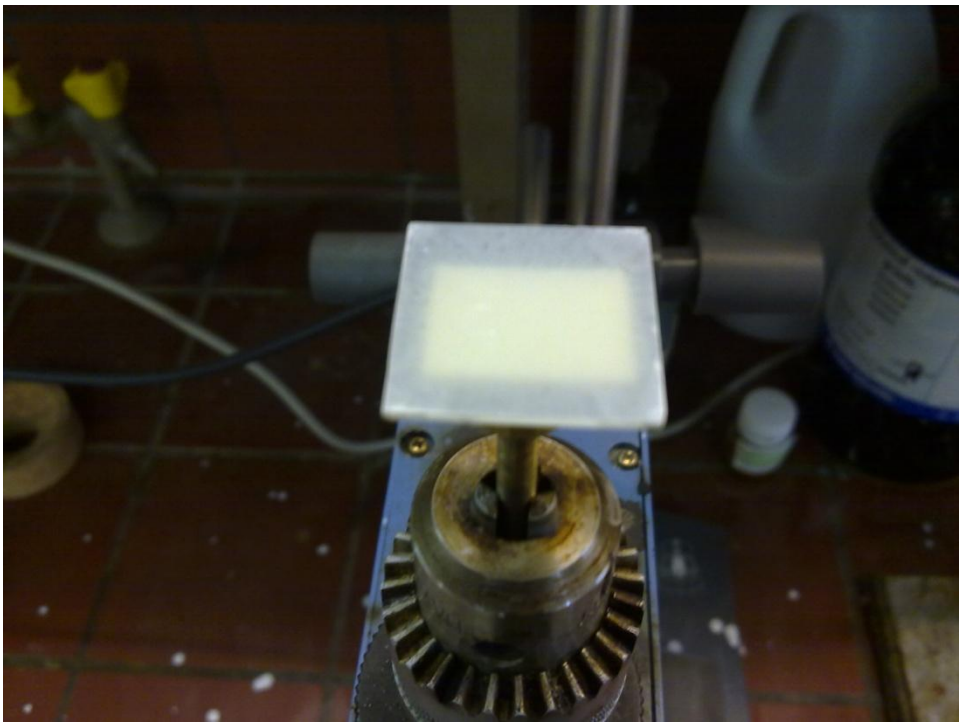
Ακολούθησε παρασκευή λεπτού υμενίου με τη μέθοδο της περιστροφικής επίστρωσης (Spin Coating) για τα δείγματα της παραπάνω διαδικασίας.

Πίνακας 3. Μέθοδος Spin Coating

Spin Coating
Η μέθοδος Spin Coating που εφαρμόστηκε για την επίστρωση του υλικού σε γυαλί TCO περιλαμβάνει στάγδην εναπόθεση υλικού προς επίστρωση σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο. Η ταχύτητα περιστροφής κυμαίνεται από 400-2000 rpm και η εναπόθεση γίνεται σε κύκλους επαναλήψεων (sessions). Ξεκινώντας από 400 rpm επιστρώνονται 100 μL του υλικού και ανάλογα με τα sessions οι επακόλουθες επιστρώσεις γίνονται σε αυξανόμενη ταχύτητα περιστροφής. Τα χρονικά διαστήματα μεταξύ των επιστρώσεων κυμαίνονται από 1,5-2 min ανάλογα με το υλικό (ιξώδες, πτητικότητα διαλύτη κ.λπ.). Το υπόστρωμα θερμαίνεται πριν την επίστρωση σε θερμοκρασία 80-100 ^{o}C με σκοπό την ταχύτερη εξάτμιση του διαλύτη στις αρχικές χαμηλές στροφές και κατά συνέπεια την καλύτερη πρόσφυση των επιστρώσεων.

Πίνακας Π1: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π1	**Αντιδραστήριο**	**Π1**	**Π1.1**	**Π1.2**	**Π1.3**
Πηγή Τιτανίας	TiO_2 P25	0.9g	0.4g	0,4g +50mg TiNTs (51)	2 g
Ρεολογικός παράγοντας	Ethyl Cel	60mg	30mg	30mg	160 mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	100μL	50μL	50μL	400 μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	4mL	6mL	6mL	16 mL
Surfactant	Triton X-100	50μL	50μL	50μL	200μL



Εικόνα 29. Πειραματική διάταξη περιστροφικής επίστρωσης.

Τα υάλινα αγώγιμα υποστρώματα (TCO) με αγώγιμη επίστρωση οξειδίου του κασσιτέρου αντίστασης 8-20 Ohm καθαρίστηκαν με νερό και υγρό πιάτων στο χέρι, έπειτα σε λουτρό υπερήχων και τέλος με απιονισμένο νερό και αιθανόλη. Η διαδικασία καθαρισμού παρέμεινε απαράλλαχτη για όλα τα υάλινα υποστρώματα στο σύνολο της πειραματικής διαδικασίας.

Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων το στάδιο πυροσυσσωμάτωσης (sintering) έγινε στους 430°C για 50 min κατά το οποίο διασπάστηκαν οι οργανικές ενώσεις και σχηματίστηκε το τελικό (έτοιμο προς εμβάπτιση) υμένιο και εμβάπτιση σε φωτοευαισθητοποιητή.

Πείραμα Π2

Επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από εμπορική τιτανία (P-25 nanopowder) και παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγώγιμο υπόστρωμα. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π2).

Στο Πείραμα Π2 τα αντιδραστήρια προστέθηκαν στον διαλύτη υπό ανάδευση και σταδιακά, προκειμένου να υπάρχει πλήρης ομογενοποίηση πριν την επόμενη προσθήκη. Το τελικό δείγμα αφέθηκε υπό μηχανική ανάδευση σε συνθήκες απουσίας φωτός για 24h.

Περαιτέρω επεξεργασία υπερήχων (sonication) για 15 min ήταν απαραίτητη πριν τη διαδικασία επίστρωσης.

Ακολούθησε παρασκευή λεπτού υμενίου με τη μέθοδο Doctor Blading, δηλαδή την παλινδρομική επάλειψη επί του ημιαγώγιμου γυαλιού με υάλινη ράβδο. Παράλληλα, παρασκευάστηκαν ηλεκτρόδια με τη μέθοδο spin coating (περιστροφική επίστρωση) και διαφορετικό αριθμό επαναλήψεων (sessions). **Επιγραμματικά, στον Πίνακα SpC1 παρατίθεται η αναλογία μεταξύ επαναλήψεων, ποσότητα κολλοειδούς και τελικό πάχος.** Έπειτα έγινε πυροσυσσωμάτωση (sintering) στους 450°C για 45 min κατά την οποία διασπάστηκαν οι οργανικές ενώσεις και σχηματίστηκε το τελικό (έτοιμο προς εμβάπτιση) υμένιο και εμβάπτιση σε φωτοευαισθητοποιητή.

Πίνακας 4. Μέθοδος Doctor Blading.

Doctor Blading
Παρασκευή των ηλεκτροδίων εργασίας κολλοειδούς TiO_2 με τη μέθοδο doctor blading. Η μέθοδος αυτή, πραγματοποιείται σε πέντε επιμέρους στάδια: 1. Αρχικά γίνεται καθαρισμός της επιφάνειας του ηλεκτροδίου 2. Χρησιμοποιείται μονωτική ταινία για τη δημιουργία μάσκας, ώστε το υμένιο να έχει τις επιθυμητές διαστάσεις. Επίσης, η χρήση της μονωτικής ταινίας επιτρέπει τον έμμεσο έλεγχο του πάχους του υμενίου, αφού λειτουργεί ως οδηγός πάνω στον οποίο γλιστρά η λεπίδα με την οποία γίνεται η επίστρωση και η περιοχή που καλύπτεται θα χρησιμοποιηθεί στην συνέχεια για την ηλεκτρική επαφή με το εξωτερικό κύκλωμα. Τέλος, η μονωτική ταινία χρησιμεύει για τη σταθεροποίηση του υποστρώματος κατά τη διαδικασία της επίστρωσης. 3. Στη συνέχεια, στη μία άκρη της μάσκας γίνεται απόθεση μικρής ποσότητας κολλοειδούς και με τη χρήση λεπίδας γίνεται η επίστρωση του κολλοειδούς γλιστρώντας πάνω στη μονωτική ταινία. 4. Το υμένιο αφήνεται να στεγνώσει και αφαιρούνται οι μονωτικές ταινίες. 5. Τέλος, γίνεται η εισαγωγή του ηλεκτροδίου στον φούρνο, όπου πραγματοποιείται πυροσυσσωμάτωση.

Πίνακας Π2: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π2	**Αντιδραστήριο**	**Π2**
Πηγή Τιτανίας	TiO_2 P25	2 g
Ρεολογικός παράγοντας	Ethyl Cel	160 mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	400 μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	16 mL
Surfactant	Triton X-100	200μL

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης σειράς πειραμάτων έγιναν αναλύσεις προφιλομετρίας υμενίου σε διαφορετικά δείγματα ώστε να υπάρξει μια καθαρή αποτύπωση της επίδρασης του πάχους του υμενίου στην απόδοση του. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα SpC 1.

Πίνακας SpC1: Πάχη υμενίου ανά δείγμα της σειράς Πειραμάτων Π2.

Κελί	*Μέθοδος Επίστρωσης*	*Ποσότητα κολλοειδούς*	*Πάχος*
X4	Spin Coating	400μL	0,86
X6	Spin Coating	600μL	1,925
X8	Spin Coating	800μL	2,375
X10	Spin Coating	1mL	7,89
X20	Spin Coating	2mL	9,01
DB	Doctor Blading	400μL	3,93

Είναι γνωστό ότι το μέγεθος των σωματιδίων καθώς επίσης και το πάχος του υμενίου είναι δύο βασικοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση μιας κυψελίδας. Όσο παχύτερο είναι γενικά ένα υμένιο, τόσο μεγαλύτερη είναι η οπτική του πυκνότητα. Από την άλλη μεριά όμως, όσο παχύτερο το υμένιο, τόσο δυσκολότερο είναι για ένα ηλεκτρόνιο να αποφύγει στο δρόμο του προς το αγώγιμο υπόστρωμα τις επανασυνδέσεις (recombination ηect) με τα ιόντα τρι-ιωδιδίου που περιβάλλουν τα σωματίδια, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ρεύματος σκότους (dark current) και την ταυτόχρονη μείωση του φωτορεύματος.

Επίσης σε παχύτερα υμένια, αυξάνουν οι εσωτερικές αντιστάσεις με αποτέλεσμα τη δημιουργία φραγμάτων δυναμικού που περιορίζουν την ανάπτυξη μεγάλων τιμών της φωτοτάσης και του συντελεστή πλήρωσης. Το πάχος πάντως θα πρέπει να είναι μικρότερο από το μήκος διάχυσης των ηλεκτρονίων που είναι περίπου 10-20 μm, ανεξάρτητα της εντάσεως της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, για να προλαβαίνουν να συλλέγονται όλοι οι

φορείς στο εξωτερικό κύκλωμα. Θα πρέπει όμως να έχει και μεγαλύτερο μήκος απορρόφησης του φωτός, λ, από αυτό των χρωστικών που συνήθως χρησιμοποιούνται σε μια αποδοτική κυψελίδα (της τάξεως των 2,5-5 μm), έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η ποσοτική απορρόφηση του φωτός από τη χρωστική.

Για ευαισθητοποιητές με χαμηλότερους μέγιστους συντελεστές απορρόφησης πρέπει να χρησιμοποιηθούν παχύτερα υμένια, με αποτέλεσμα την αύξηση των απωλειών φωτοδυναμικού και φωτορεύματος, λόγω επανασυνδέσεων σε ατέλειες των κρυστάλλων. Είναι φανερό ότι υπάρχει ένα κρίσιμο πάχος όπου η κυψελίδα παράγει τη μέγιστη απόδοση. Αυτό κυμαίνεται μεταξύ 1-5 μm. [21][211]

Πίνακας Π2.Φ. Αποτελέσματα καταγραφής φωτοηλεκτρικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων του Πειράματος Π2.

		P_{MAX} (mW)	FF (%)	H (%)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)
N56	**SPCX4**	0,031408	61.5	0,044869	0,491	0,346667
N44	**SPCX6**	0,096408	53.32	0,137726	0,524	1,014706
N57	**SPCX10(8)**	0,1363	50.21	0,194714	0,331	1,366667
N39	**SPCX12(10)**	0,18081	44.09	0,2583	0,467	2,582353
N35	**SPCX20**	0,014464	36.03	0,020663	0,386	0,305882

Στην παρούσα εργασία το βέλτιστο πάχος υμενίου βρέθηκε στα 4,8 μm, κοντά δηλαδή στο θεωρητικό 5 μm. Πρέπει να σημειωθεί ότι το βέλτιστο πάχος εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το μήκος κύματος απορρόφησης της χρωστικής.

Πείραμα Π3

Επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από εμπορική τιτανία (P-25 nanopowder) και παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγώγιμο υπόστρωμα. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π3).

Στο Πείραμα Π3 τα αντιδραστήρια προστέθηκαν στον διαλύτη υπό ανάδευση και σταδιακά, προκειμένου να υπάρχει πλήρης ομογενοποίηση πριν την επόμενη προσθήκη. Το τελικό δείγμα αφέθηκε υπό μηχανική ανάδευση σε συνθήκες απουσίας φωτός για 24h.

Περαιτέρω επεξεργασία υπερήχων (sonication) για 15 min ήταν απαραίτητη πριν τη διαδικασία επίστρωσης.

Ακολούθησε παρασκευή λεπτού υμενίου με τη μέθοδο Doctor Blading, δηλαδή την παλινδρομική επάλειψη επί του ημιαγώγιμου γυαλιού με υάλινη ράβδο. Παράλληλα, παρασκευάστηκαν ηλεκτρόδια με τη μέθοδο spin coating και διαφορετικό αριθμό επαναλήψεων (sessions). Έπειτα έγινε πυροσυσσωμάτωση (sintering) στους 450°C για 45 min κατά την οποία διασπάστηκαν οι οργανικές ενώσεις και σχηματίστηκε το τελικό (έτοιμο προς εμβάπτιση) υμένιο και εμβάπτιση σε φωτοευαισθητοποιητή.

Πίνακας Π3: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π3	**Αντιδραστήριο**	**Π3**
Πηγή Τιτανίας	TiO_2 P25	1g
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl Cel	200mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	20μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	8mL
Surfactant	Triton X-100	0.6mL

Πείραμα Π4

Εμπορική τιτανία (P-25 nanopowder) και ζιρκονία, ZrO_2 προστέθηκαν σε αυτόκλειστο δοχείο (autoclave) για υδροθερμική σύνθεση στους 130°C για 48 h, μίγματος προς παρασκευή επιστρώσιμου κολλοειδούς. Η αντίδραση είναι υδροθερμική και πραγματοποιείται σε βασικό περιβάλλον. Η επίστρωση υμενίου από σύνθετο νανοϋλικό (με χρήση επιφανειοδραστικού παράγοντα) προσδίδει μια νέα προσέγγιση στα DSSCs. Αυτό οφείλεται στην ανεπάρκεια των άλλων ημιαγωγών σε σύγκριση με την τιτανία. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π4). Ακολούθησε προσθήκη σε συσκευή φυγοκέντρου για 5’. Η ταχύτητα περιστροφής ήταν 3000 rpm.

Ακολούθησε παρασκευή λεπτού υμενίου με τη μέθοδο spin coating σε ταχύτητες 200-800 rpm για το προϊόν του Πειράματος Π4, καθώς και εμβάπτιση σε φωτοευαισθητοποιητή.

Έγιναν αναλύσεις SEM στο παραγόμενο σύνθετο υλικό.

Πίνακας Π4: Αναλογίες αντιδραστηρίων για υδροθερμική σύνθεση.

Π4	**Αντιδραστήριο**	**Π4**
Πηγή Τιτανίας	TiO_2 P25	0.9g
Πηγή Ζιρκονίας	ZrO_2	0.1g
Ρυθμιστής pH	NaOH	4.2g
Διαλύτης	H_2O	10mL

Πείραμα Π5

Επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από το προϊόν του Πειράματος Π4 και παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγώγιμο υπόστρωμα. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π5).

Στο Πείραμα Π5 τα αντιδραστήρια προστέθηκαν στον διαλύτη υπό ανάδευση και σταδιακά, προκειμένου να υπάρχει πλήρης ομογενοποίηση πριν την επόμενη προσθήκη. Το τελικό δείγμα αφήνεται υπό μηχανική ανάδευση σε συνθήκες απουσίας φωτός για 24h.

Ακολούθησε προσθήκη σε συσκευή φυγοκέντρου για 5'. Η ταχύτητα περιστροφής ήταν 3000 rpm. Έγινε μείωση του pH με συνεχή έκπλυση με απιονισμένο νερό. Ακολούθησε θέρμανση στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 110°C για εξάτμιση της υγρασίας.

Ακολούθησε παρασκευή λεπτού υμενίου με τη μέθοδο του spin coating για το προϊόν του Πειράματος Π5, καθώς και εμβάπτιση σε φωτοευαισθητοποιητή (Πείραμα Π5.1).

Πίνακας Π5: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π5	**Αντιδραστήριο**	**Π5 – Π5.1**
Πηγή Τιτανίας	TiO_2 P25 (Π4)	0.81g
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl Cel	200mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	200μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	8mL
Surfactant	Triton X-100	0,8mL

Πείραμα Π6

Επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από εμπορική τιτανία (P-25 nanopowder) και παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγώγιμο υπόστρωμα. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π6).

Στο Πείραμα Π6 τα αντιδραστήρια προστέθηκαν στον διαλύτη υπό ανάδευση και σταδιακά, προκειμένου να υπάρχει πλήρης ομογενοποίηση πριν την επόμενη προσθήκη. Το τελικό δείγμα αφήνεται υπό μηχανική ανάδευση σε συνθήκες απουσίας φωτός για 24h.

Πίνακας Π6: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π6	**Αντιδραστήριο**	**Π6**
Πηγή Τιτανίας	TiO_2 P25	0.9g
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl Cel	63.5mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	100μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	4mL

Surfactant	Triton X-100	0.5mL

Πείραμα Π7

Επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από εμπορική τιτανία (P-25 nanopowder) και παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγώγιμο υπόστρωμα. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π7).

Στο Πείραμα Π7 τα αντιδραστήρια προστέθηκαν στον διαλύτη υπό ανάδευση και σταδιακά, προκειμένου να υπάρχει πλήρης ομογενοποίηση πριν την επόμενη προσθήκη. Το τελικό δείγμα αφέθηκε υπό μηχανική ανάδευση σε συνθήκες απουσίας φωτός για 24h.

Περαιτέρω επεξεργασία υπερήχων (sonication) για 15 min έγινε πριν τη διαδικασία επίστρωσης προκειμένου να διασπαστούν τα συσσωματώματα.

Ακολούθησε παρασκευή λεπτού υμενίου με τη μέθοδο spin coating. Στη συνέχεια έγινε πυροσυσσωμάτωση (sintering) στους 390°C για 40 min κατά την οποία διασπάστηκαν οι οργανικές ενώσεις και σχηματίστηκε το τελικό (έτοιμο προς εμβάπτιση) υμένιο.

Στα προϊόντα έγινε χαρακτηρισμός XRD και SEM.

Πίνακας Π7: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π7	**Αντιδραστήριο**	**Π7**
Πηγή Τιτανίας	TiO_2 P25	0.8g
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl Cel	60mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	20μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	8mL
Surfactant	Triton X-100	0.2mL

Πείραμα Π8

Επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από εμπορική τιτανία (P-25 nanopowder) και το προϊόν του Πειράματος Π8 και παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγώγιμο υπόστρωμα. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π8).

Στο Πείραμα Π8 τα αντιδραστήρια προστέθηκαν στον διαλύτη υπό ανάδευση και σταδιακά, προκειμένου να υπάρχει πλήρης ομογενοποίηση πριν την επόμενη προσθήκη. Το τελικό δείγμα αφέθηκε υπό μηχανική ανάδευση σε συνθήκες απουσίας φωτός για 24h.

Πίνακας Π8: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π8	**Αντιδραστήριο**	**Π8**
Πηγή Τιτανίας	TiO_2 P25 PA08	233.7mg 366.3mg
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl Cel	50mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	200μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	10mL
Surfactant	Triton X-100	0.25mL

Πείραμα Π9

Εμπορική τιτανία (P-25 nanopowder) και ζιρκονία, ZrO_2 προστέθηκαν σε αυτόκλειστο δοχείο (autoclave) για υδροθερμική σύνθεση στους 150°C για 96 h, μίγματος προς παρασκευή επιστρώσιμου κολλοειδούς. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π9).

Ακολούθησε απλή διήθηση, θέρμανση στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 110°C για 24 h για εξάτμιση της υγρασίας, εκπλύσεις με HNO_3 μέχρι όξινου pH και εκ νέου τοποθέτηση στο πυριαντήριο στην ίδια θερμοκρασία για 72 h. Έπειτα έγινε πυροσυσσωμάτωση στον φούρνο στους 480°C για 45 min και τέλος ξήρανση.

Περαιτέρω επεξεργασία υπερήχων (sonication) για 30min ήταν απαραίτητη πριν τη διαδικασία επίστρωσης.

Ακολούθησε παρασκευή λεπτού υμενίου με τη μέθοδο spin coating για το προϊόν του Πειράματος Π9.

Πίνακας Π9: Αναλογίες αντιδραστηρίων για υδροθερμική σύνθεση.

Π9	**Αντιδραστήριο**	**Π9**
Πηγή Τιτανίας	TiO_2 P25	0.7g
	ZrO_2	0.1g
	NaOH	4.013g
	H_2O	10mL

Πείραμα Π10

Επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από τετρα-ισοπροποξείδιο του τιτανίου, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ και παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγώγιμο υπόστρωμα. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π10).

Συγκεκριμένα έγινε υδρόλυση ισοπροποξειδίου του τιτανίου σε διάλυμα νιτρικού οξέος, με βάση την παρακάτω αντίδραση:

$$Ti[OCH(CH_3)_2]_4 + 2\ H_2O \Rightarrow TiO_2 + 4\ (CH_3)_2CHOH$$

Η όξινη υδρόλυση έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό άμορφου ιζήματος. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε ισοπροπανόλη και νερό, ενώ παράγοντας οξίνισης ήταν το ακετικό οξύ. Αρχικά προστίθεται το H_2O στο οξινισμένο διάλυμα ισοπροποξειδίου σε ισοπροπανόλη σε θερμοκρασία 0^oC. Το διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση για 48h. Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετήθηκε σε συσκευή απόσταξης με περιστρεφόμενη φιάλη, **Rotary Evaporator ή Rotavap**, έτσι ώστε να αποκτήσει τελικό όγκο $V_{τελ}$ = 100 mL. Τελικώς ο όγκος μειώθηκε, μέσω των εξατμίσεων, στα 80 mL και σε αυτά έγινε προσθήκη ακετυλακετόνης. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον Πίνακα Π10 παρακάτω. Η χρήση του Rotavap δίδεται αναλυτικά στο **Παράρτημα**.

Τέλος ακολούθησε έκπλυση του δείγματος με 139,2 mL οργανικού διαλύτη 2-αιθυλεν-1-εξανόλης και μετά από 3 μέρες έγινε προσθήκη 0,1 g κυτταρίνης στο δείγμα υπό ανάδευση. Τέλος, έπειτα από 1 ακόμη μέρα, έγνε προσθήκη 0,1 g κυτταρίνης υπό λειτουργία.

Ακολούθησε παρασκευή λεπτού υμενίου με τη μέθοδο της στάγδην εναπόθεσης (drop casting) και πυροσυσσωμάτωση (sintering) στους 560 ^oC για 15 min κατά το οποίο διασπάστηκαν οι οργανικές ενώσεις και σχηματίστηκε το τελικό (έτοιμο προς εμβάπτιση) υμένιο.

Πίνακας Π10: Αναλογίες αντιδραστηρίων για σύνθεση τιτανίας.

Π10	**Αντιδραστήριο**	**Π10**
Πηγή Τιτανίας	TiPO ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$)	1mL
Διαλύτης	IPA [Isopropanol $(CH_3)_2CHOH$]	15mL
Παράγοντας Οξίνισης	Acetic Acid (CH_3CO_2H)	5mL
Διαλύτης	H_2O	5mL

Πείραμα Π11

Επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από τετρα-ισοπροποξείδιο του τιτανίου, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ και παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγώγιμο υπόστρωμα. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π11). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν παρόμοια με το Π10. Το τελικό δείγμα αφέθηκε υπό μηχανική ανάδευση σε θερμοκρασία 80^oC για 24 h.

Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετήθηκε σε συσκευή Rotavap, έτσι ώστε να αποκτήσει τελικό όγκο $V_{τελ}$ = 100 mL. Τελικώς ο όγκος μειώθηκε, μέσω των εξατμίσεων, στα 80 mL και σε

αυτά έγινε προσθήκη ακετυλακετόνης. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π11).

Πίνακας Π11: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π11.1	**Αντιδραστήριο**	**Π11.1**
Πηγή Τιτανίας	TiPO ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$)	25mL
Διαλύτης	Ethanol (Dry N2 atm)	50mL
Παράγοντας Οξίνισης	HNO_3 70%	1.06mL
H_2O	Στάγδην	500mL 0^oC

Π11.2	**Αντιδραστήριο**	**Π11.2**
Πηγή Τιτανίας	TiPO ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$)	12.5mL
Διαλύτης	Ethanol (Dry N2 atm)	25mL
Παράγοντας Οξίνισης	HNO_3 70%	0.53mL
H_2O	Στάγδην	250mL 0^oC

Τέλος ακολούθησε έκπλυση του δείγματος με 139,2 mL οργανικού διαλύτη 2-αιθυλεν-1-εξανόλης και μετά από 3 μέρες έγινε προσθήκη 0,1 g κυτταρίνης στο δείγμα υπό ανάδευση. Τέλος, έπειτα από 1 ακόμη μέρα, έγινε προσθήκη 0,1 g κυτταρίνης υπό λειτουργία.

Πείραμα Π12

Επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από τετρα-ισοπροποξείδιο του τιτανίου, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ και παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγώγιμο υπόστρωμα. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π12). Η τεχνική που ακολουθήθηκε ήταν αυτή του Π11.

Στο Πείραμα Π12 τα αντιδραστήρια προστέθηκαν στον διαλύτη υπό ανάδευση και σταδιακά, προκειμένου να υπάρχει πλήρης ομογενοποίηση πριν την επόμενη προσθήκη.

Πίνακας Π12: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π12	**Αντιδραστήριο**	**Π12**
Πηγή Τιτανίας	TiPO ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$)	5mL (2)
Διαλύτης	IPA [Isopropanol $(CH_3)_2CHOH$]	1.2mL (2)
Παράγοντας Οξίνισης	Acetic Acid (CH_3CO_2H)	10mL (1)
H_2O	Στάγδην	30mL 0^oC (1)

Ακολούθησε διαδικασία Refluxing με ψυκτήρα και σε δοχείο με λάδι θερμοκρασίας 80-90 ^{o}C για 8 ημέρες. Τέλος έγινε εισαγωγή σε αυτόκλειστο δοχείο στους 130 ^{o}C για 48 h και διεργασία στη συσκευή Rotavap.

Πείραμα Π13

Επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από μίγμα εμπορικής P25 και νανοσωλήνων τιτανίας και παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγώγιμο υπόστρωμα. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε σύνθεση νανοσωλήνων τιτανίας (Πείραμα Π13). Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π13).

Στο Πείραμα Π13 για τη σύνθεση των νανοσωλήνων πραγματοποιήθηκε υδροθερμική διεργασία εντός αυτοκλείστου. Ως πηγή τιτανίας χρησιμοποιήθηκε ισοπροποξείδιο σύμφωνα με την υδρόλυση όπως αυτή περιγράφει στο Π10. Στη συνέχεια υπήρξε ζελατινοποίηση με εξάτμιση του διαλύτη σε θερμοκρασία 40°C για 3 ημέρες, ανόπτηση στους 600°C για 2 ώρες και διεργασία αυτόκλειστου δοχείου για 72 h. Ακολούθησε έκπλυση με H_2O και HCl εώς ουδέτερου pH, θέρμανση σε θερμοκρασία 110°C για 1 ώρα και τέλος πυροσυσσωμάτωση σε θερμοκρασία 450°C για 30 λεπτά.

Πίνακας Π13: Αναλογίες αντιδραστηρίων για υδρόλυση ισοπροποξειδίου και παραγωγή τιτανίας.

Π13	**Αντιδραστήριο**	**Π13**
Πηγή Τιτανίας	TiPO	23.5mL
Αντιδραστήρια	TeOS, Tetraethyl orthosilicate [$Si(OC_2H_5)_4$]	4.5mL
Διαλύτης	EtOH	23mL
Παράγοντας οξίνισης	HCl	25.49mL 37%

Στη συνέχεια επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από εμπορική τιτανία (P-25 nanopowder) και το προϊόν του Πειράματος Π13. Παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγώγιμο υπόστρωμα. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π13).

Πίνακας Π13: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π13	**Αντιδραστήριο**	**Π13**
Πηγή Τιτανίας	P25 TiNT51	200mg 400mg
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl cel	50mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	200μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	10mL
Surfactant	Triton X-100	0.25 mL

Στα Πειράματα Π13.1, Π13.2 και Π13.3 τα αντιδραστήρια προστέθηκαν στον διαλύτη υπό ανάδευση και σταδιακά, προκειμένου να υπάρχει πλήρης ομογενοποίηση πριν την επόμενη προσθήκη. Το τελικό δείγμα αφέθηκε υπό μηχανική ανάδευση σε συνθήκες απουσίας φωτός για 24h.

Ακολούθησε παρασκευή λεπτού υμενίου με τη μέθοδο Doctor Blading και Spin Coating.

Πείραμα Π14

Επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από μίγμα εμπορικής τιτανίας P25 και νανοσωλήνων τιτανίας και παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγώγιμο υπόστρωμα. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε σύνθεση νανοσωλήνων τιτανίας (Πείραμα Π14). Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π14).

Στο Πείραμα Π14 για τη σύνθεση των νανοσωλήνων το μίγμα που προέκυψε από τα αντιδραστήρια υπέστη ψύξη σε κάθετο ψυκτήρα σε θερμοκρασία 40°C για 72 ώρες, ζελατινοποίηση με εξάτμιση του διαλύτη σε θερμοκρασία 40°C για 3 ημέρες, ανόπτηση στους 600°C για 2 ώρες και διεργασία αυτόκλειστου δοχείου για 72 h. Ακολούθησε έκπλυση με H_2O και HCl εώς ουδέτερου pH, θέρμανση σε θερμοκρασία 110°C για 1 ώρα και τέλος πυροσυσσωμάτωση σε θερμοκρασία 450°C για 30 λεπτά.

Πίνακας Π14: Αναλογίες αντιδραστηρίων για νανοσωλήνες τιτανίας.

Π14	**Αντιδραστήριο**	**Π14**
Πηγή Τιτανίας	TiPO	8mL
Αντιδραστήρια	TeOS, Tetraethyl orthosilicate [$Si(OC_2H_5)_4$]	1.5mL
Διαλύτης	EtOH	7.5mL
Παράγοντας οξίνισης	HCl	8.3mL 37%

Στη συνέχεια επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από εμπορική τιτανία (P-25 nanopowder) και το προϊόν του Πειράματος Π14. Παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγώγιμο υπόστρωμα. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π14.1).

Στο Πείραμα Π14.1 τα αντιδραστήρια προστέθηκαν στον διαλύτη υπό ανάδευση και σταδιακά, προκειμένου να υπάρχει πλήρης ομογενοποίηση πριν την επόμενη προσθήκη. Το τελικό δείγμα αφέθηκε υπό μηχανική ανάδευση σε συνθήκες απουσίας φωτός για 24h.

Ακολούθησε παρασκευή λεπτού υμενίου με τη μέθοδο Doctor Blading.

Πίνακας Π14.1: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π14.1	**Αντιδραστήριο**	**Π14.1**
Πηγή Τιτανίας	P25 TiNT52	166.7mg 433.3mg
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl cel	50mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	200μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	10mL
Surfactant	Triton X-100	0.25 mL

Πείραμα Π15

Επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από τετρα-ισοπροποξείδιο του τιτανίου, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ και παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγώγιμο υπόστρωμα. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε σύνθεση νανοσωλήνων τιτανίας (Πείραμα Π15). Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π15).

Στο Πείραμα Π15 για τη σύνθεση των νανοσωλήνων το μίγμα που προέκυψε από τα αντιδραστήρια υπέστη ήπια θέρμανση με χρήση κάθετου ψυκτήρα σε θερμοκρασία 40°C για 72 ώρες, ζελατινοποίηση με εξάτμιση του διαλύτη σε θερμοκρασία 40°C για 3 ημέρες, ωρίμανση για 7 ημέρες, ανόπτηση στους 600°C για 2 ώρες και διεργασία αυτόκλειστου δοχείου για 96 h. Ακολούθησε έκπλυση με H_2O και HCl εώς ουδέτερου pH, θέρμανση σε θερμοκρασία 110°C για 1 ώρα και τέλος πυροσυσσωμάτωση σε θερμοκρασία 450°C για 30 λεπτά.

Στη συνέχεια επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από εμπορική τιτανία (P-25 nanopowder) και το προϊόν του Πειράματος Π15. Παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγώγιμο υπόστρωμα. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π15.1).

Πίνακας Π15: Αναλογίες αντιδραστηρίων για νανοσωλήνες τιτανίας.

Π15	**Αντιδραστήριο**	**Π15**
Πηγή Τιτανίας	TiPO	23.5mL
Αντιδραστήρια	TeOS, Tetraethyl orthosilicate [$Si(OC_2H_5)_4$]	4.5mL
Διαλύτης	EtOH	23mL
Παράγοντας οξίνισης	HCl	25.49mL 37%

Στο Πείραμα Π15.1 τα αντιδραστήρια προστέθηκαν στον διαλύτη υπό ανάδευση και σταδιακά, προκειμένου να υπάρχει πλήρης ομογενοποίηση πριν την επόμενη προσθήκη. Το τελικό δείγμα αφέθηκε υπό μηχανική ανάδευση σε συνθήκες απουσίας φωτός για 24h.

Ακολούθησε παρασκευή λεπτού υμενίου με τη μέθοδο Doctor Blading.

Πίνακας Π15.1: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π15.1	**Αντιδραστήριο**	**Π15.1**
Πηγή Τιτανίας	P25 TiNT52	250mg 350mg
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl cel	50mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	250μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	10mL
Surfactant	Triton X-100	0.25 mL

Πείραμα Π16

Στη συνέχεια επιστρώσιμο κολλοειδές παρασκευάστηκε από εμπορική τιτανία (P-25 nanopowder) και το προϊόν του Πειράματος Π13. Παράχθηκε λεπτό υμένιο σε αγώγιμο υπόστρωμα. Τα αντιδραστήρια και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας Π16).

Στο Πείραμα Π16 τα αντιδραστήρια προστέθηκαν στον διαλύτη υπό ανάδευση και σταδιακά, προκειμένου να υπάρχει πλήρης ομογενοποίηση πριν την επόμενη προσθήκη. Το τελικό δείγμα αφέθηκε υπό μηχανική ανάδευση σε συνθήκες απουσίας φωτός για 24h.

Ακολούθησε παρασκευή λεπτού υμενίου με τη μέθοδο Doctor Blading.

Πίνακας Π16: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π16	**Αντιδραστήριο**	**Π16**
Πηγή Τιτανίας	TiNT51 P25	12mg 240mg
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl cel	51mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	250μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	3.5mL
Surfactant	Triton X-100	0.2mL

3. Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Για τον χαρακτηρισμό των ληφθέντων ηλεκτροδίων εργασίας που αποτέλεσαν τμήματα κελιού DSSC πραγματοποιήθηκαν:

- Προφιλομετρία

Η προφιλομετρία αναλύει τη μορφή της επιφάνειας του ηλεκτροδίου αναφορικά με την τραχύτητά του.

- Χαρακτηρισμός SEM

Η μορφολογία της επιφάνειας είναι ο πιο κρίσιμος παράγοντας για ένα αποδοτικό ηλιακό κελί φωτοευαίσθητης χρωστικής.

- Ανάλυση XRD

Η κρυσταλλικότητα του υλικού εργασίας ορίζει πόσο εύκολα θα διαχέονται τα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

- Φασματομετρία UV – Vis.

Για το τμήμα της μέτρησης των φωτοηλεκτρικών χαρακτηριστικών των συναρμολογημένων DSSCs (I – V), η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι AM 1,5 ή 1000 W/m^2 και η επιφάνεια της κυψελίδας 0,6 cm^2. Επομένως:

$$P_{in} = 1000\ W/m^2 \cdot\ 0,6 \cdot 10^{-4}\ m^2 = 0,060\ W \text{ ή } 60\ mW.$$

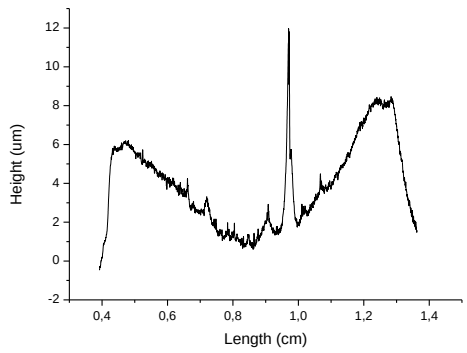
3.1 Αναλύσεις τμημάτων των κελιών DSSC: Υμένιο/Φωτοευαισθητοποιητής

3.1.1 Προφιλομετρία

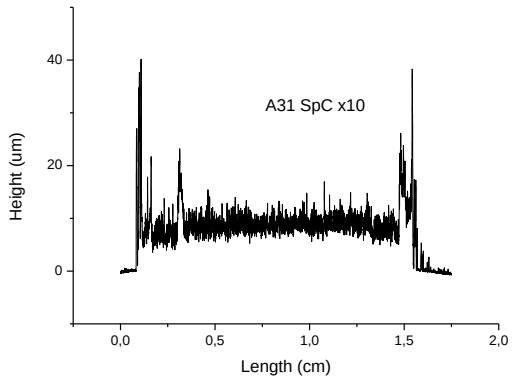
Οι έντονες κορυφές που παρατηρούνται στα γραφήματα οφείλονται στην παρουσία μεγάλων συσσωματωμάτων. Σε κάποια υμένια φαίνεται περιορισμένος αριθμός κορυφών, μεγάλης όμως έντασης. Άλλα παρουσιάζουν περισσότερες κορυφές, μεγαλύτερης όμως ομοιομορφίας. Επίσης παρατηρούμε ότι το πάχος στην άκρη κάποιων υμενίων είναι αρκετά μεγάλο (όπως στην Εικόνα Π1.1), γεγονός το οποίο οφείλεται στον τρόπο παρασκευής των υμενίων με τη μέθοδο Doctor Blading.

Η χρήση της μονωτικής ταινίας για τη δημιουργία μάσκας επιτρέπει τον έμμεσο έλεγχο του πάχους του υμενίου, όμως οδηγεί στη συσσώρευση του επιστρώσιμου κολλοειδούς στην αρχή του υμενίου με αποτέλεσμα το πάχος εκεί να είναι μεγαλύτερο. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε και σε άλλα δείγματα που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας. Το ίδιο θέμα παρουσιάστηκε στα υμένια που εναποτέθηκαν μέσω Spin Coating. Μάλιστα, λόγω των ισχυρών φυγόκεντρων δυνάμεων που αναπτύσσονται κατά τη διαδικασία της επίστρωσης, οι κορυφές στα άκρα του υμενίου είναι εξαιρετικά έντονες.

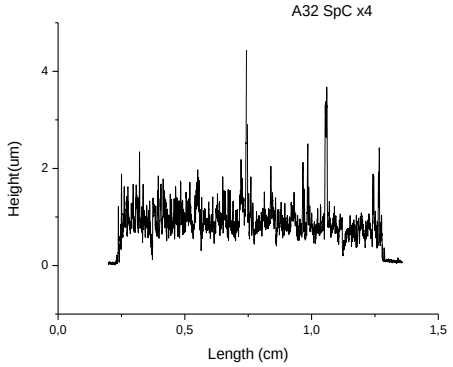
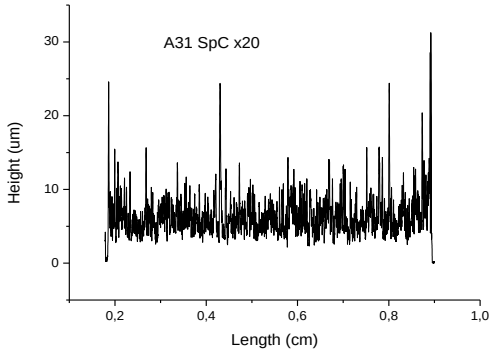
Στην παρούσα εργασία το βέλτιστο πάχος υμενίου βρέθηκε στα 4,8 μm, κοντά δηλαδή στο θεωρητικό 5 μm. Πρέπει να σημειωθεί ότι το βέλτιστο πάχος εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το μήκος κύματος απορρόφησης της χρωστικής.

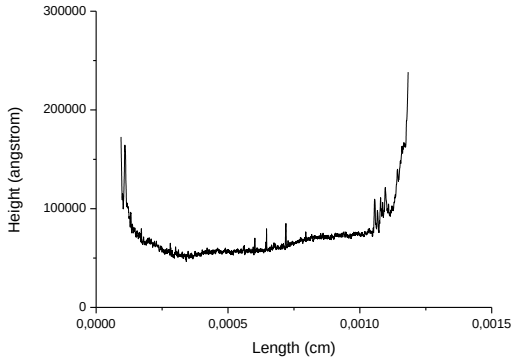
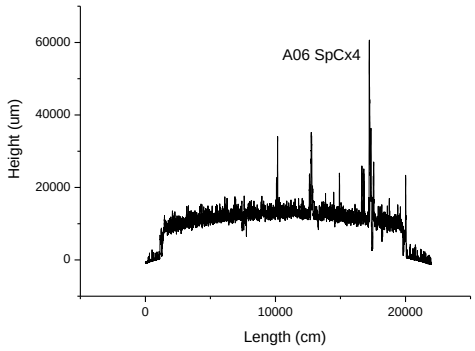


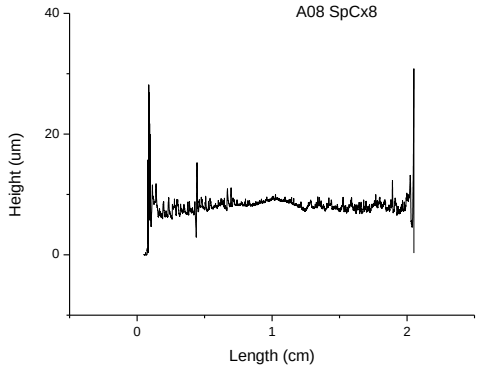
Π1.1 Υμένιο του Π1 με Doctor Blading με μέσο ύψος 3,93μm.

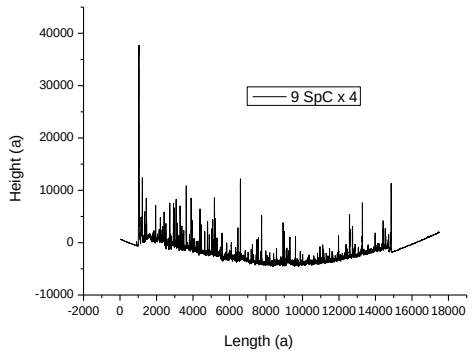


Π1.2 Υμένιο Π1 που παρασκευάστηκε με Spin Coating 10 επαναλήψεων. Το μέσο ύψος είναι

	7,89μm.
	
Π1.3 Υμένιο Π1 που παρασκευάστηκε με Spin Coating 4 επαναλήψεων. Το μέσο ύψος είναι 0,86μm.	**Π1.4** Υμένιο Π1 που παρασκευάστηκε με Spin Coating 20 επαναλήψεων. Το μέσο ύψος είναι 9,01μm.
Η μικρή διαφορά στο μέσο ύψος μεταξύ των 10 και 20 επαναλήψεων οφείλεται στην πρόσφυση του κολλοειδούς και τον αριθμό των συσσωματωμάτων. Επιπλέον, η ψύξη του αρχικά θερμού υποστρώματος σε θερμοκρασία δωματίου, οδηγεί στην μειωμένη εξάτμιση διαλυτών και κατά συνέπεια μειωμένη εναπόθεση κολλοειδούς στο υπόστρωμα.	

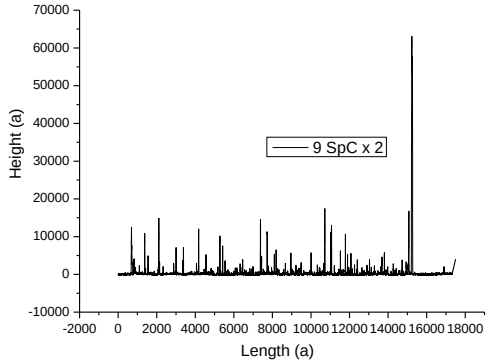
	
Π1.5 Υμένιο Π4 που παρασκευάστηκε με Spin Coating 8 επαναλήψεων. Το μέσο ύψος είναι 7,1μm.	**Π1.6** Υμένιο Π6 που παρασκευάστηκε με Spin Coating 8 επαναλήψεων. Το μέσο ύψος είναι 10,6μm.

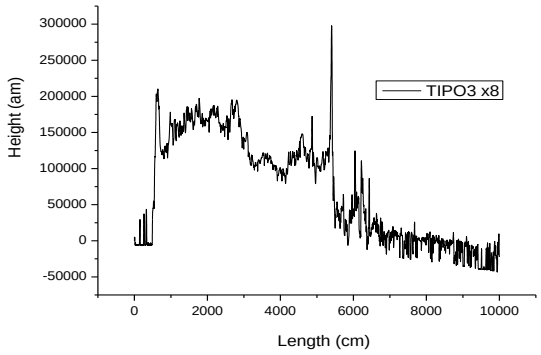




Π1.7 Υμένιο Π7 που παρασκευάστηκε με Spin Coating 8 επαναλήψεων. Το μέσο ύψος είναι 8,1μm.

Π1.8 Υμένιο Π9 που παρασκευάστηκε με Spin Coating 4 επαναλήψεων. Το μέσο ύψος είναι 3,49μm.





Π1.9 Υμένιο Π9 που παρασκευάστηκε με Spin Coating 2 επαναλήψεων. Το μέσο ύψος είναι 91,9nm.

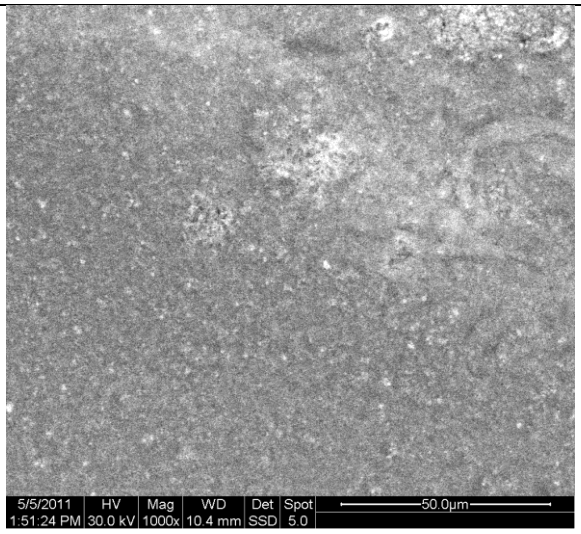
Π1.10 Υμένιο Π11 που παρασκευάστηκε με Spin Coating 8 επαναλήψεων. Το μέσο ύψος είναι 11,36μm.

Το υμένιο Π9 (Εικ. Π1.9) ήταν το λεπτότερο υμένιο που παρασκευάστηκε, το μικρό πάχος όμως οδήγησε σε μειωμένο φωτορεύμα, λόγω του μήκους διάχυσης ηλεκτρονίων στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Το υμένιο Π11 (Εικ. Π1.10) ήταν το μόνο που παρουσίασε περιορισμένο βαθμό διαφάνειας. Υπάρχει εμφανής διαφορά στην ομοιομορφία της επιφάνειας ενός υμενίου, ανάλογα με την τεχνική η οποία χρησιμοποιείται. Τα υμένια που επιστρώθηκαν με Spin Coating παρουσίασαν υψηλότερη ομοιομορφία σε σχέση με αυτά τα οποία επιστρώθηκαν με Doctor Blading. Οι επιμέρους παράμετροι όσον αφορά τα κελιά που επιστρώθηκαν με Spin Coating, όπως οι επαναλήψεις, έχουν μικρότερη επίπτωση στην ομοιομορφία. Η σύσταση όμως και ο τρόπος παρασκευής του κολλοειδούς, όπως αναμενόταν, έχει σημαντική επίπτωση στην ποιότητα του υμενίου. Αυτό φαίνεται σε περιπτώσεις δειγμάτων όπως το Π11.

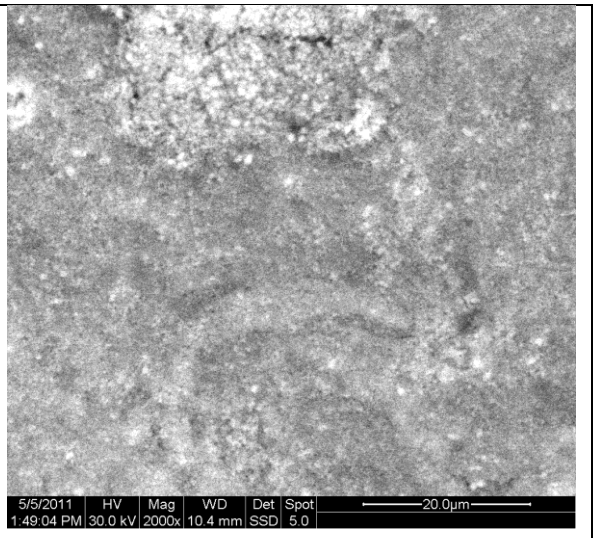
3.1.2 SEM/EDAX

Πείραμα Π5

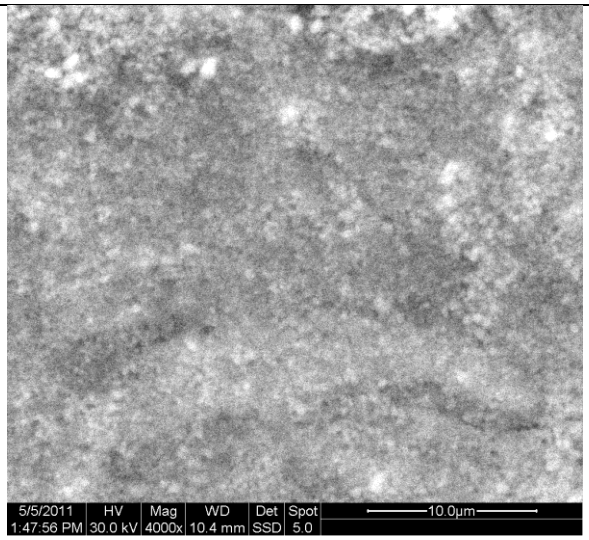
Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM):



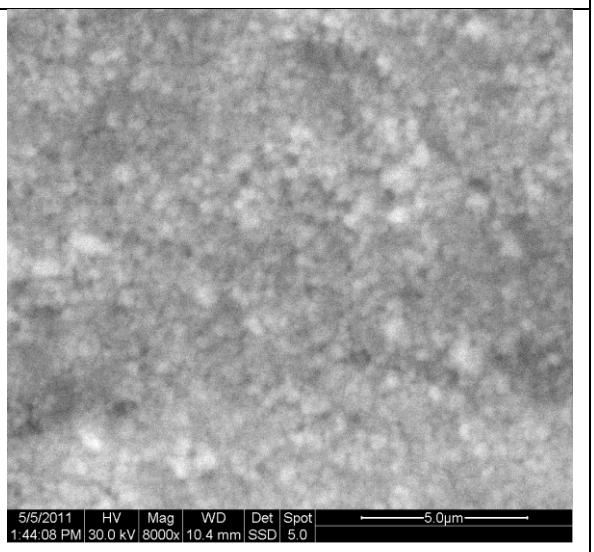
Π2.1 Εικόνα SEM σε μεγέθυνση x1000 του δείγματος Π5 (υμένιο τιτανίας – ζιρκονίας).



Π2.2 Εικόνα SEM σε μεγέθυνση x2000 του δείγματος Π5 (υμένιο τιτανίας – ζιρκονίας).

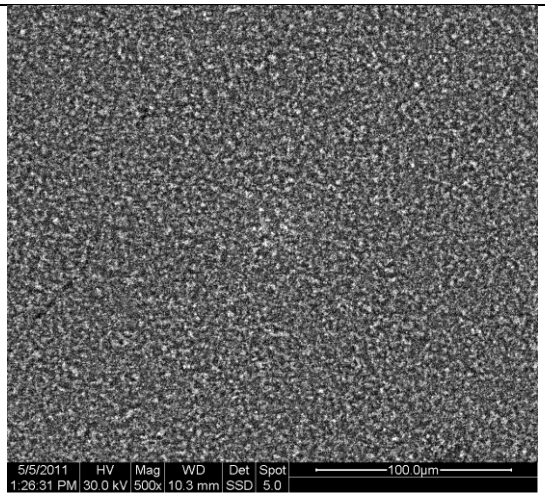


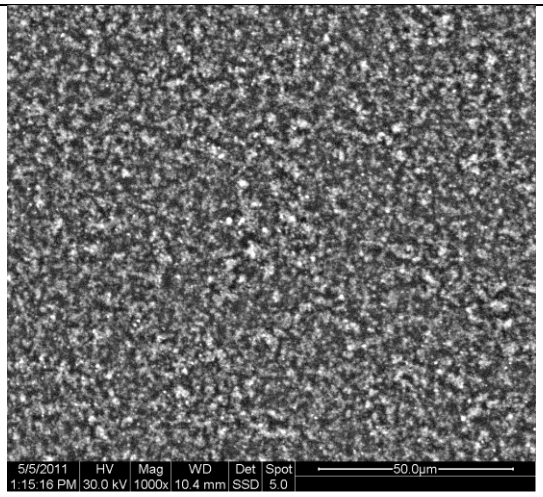
Π2.3 Εικόνα SEM σε μεγέθυνση x4000 του δείγματος Π5 (υμένιο τιτανίας – ζιρκονίας).

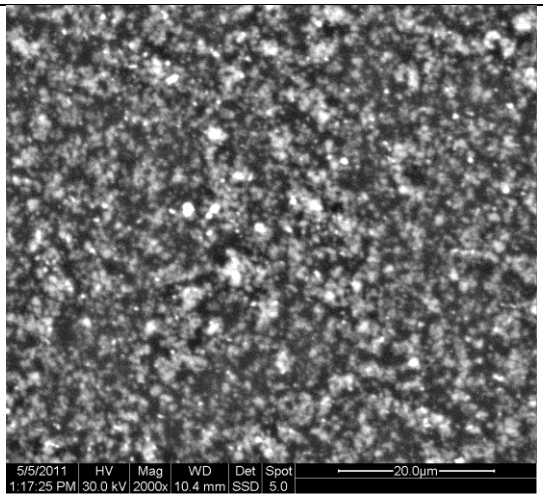


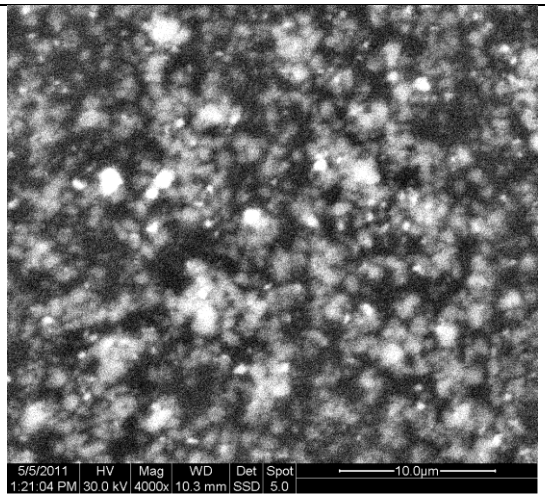
Π2.4 Εικόνα SEM σε μεγέθυνση x8000 του δείγματος Π5 (υμένιο τιτανίας – ζιρκονίας).

Στις παραπάνω εικόνες παρατηρούνται σωματίδια που έχουν μέγεθος που κυμαίνεται στο sub-micron επίπεδο (100nm εως και 1μm) και που απλώθηκαν ομοιόμορφα πάνω σε ευρεία περιοχή.





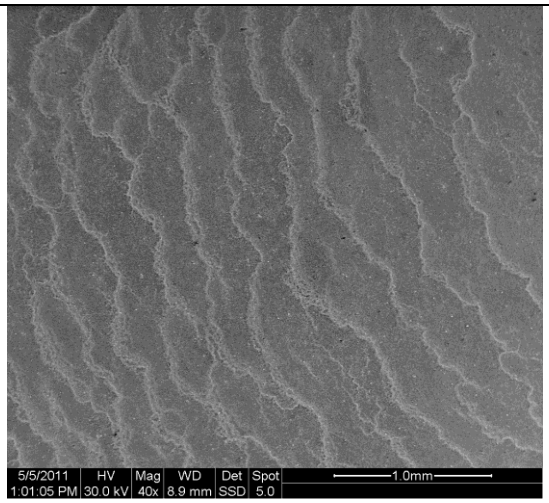




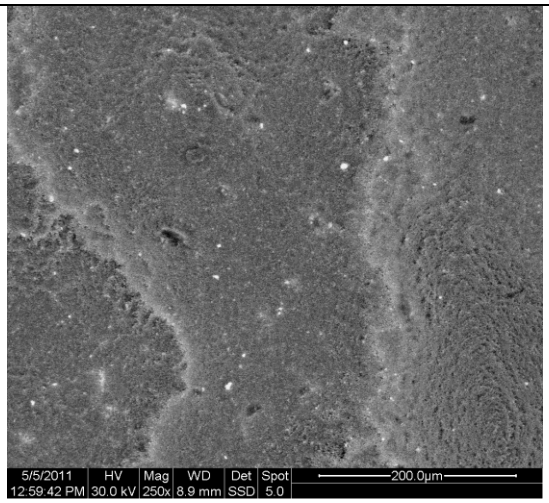
Π2.5 Φωτογραφίες SEM των πορώδων υμενίων TiO_2 από τιτανία P25 και ζιρκονία που παρουσιάζουν τη μορφολογία τους σε μεγέθυνση 500×, 1000×, 2000× και 4000×. Στις παραπάνω εικόνες που ελήφθησαν με backscattering στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρατηρούνται σωματίδια που έχουν μέγεθος που κειμένεται στο sub-micron επίπεδο (100nm εως και 1μm) και ότι απλώθηκαν ομοιόμορφα πάνω σε ευρεία περιοχή. Τα υμένια αυτό είναι σχετικά ομοιόμορφα, αδιαφανή και λευκά, λόγω του μεγάλου μεγέθους των σωματιδίων 50-100 nm από τα οποία αποτελούνται. Επίσης και τα δύο υμένια είχαν καλή πρόσφυση στα υποστρώματα που αποτέθηκαν.

Η δημιουργία μεγάλων συσσωματωμάτων στην επιφάνεια του υμενίου, που παρασκευάστηκε σε προγενέστερη χρονική στιγμή, μπορεί να οφείλεται στην εξάτμιση κάποιας ποσότητας νερού που είχαμε αρχικά προσθέσει στο διάλυμα. Η ύπαρξη συσσωματωμάτων στην επιφάνεια του υμενίου οδηγεί στη μείωση του πορώδους με αποτέλεσμα τα μόρια της χρωστικής, καθώς επίσης και ο ηλεκτρολύτης, να μην μπορούν να προσροφηθούν αποτελεσματικά.

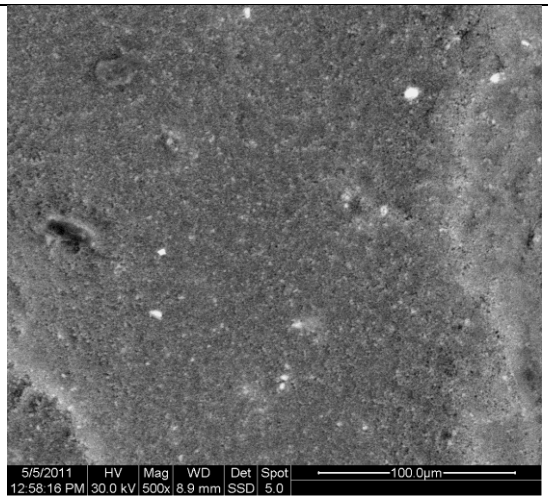
Πείραμα Π7



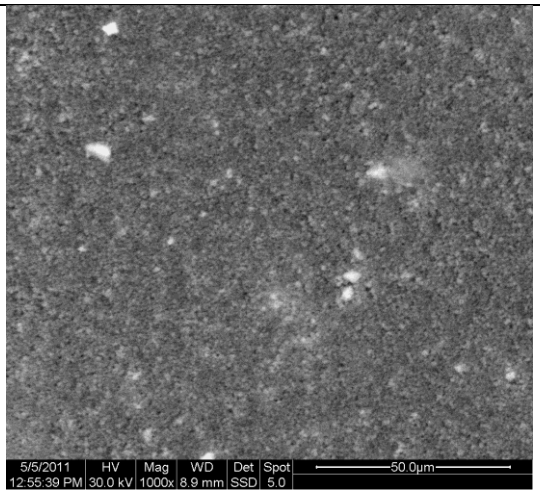
Π2.6 Εικόνα SEM σε μεγέθυνση x40 του δείγματος Π7 (υμένιο τιτανίας).



Π2.7 Εικόνα SEM σε μεγέθυνση x250 του δείγματος Π7 (υμένιο τιτανίας).

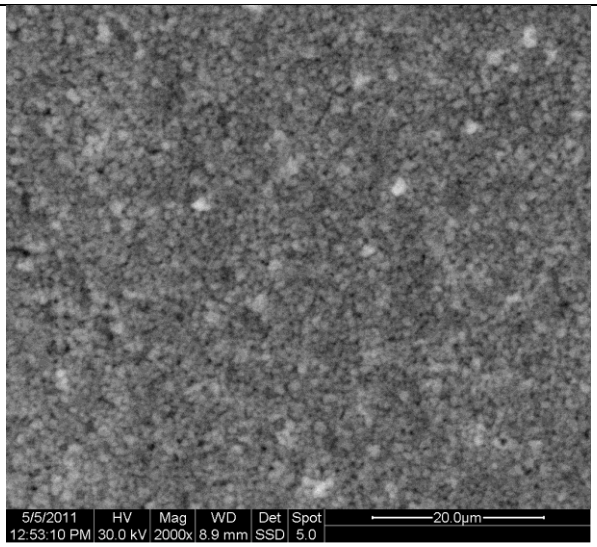


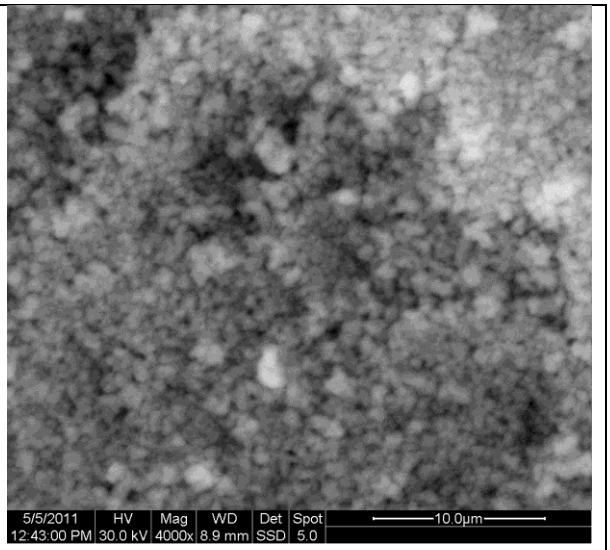
Π2.8 Εικόνα SEM σε μεγέθυνση x500 του δείγματος Π7 (υμένιο τιτανίας).

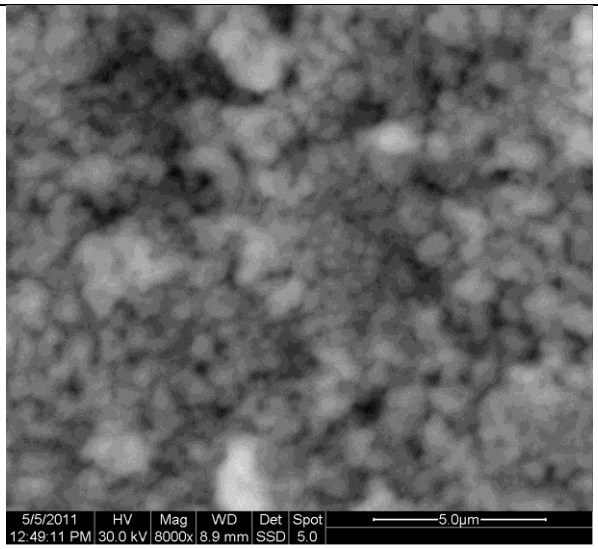


Π2.9 Εικόνα SEM σε μεγέθυνση x1000 του δείγματος Π7 (υμένιο τιτανίας).

Στις επόμενες τρεις εικόνες όπου παρουσιάζεται μια ανάλυση της επιφάνειας μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), αποκαλύπτεται ότι η επιφάνεια των αποτυπωμένων στην οθόνη υμενίων τιτανίας έχει σπογγώδη δομή, με εκτεταμένη τραχύτητα. Μια ποιοτική προσέγγιση για τη μορφολογία της επιφάνειας υποδεικνύει ότι τα μικροκοκκώδη χαρακτηριστικά των υμενίων δεν εξαρτώνται από τη μέθοδο παρασκευής τους. Η μέση διάμετρος των νανοκρυσταλλιτών ελέγχεται από το αρχικό υλικό ημιαγωγού, δηλαδή το διοξείδιο τιτανίου Degussa P25. Η τροποποίηση με οργανικό φορέα δεν προκαλεί συνάθροιση ή ανάπτυξη των νανοσωματιδίων TiO_2, προκειμένου να σχηματίσουν μεγαλύτερα μεγέθη σωματιδίων.



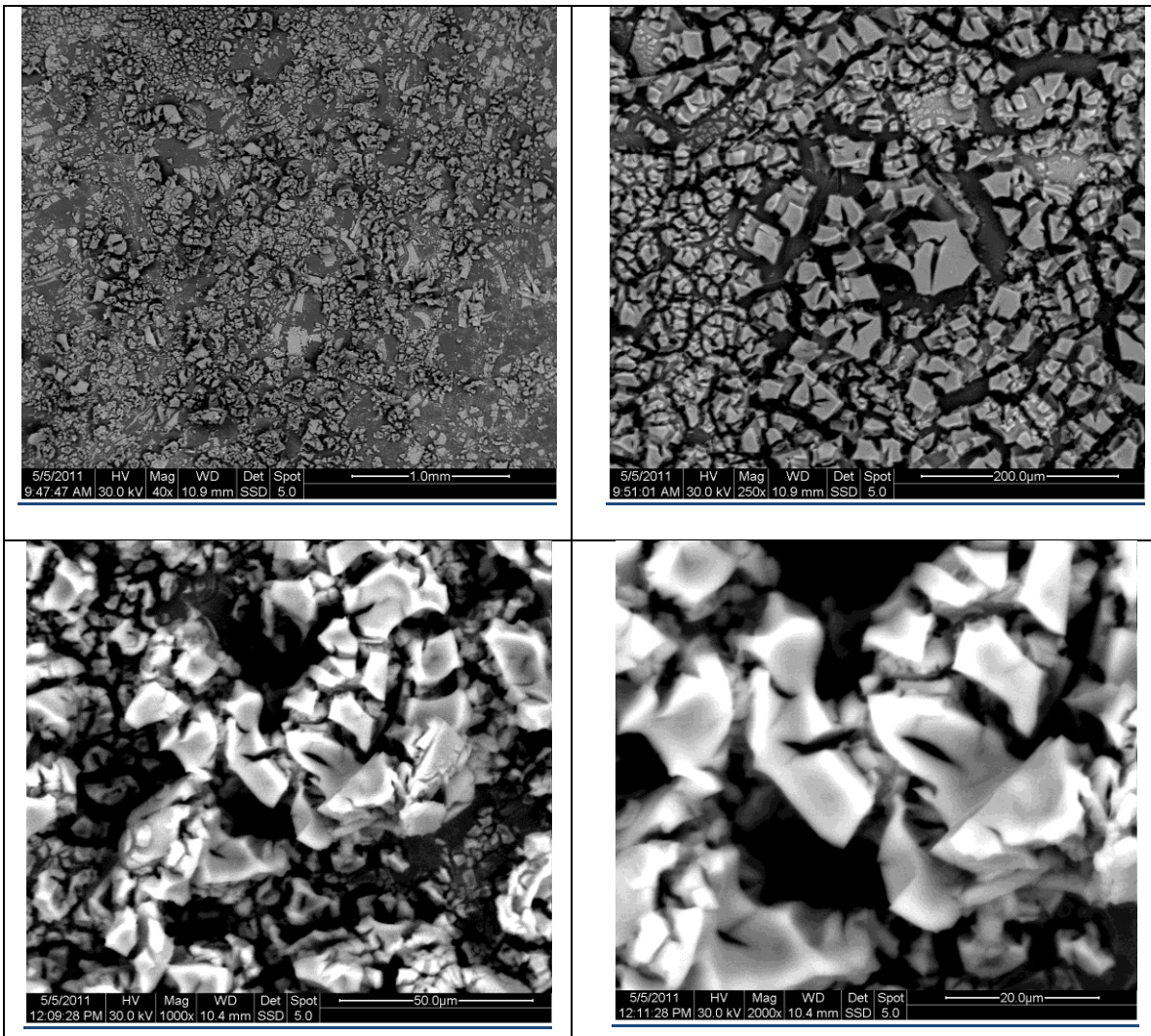




Π2.10 Εικόνες SEM σε μεγεθύνσεις x2000, x4000 και x8000 του δείγματος Π7 (υμένιο τιτανίας).

Σε γενικές γραμμές, η εμφάνιση του υμενίου μοιάζει με μια πορώδη δομή με εκτεταμένη επιφανειακή περιοχή, ιδανική για ετερογενείς διεργασίες μετατροπής ενέργειας, όπως η διαδικασία φωτοευαισθητοποίησης. Τα υμένια αποτελούνται από διασυνδεδεμένα σωματίδια που σχηματίζουν το εκτεταμένο δίκτυο του στερεού ημιαγωγού. Τα σωματίδια φαίνονται να έχουν σφαιρική δομή, χαρακτηριστική της ανατάσης.

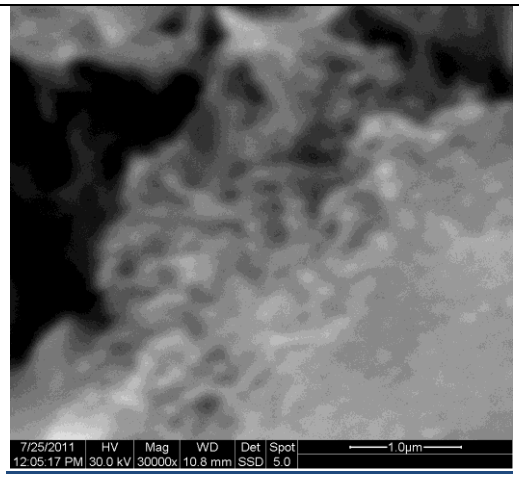
Πείραμα Π10

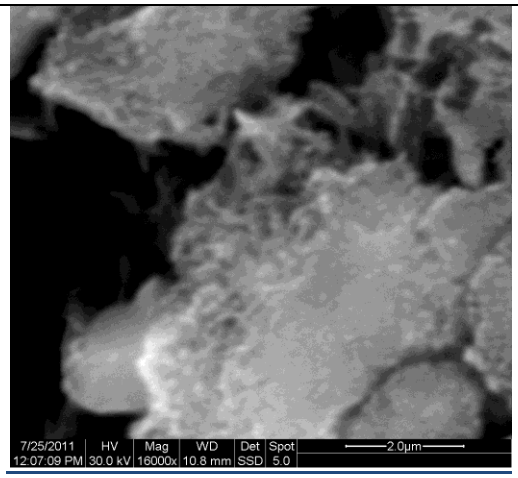


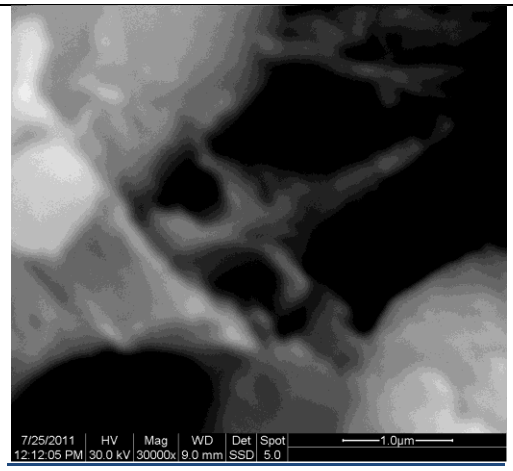
Π2.11 Εικόνες SEM σε μεγεθύνσεις x40, x250, x1000 και x2000 του δείγματος Π10 (υμένιο τιτανίας από υδρόλυση ισοπροποξειδίου τιτανίου).

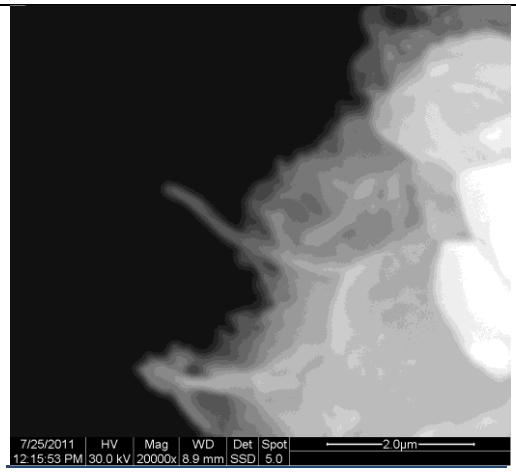
Αντίθετα με το Π11, όπου ακολουθήθηκε διαφορετική διαδικασία υδρόλυσης και επίστρωσης, στα υμένια Π10 έχουμε εκτεταμένα συσσωματώματα, που οφείλονται κυρίως στη διαδικασία Drop Casting. Η μέθοδος επίστρωσης Spin Coating επιτρέπει μεγαλύτερη ομοιομορφία, τόσο στην επιφάνεια του υμενίου, οσο και στη διασπορά του μεγέθους των σωματιδίων και συσσωματωμάτων. Τα σωματίδια έχουν μέγεθος από 10-50 μm. Η παρουσία συσσωματωμάτων και μεγάλων ρωγμών είναι εμφανής. Τα συσσωματώματα και οι ρωγμές αποτελούν παγίδες ηλεκτρονίων μειώνοντας, έτσι, την τάση ανοικτοκυκλώσεως του κυκλώματος και άρα την απόδοση του κελιού. **Συνεπώς τα συγκεκριμένα δείγματα δεν αποτελούν ιδανικό υλικό επίστρωσης.**

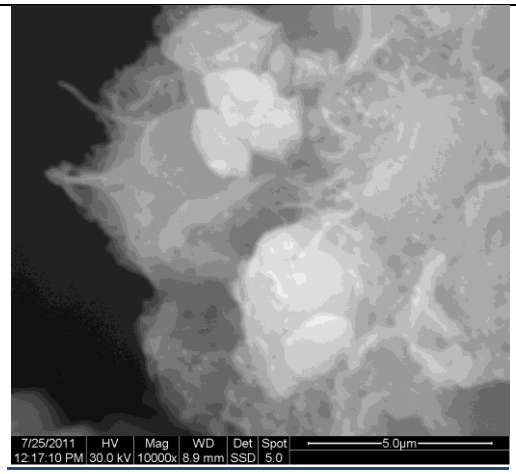
Πείραμα Π13

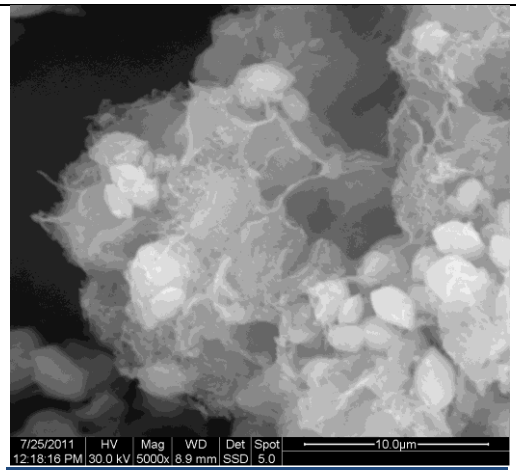






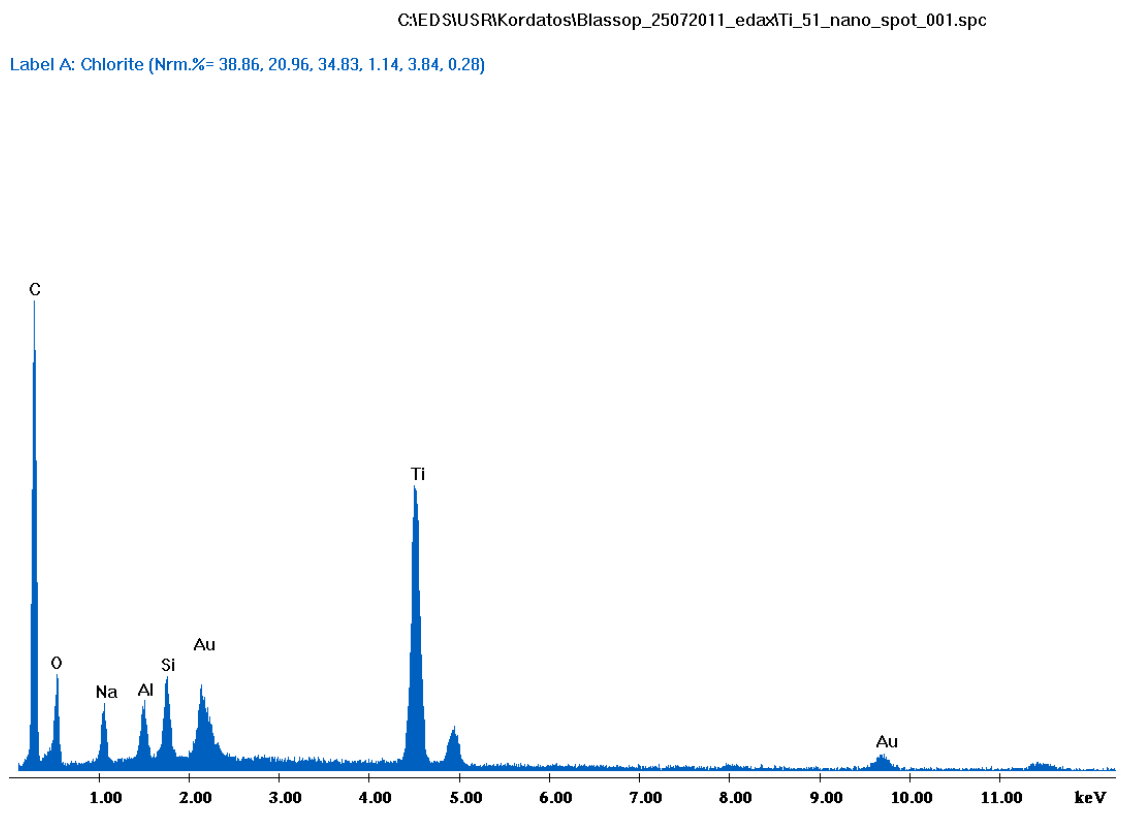






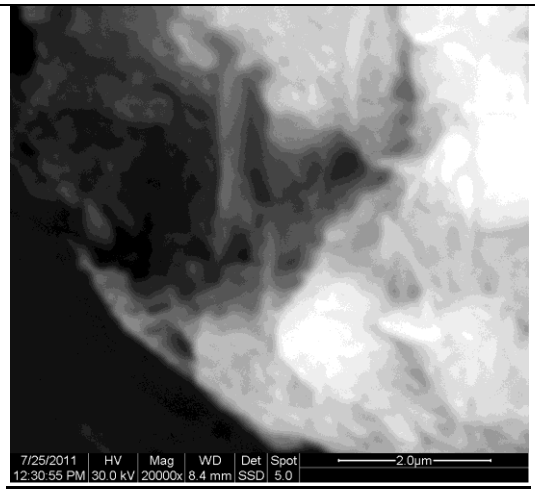
Π2.12 Εικόνες SEM σε μεγεθύνσεις x5000, x10000, x16000 και x30000 του δείγματος Π13 (υμένιο τιτανίας με νανοσωλήνες τιτανίας).

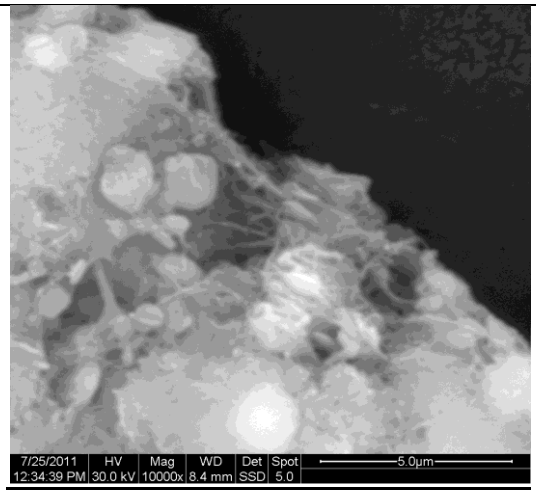
Στις φωτογραφίες φαίνονται bundles (πλέγματα) νανοσωλήνων τιτανίας ανάμεσα σε συσσωματώματα. Τα συσσωματώματα τιτανίας έχουν σφαιρικό σχήμα και διάμετρο που φτάνει τα 2μm.

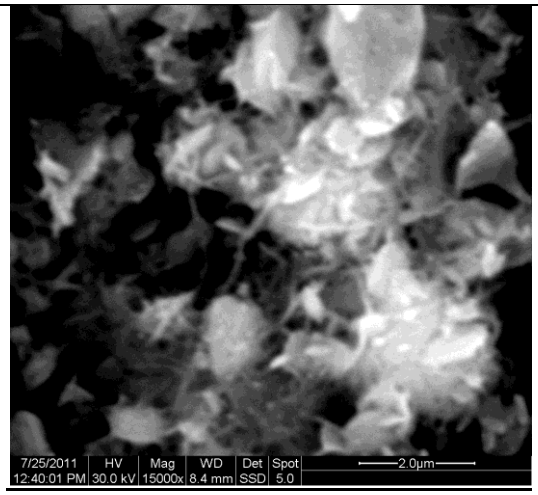


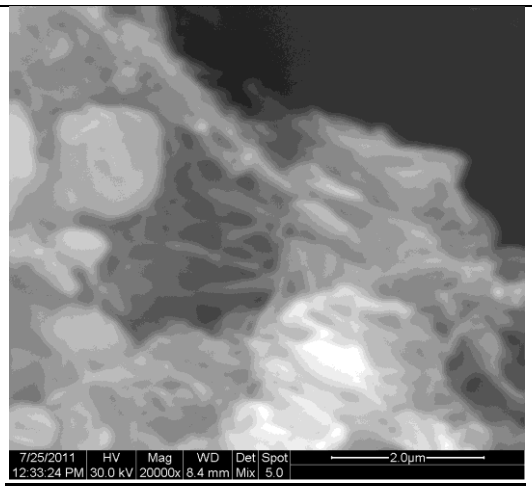
Π2.13 EDAX του δείγματος Π13. Η μικρή ποσότητα νατρίου που επίσης ανιχνεύεται οφείλεται σε πιθανώς πλημμελή έκπλυση του δείγματος μετά την υδροθερμική διαδικασία ή την πιθανή παρουσία νατρίου στο απιονισμένο νερό.

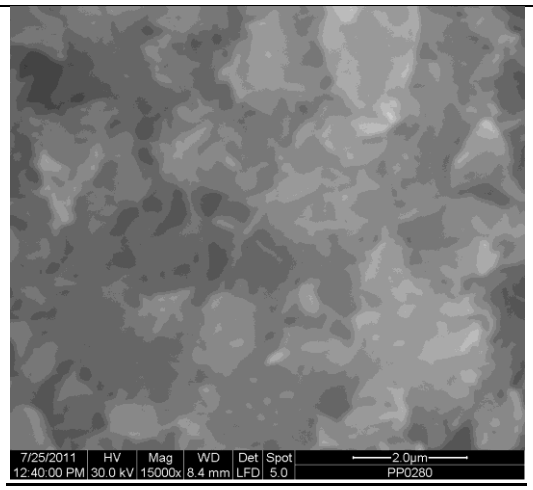
Πείραμα Π14





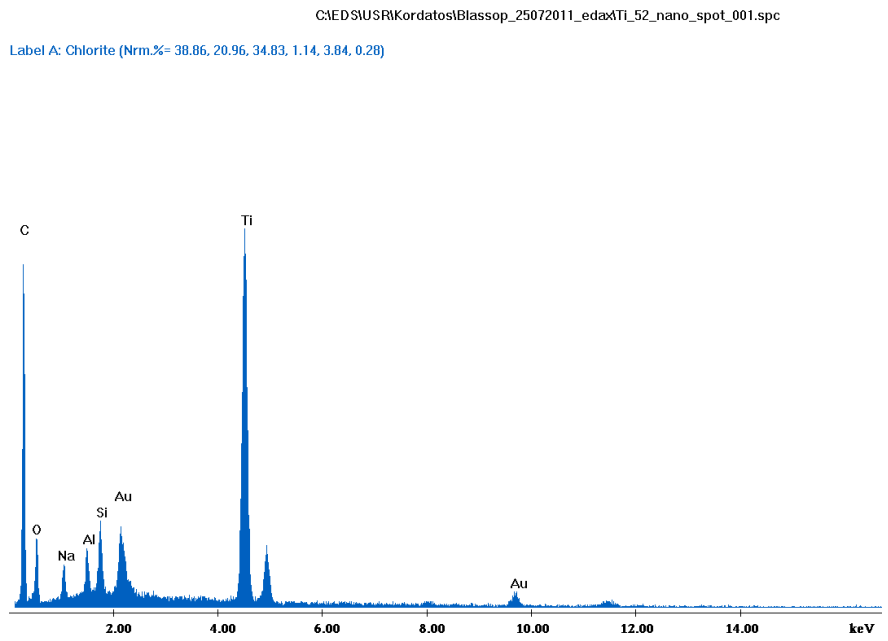






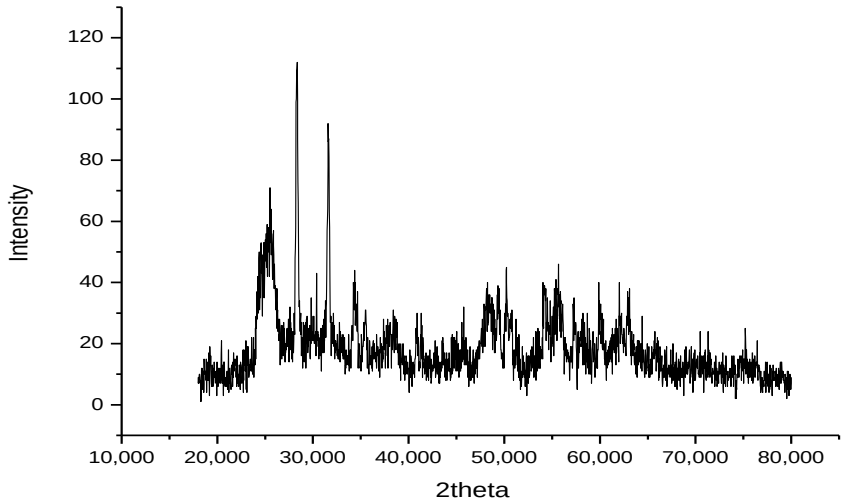
Π2.14 Εικόνες SEM σε μεγεθύνσεις x10000, x15000 και x20000 του δείγματος Π14 (υμένιο τιτανίας με νανοσωλήνες τιτανίας).

Στις φωτογραφίες φαίνονται bundles (πλέγματα) νανοσωλήνων τιτανίας ανάμεσα σε συσσωματώματα. Τα συσσωματώματα τιτανίας έχουν σφαιρικό σχήμα και διάμετρο που φτάνει το 1μm. Οι νανοκρύσταλλοι καθώς συσσωματώνονται επηρεάζουν μεταξύ άλλων και τις οπτικές ιδιότητες του υμενίου. Συγκεκριμένα, σχηματισμοί και συσσωματώματα άνω των 25nm σκεδάζουν αποτελεσματικά το φώς, με αποτέλεσμα την σταδιακή απώλεια διαφάνειας, εώς το υμένιο να γίνει πλήρως αδιαφανές.



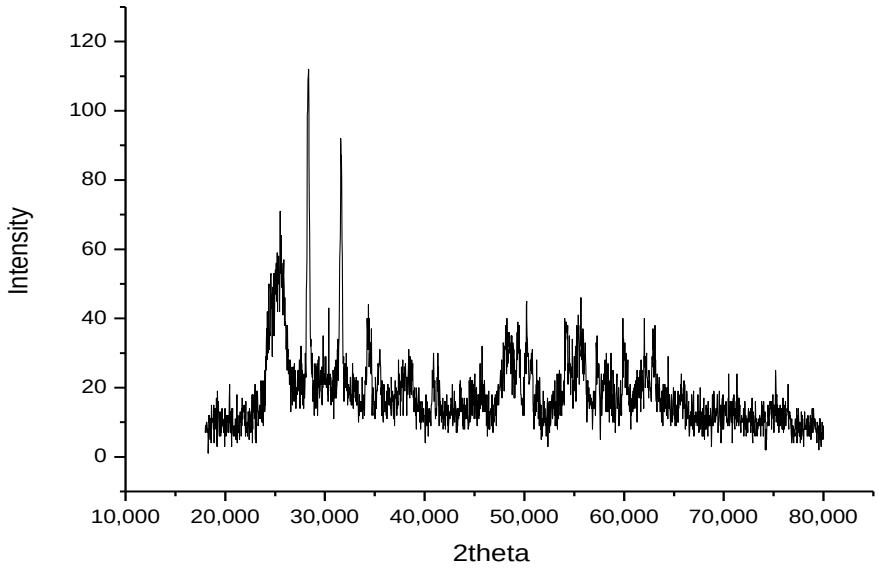
Π2.15 EDAX του δείγματος Π14. Η μικρή ποσότητα νατρίου που επίσης ανιχνεύεται οφείλεται σε πιθανώς πλημμελή έκπλυση του δείγματος μετά την υδροθερμική διαδικασία ή την πιθανή παρουσία νατρίου στο απιονισμένο νερό.

3.1.3 XRD

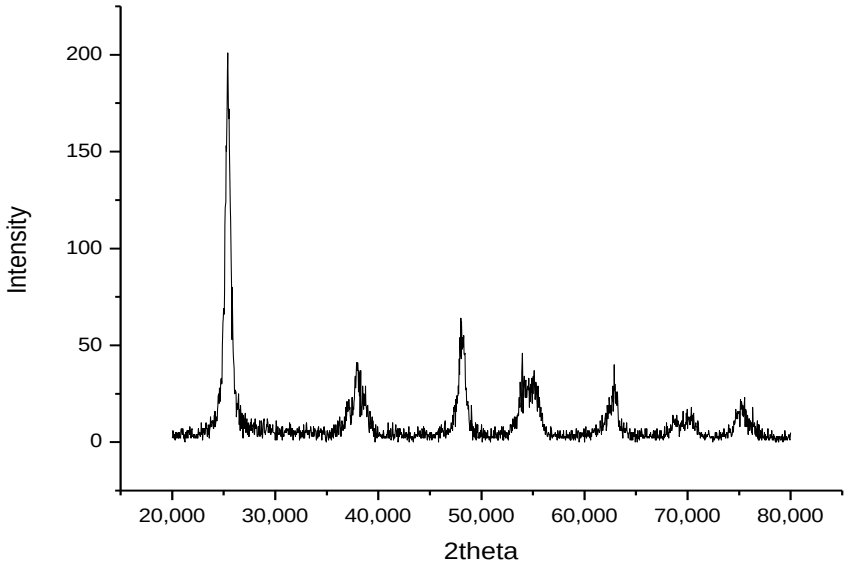


Π3.1 Γράφημα XRD του δείγματος Π7 (επιστρωμένο υμένιο τιτανίας) πριν τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης.

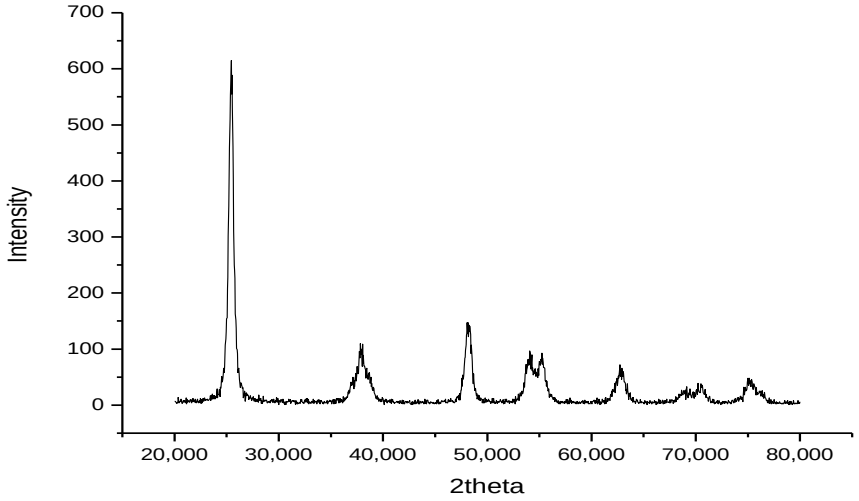
Το παραπάνω γράφημα δείχνει το αποτέλεσμα του φάσματος XRD για το δείγμα με το υμένιο Π7 που επιστρώθηκε με Spin Coating σε ημιαγώγιμο γυαλί FTO. Οι ευδιάκριτες κορυφές στις γωνίες των 25,4^{o} και 27,5^{o} μπορούν να παρατηρηθούν στην εικόνα, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία τιτανίας Degussa P25 στο δείγμα – και όσο υψηλότερες αυτές οι κορυφές, τόσο μεγαλύτερη η ποσότητα TiO_2 στο δείγμα. Οι κορυφές αυτές υποδεικνύουν τη συνύπαρξη κρυσταλλικών φάσεων ανατάσης και ρουτηλίου, αντίστοιχα. Ένα καλά διασυνδεδεμένο κρυσταλλικό δίκτυο αποτελεί σημαντική δομική ιδιότητα για τη δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων από τη φωτοευαίσθητη χρωστική στο φωτοβολταϊκό κελί. Μπορεί επίσης να παρατηρηθεί η κορυφή που αντιστοιχεί στην ένωση SnO_2, λόγω της ύπαρξης του SnO_2 στο κρυσταλλικό υπόστρωμα του γυαλιού FTO.



Π3.2 Γράφημα XRD του δείγματος Π3 (επιστρωμένο υμένιο τιτανίας) πριν τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης.



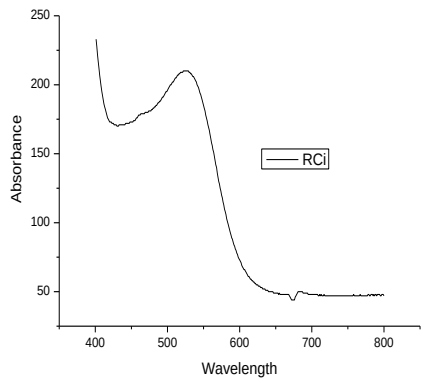
Π3.3 Γράφημα XRD του δείγματος Π13 (επιστρωμένο υμένιο τιτανίας με νανοσωλήνες τιτανίας) πριν τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης.



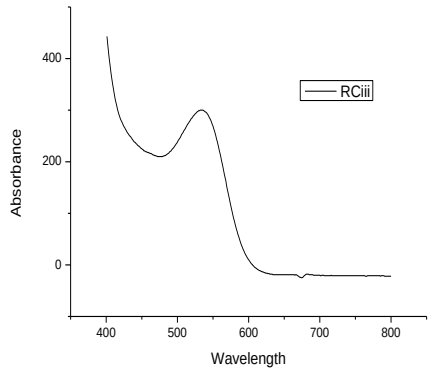
Π3.4 Γράφημα XRD του δείγματος Π14 (επιστρωμένο υμένιο τιτανίας με νανοσωλήνες τιτανίας) μετά τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης.

Από τα παραπάνω γραφήματα μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η μήτρα τιτανίας έχει αποκρυσταλλωθεί πλήρως σε κρυσταλλική φάση ανατάσης, καθώς η κορυφή που αντιστοιχεί σε αυτήν στις 25,4^{o} είναι πολύ οξεία.

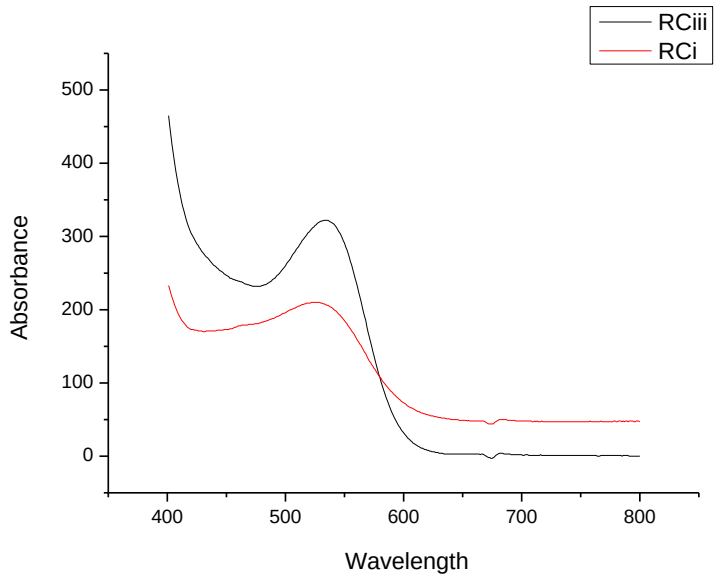
3.1.4 UV/Vis



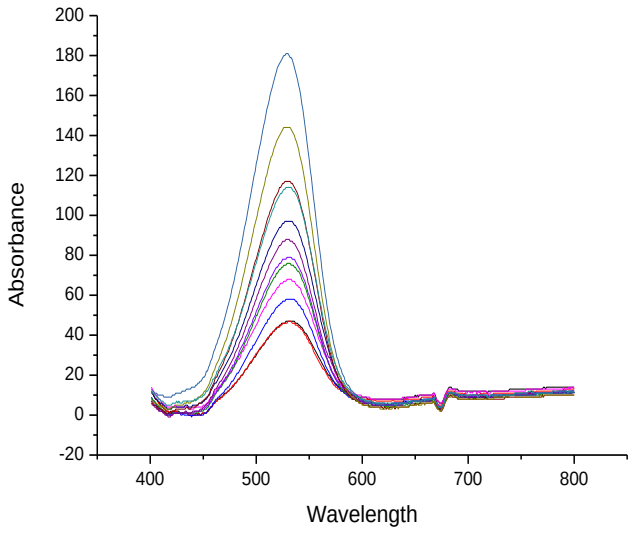
Π4.1 Γράφημα UV/Vis για τον φωτοευαισθητοποιητή RCi (κόκκινο λάχανο).



Π4.2 Γράφημα UV/Vis για τον φωτοευαισθητοποιητή RCiii (κόκκινο λάχανο) ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τα περισσότερα Φ/Β κελιά που παρασκευάστηκαν.



Π4.3 Συγκριτικό γράφημα UV/Vis για τους φωτοευαισθητοποιητές RCi και RCiii (κόκκινο λάχανο).



Π4.3 Συγκριτικό γράφημα UV/Vis για τους φωτοευαισθητοποιητές RCiii (κόκκινο λάχανο) σε διαφορετικές τιμές pH όπως φαίνεται δίπλα.

λ_{MAX}	Abs	pH
528-536	47	4,46
529-535	47	4,25
531-533	47	4,13
529-536	58	3,99
529-533	68	3,88
529-532	76	3,6
527-534	97	3,46
529-533	79	3,18
528-531	88	3
527-532	117	2,76
526-532	144	2,55
528-530	181	2,26
527-528	1418	1,99
527-528	1766	1,6
527-527	1740	1,4

Π4.5 Πίνακας με τις απορροφήσεις και λ_{max} ανάλογα με τις τιμές pH για τον φωτοευαισθητοποιητή RCiii.

Λόγω του μεγάλου ενεργειακού του χάσματος, το TiO_2 παρουσιάζει μέγιστο απορρόφησης στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Για το λόγο αυτό, το υμένιο ευαισθητοποιείται με κατάλληλη χρωστική με σκοπό τη διεύρυνση του φάσματος απορρόφησής του προς την ορατή περιοχή. Η μειωμένη απόδοση των φυσικών χρωστικών σε σχέση με τα εμπορικά σύμπλοκα του ρουθηνίου οφείλεται μεταξύ άλλων και στο σημαντικά μικρότερο λ_{max}. Παρά ταύτα, υπάρχει σημαντική μετατόπιση του μέγιστου κύματος απορρόφησης της τιτανίας με χρήση ακόμα και φυσικών χρωστικών.

3.2 Μετρήσεις φωτοηλεκτρικών χαρακτηριστικών συναρμολογημένου DSSC – Μετρήσεις I/V

Πείραμα Π1

Στον Πίνακα Π1 παρατίθενται συνοπτικά οι συστάσεις των κολλοειδών τιτανίας που χρησιμοποιήθηκαν για εναπόθεση και παρασκευή ηλεκτροδίων εργασίας.

Πίνακας Π1: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π1	**Αντιδραστήριο**	**Π1**	**Π1.1**	**Π1.2**	**Π1.3**
Πηγή Τιτανίας	TiO2 P25	0.9g	0.4g	0,4g+50mg Π13	2g
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl Cel	60mg	30mg	30mg	160 mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	100μL	50μL	50μL	400 μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	4mL	6mL	6mL	16 mL
Surfactant	Triton X-100	50μL	50μL	50μL	200μL

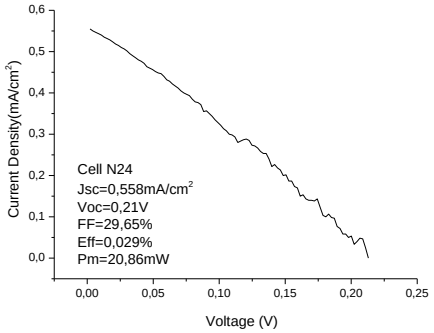
Πίνακας Π1.Φ1: Αποτελέσματα καταγραφής φωτοηλεκτρικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων του Πειράματος Π1.

		P_{MAX} (mW)	**FF (%)**	**η (%)**	**V_{OC} (V)**	**J_{SC} (mA/cm^2)**
N30	**DB**	0,379738	45,43	0,01085	0,632	2,65
N56	**SPCX4**	0,031408	61,5	0,044869	0,491	0,346667
N44	**SPCX6**	0,096408	53,32	0,137726	0,524	1,014706
N57	**SPCX10(8)**	0,1363	50,21	0,194714	0,331	1,366667
N39	**SPCX12(10)**	0,18081	44,09	0,2583	0,467	2,582353
N35	**SPCX20**	0,014464	36,03	0,020663	0,386	0,305882

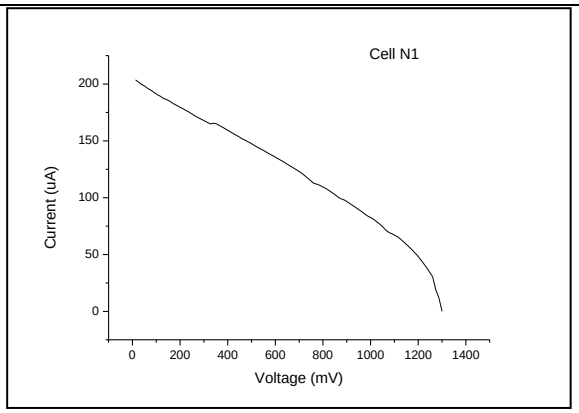
Στον Πίνακα Π1.Φ1 και Π1.Φ2 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των Φ/Β DSSC που συναρμολογήθηκαν με τα ηλεκτρόδια εργασίας και αντιηλεκτρόδια πλατίνας, φωτοευαισθητοποιητή RCiii και εμπορικό ηλεκτρολύτη. Οι μετρήσεις I-V διενεργήθηκαν με ένα sourcemeter της Keithley, μοντέλο 2400 ενώ προσομοιώθηκαν συνθήκες AM 1,5 (1000 W/m^2) με χρήση λαμπτήρα αλογόνου.

Πίνακας Π1.Φ2: Συγκεντρωτικός πίνακας για τα ηλεκτρόδια εργασίας του Π1.

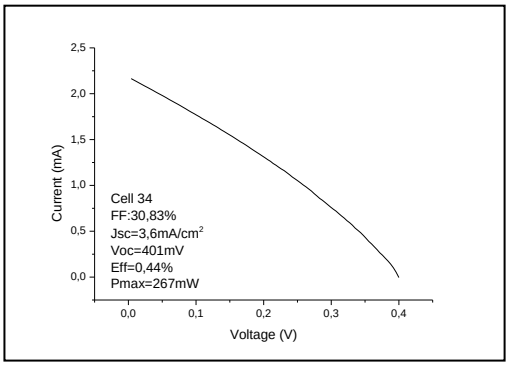
		P_{MAX} (mW)	V_{MP} (V)	I_{MP} (mA)	FF	η (%)	I_{SC} (mA)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)
N1	Spc (x8)	0,087268	0,89295	0,09773	0,32955	0,002493	0,2037	1,3	0,4074
N2	DB	0,108243	0,3165	0,342	0,47531	0,003093	0,464	0,4908	0,928
N21	DB	0,005086	0,4767	0,01067	0,431365	0,000145	0,01489	0,7919	0,02978
N23	Spc (x8)	0,034488	0,717	0,0481	0,598618	0,000985	0,0582	0,9899	0,1164
N24	Spc (x4)	0,042093	0,6577	0,064	0,511796	0,001203	0,0828	0,9933	0,1656
N30	DB	0,379738	0,704	0,5394	0,453472	0,01085	1,325	0,632	2,65
N32	Spc (x15)	0,1327	0,5091	0,26	0,444837	0,003791	0,334	0,8909	0,668
N33	Spc (x10)	0,04717	0,57525	0,082	0,491771	0,001348	0,114	0,8414	0,228
N35	Spc (x20)	0,09818	0,37425	0,262	0,330293	0,002805	0,429	0,692	0,858
N36	Spc (x10)	0,62024	0,51515	1,204	0,556157	0,017721	1,503	0,742	3,006
N38	Spc (X6)	0,07009	0,354	0,198	0,321859	0,002003	0,55	0,39595	1,1
N39	Spc (x12)	0,00433	0,3606	0,012	0,02646	0,000124	0,17	0,962	0,34
N34	Spc (x8)	0,26703	0,23	1,161	0,308349	0,44505	2,165	0,4	4,33

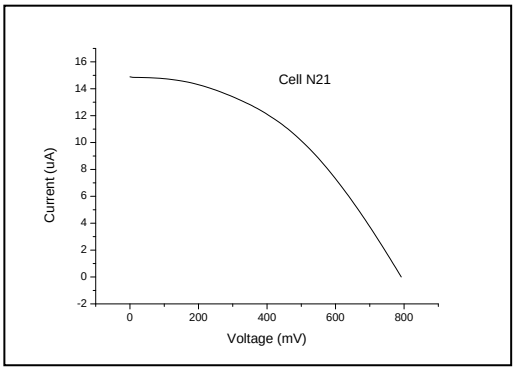


Π1.1 Γραφική παράσταση I-V του κελιού N24 του οποίου το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάστηκε με το κολλοειδές του Π1.1 με τεχνική επίστρωσης Spin Coating και 4 επαναλήψεις.

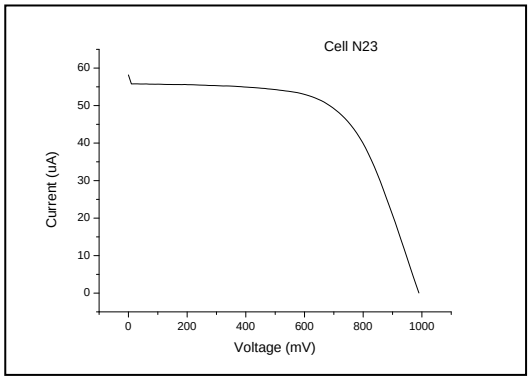


Π1.2 Γραφική παράσταση I-V του κελιού N1 του οποίου το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάστηκε με το κολλοειδές του Π1.1 με τεχνική επίστρωσης Spin Coating και 8 επαναλήψεις.





Π1.3 Γραφική παράσταση I-V του κελιού N34 του οποίου το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάστηκε με το κολλοειδές του Π1.1 με τεχνική επίστρωσης Spin Coating και 8 επαναλήψεις.	**Π1.4** Γραφική παράσταση I-V του κελιού N21 του οποίου το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάστηκε με το κολλοειδές του Π1.1 με τεχνική επίστρωσης Doctor Blading.



Π1.5 Γραφική παράσταση I-V του κελιού N23 του οποίου το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάστηκε με το κολλοειδές του Π1.1 με τεχνική επίστρωσης Spin Coating και 8 επαναλήψεις.

Πείραμα Π2

Στον πίνακα Π2 παρατίθενται συνοπτικά οι συστάσεις των κολλοειδών τιτανίας που χρησιμοποιήθηκαν για εναπόθεση και παρασκευή ηλεκτροδίων εργασίας.

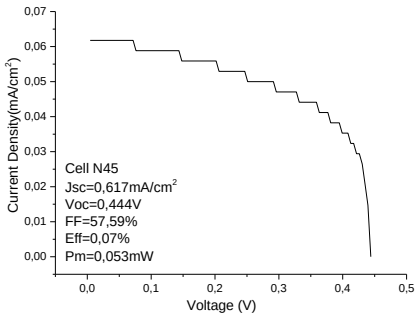
Στον Πίνακα Π2.Φ παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των Φ/Β DSSC που συναρμολογήθηκαν με τα ηλεκτρόδια εργασίας και αντιηλεκτρόδια πλατίνας, φωτοευαισθητοποιητή RCiii και εμπορικό ηλεκτρολύτη. Οι μετρήσεις I-V διενεργήθηκαν με ένα sourcemeter της Keithley, μοντέλο 2400 ενώ προσομοιώθηκαν συνθήκες AM 1,5 (1000 W/m^2) με χρήση λαμπτήρα αλογόνου.

Πίνακας Π2: Συνοπτική παρουσίαση πειραματικής διαδικασίας.

Π2	**Τεχνική/Αντιδραστήριο**	**Λεπτομέρειες/Ποσότητες**
Πηγή Τιτανίας	TiO_2 P25	0.9g
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl Cel	60mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	100μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	4mL
Surfactant	Triton X-100	0.5mL

Πίνακας Π2.Φ: Συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά κελιών που προέκυψαν από επίστρωση δείγματος Π2. Το (α) παρασκευάστηκε με 8 επαναλήψεις στη διαδικασία του Spin Coating ενώ το (β) με 10.

	P_{MAX} (mW)	**V_{MP} (V)**	**I_{MP} (mA)**	**FF**	**η (%)**	**I_{SC} (mA)**	**V_{OC} (V)**	**J_{SC} (mA/cm^2)**
2α	0,086	0,15	**0,575933**	**0,076714**	0,21	0,444	0,34	**0,617647**
2β	0,064	0,12	**0,54133**	**0,060343**	0,17	0,459	0,34	**0,5**



Π2.2 Γραφική παράσταση I-V του κελιού N45 του οποίου το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάστηκε με το κολλοειδές του Π2 με τεχνική επίστρωσης Spin Coating και 8 επαναλήψεις.

Πείραμα Π3

Στον πίνακα Π3 παρατίθενται συνοπτικά οι συστάσεις των κολλοειδών τιτανίας που χρησιμοποιήθηκαν για εναπόθεση και παρασκευή ηλεκτροδίων εργασίας.

Πίνακας Π3: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

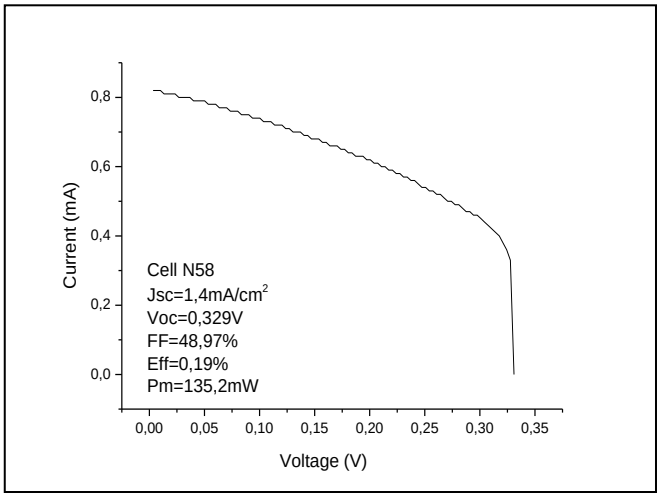
Π3	**Αντιδραστήριο**	**Π3**
Πηγή Τιτανίας	TiO_2 P25	1g
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl Cel	200mg

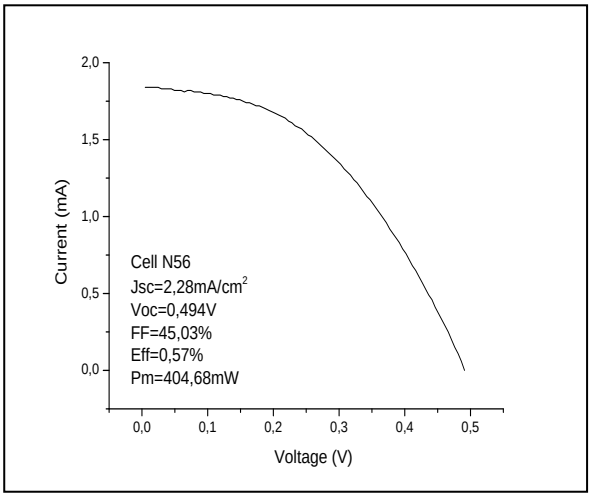
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	20μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	8mL
Surfactant	Triton X-100	0.6mL

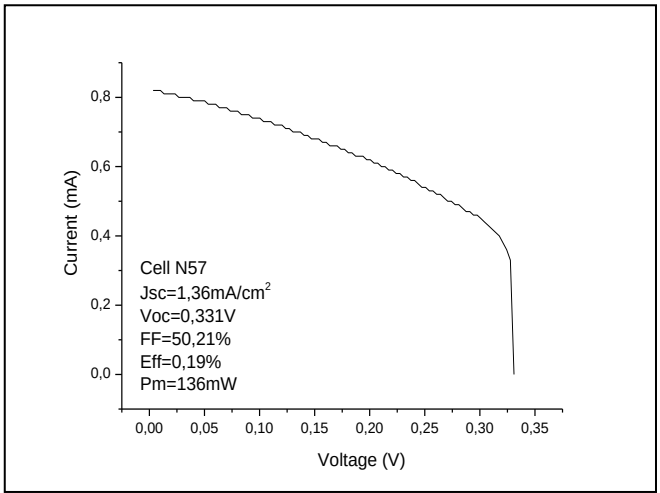
Στον Πίνακα Π3.Φ παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των Φ/Β DSSC που συναρμολογήθηκαν με τα ηλεκτρόδια εργασίας και αντιηλεκτρόδια πλατίνας, φωτοευαισθητοποιητή RCiii και εμπορικό ηλεκτρολύτη. Οι μετρήσεις I-V διενεργήθηκαν με ένα sourcemeter της Keithley, μοντέλο 2400 ενώ προσομοιώθηκαν συνθήκες AM 1,5 (1000 W/m^2) με χρήση λαμπτήρα αλογόνου.

Πίνακας Π3.Φ: Συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά κελιών που προέκυψαν από επίστρωση δείγματος Π3. Το (α) παρασκευάστηκε με 4, το (β) με 10 επαναλήψεις στη διαδικασία του Spin Coating ενώ το (γ) με 8.

	P_{MAX} (mW)	V_{MP} (V)	I_{MP} (mA)	FF	η (%)	I_{SC} (mA)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)
3α	0,40468	0,302	1,34	0,45038	0,578114	1,83	0,491	3,05
3β	0,1363	0,29	0,47	0,502174	0,194714	0,82	0,331	1,366667
3γ	0,1352	0,26	0,52	0,489217	0,193143	0,84	0,329	1,4







Π3.2 Γραφική παράσταση I-V των κελιών N26-8 των οποίων τα ηλεκτρόδια εργασίας παρασκευάστηκαν με το κολλοειδές του Π3 με τεχνική επίστρωσης Spin Coating και 4,10 και 8 επαναλήψεις αντίστοιχα.

Πείραμα Π5

Στον πίνακα Π5 παρατίθενται συνοπτικά οι συστάσεις των κολλοειδών τιτανίας που χρησιμοποιήθηκαν για εναπόθεση και παρασκευή ηλεκτροδίων εργασίας.

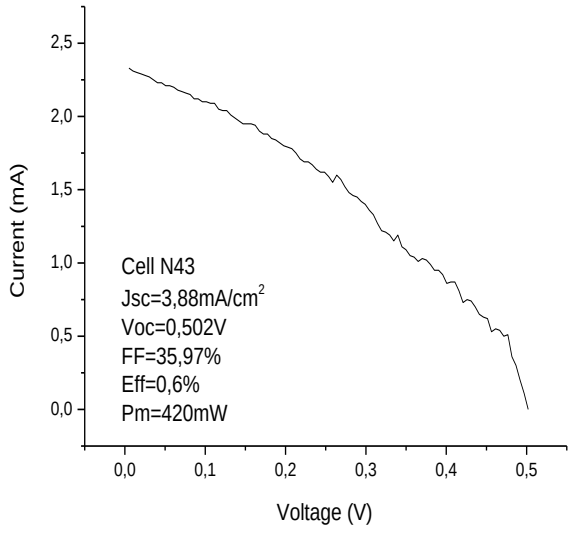
Πίνακας Π5: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π5	**Αντιδραστήριο**	**Π5**
Πηγή Τιτανίας	TiO_2 P25 (Π4)	0.81g
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl Cel	200mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	200μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	8mL
Surfactant	Triton X-100	0,8mL

Στον Πίνακα Π5.Φ παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των Φ/Β DSSC που συναρμολογήθηκαν με τα ηλεκτρόδια εργασίας και αντιηλεκτρόδια πλατίνας, φωτοευαισθητοποιητή RCiii και εμπορικό ηλεκτρολύτη. Οι μετρήσεις I-V διενεργήθηκαν με ένα sourcemeter της Keithley, μοντέλο 2400 ενώ προσομοιώθηκαν συνθήκες AM 1,5 (1000 W/m^2) με χρήση λαμπτήρα αλογόνου.

Πίνακας Π5.Φ: Φωτοχημικά μεγέθη του κελιού N43 που προέκυψε από ηλεκτρόδια Π5.

Χρωστική RCIII	**Δείγμα × Spin Coatings**	**P_{MAX} (mW)**	**V_{MP} (V)**	**I_{MP} (mA)**	**FF**	**η (%)**	**I_{SC} (mA)**	**V_{OC} (V)**	**J_{SC} (mA/cm^2)**
N43	Π5X8	0,420	0,268	1,57	0,3597	0,601	2,33	0,502	3,883



Π5.2 Γραφική παράσταση I-V του κελιού N43 του οποίου το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάστηκε με το κολλοειδές του Π5 με τεχνική επίστρωσης Spin Coating και 8 επαναλήψεις. Το δείγμα φωτοευαισθητοποιήθηκε σε χρωστική από κόκκινο λάχανο.

Πείραμα Π8

Στον πίνακα Π8 παρατίθενται συνοπτικά οι συστάσεις των κολλοειδών τιτανίας που χρησιμοποιήθηκαν για εναπόθεση και παρασκευή ηλεκτροδίων εργασίας.

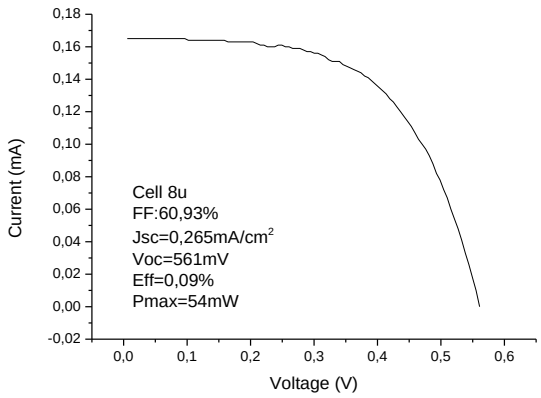
Πίνακας Π8: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π8	**Αντιδραστήριο**	**Π8**
Πηγή Τιτανίας	TiO_2 P25 PA08	233.7mg 366.3mg
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl Cel	50mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	200μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	10mL
Surfactant	Triton X-100	0.25mL

Στον Πίνακα Π8.Φ παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των Φ/Β DSSC που συναρμολογήθηκαν με τα ηλεκτρόδια εργασίας και αντιηλεκτρόδια πλατίνας, φωτοευαισθητοποιητή RCiii και εμπορικό ηλεκτρολύτη. Οι μετρήσεις I-V διενεργήθηκαν με ένα sourcemeter της Keithley, μοντέλο 2400 ενώ προσομοιώθηκαν συνθήκες AM 1,5 (1000 W/m^2) με χρήση λαμπτήρα αλογόνου.

Πίνακα Π8.Φ: Συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά κελιών που προέκυψαν από επίστρωση δείγματος 8. Το (α) φωτοευαισθητοποιήθηκε σε χρωστική από myrtus communis ενώ το (β) από aronia melanocarpa. Τα υμένια επιστρώθηκαν με Spin Coating 8 επαναλήψεων για το καθένα.

	P_{MAX} (mW)	V_{MP} (V)	I_{MP} (mA)	FF	η (%)	I_{SC} (mA)	V_{OC} (V)	Επιφάνεια κελιού A (cm^2)	J_{SC} (mA/cm^2)
8α	0.5434	0,391	0,139	0,6093	0,0905	0,159	0,561	0,6	0,265
8β	0.2747	0,129	0,213	0,4247	0,0457	0,314	0,206	0,6	0,5233



Π8.2 Γραφική παράσταση I-V του κελιού 8α του οποίου το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάστηκε με το κολλοειδές του Π8 με τεχνική επίστρωσης Spin Coating και 8 επαναλήψεις. Το δείγμα φωτοευαισθητοποιήθηκε σε χρωστική από μύρτιλλο.

Πείραμα Π9

Στον Πίνακα Π9 παρατίθενται συνοπτικά οι συστάσεις των κολλοειδών τιτανίας που χρησιμοποιήθηκαν για εναπόθεση και παρασκευή ηλεκτροδίων εργασίας.

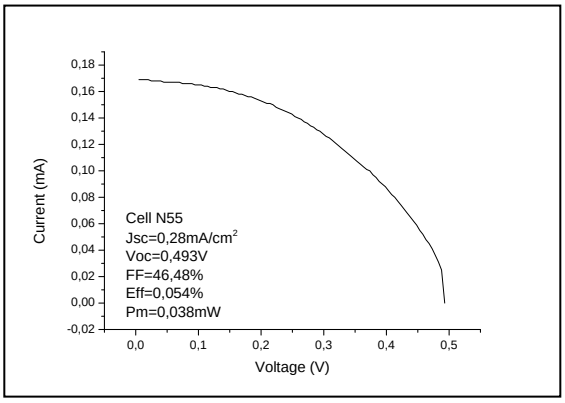
Πίνακας Π9: Αναλογίες αντιδραστηρίων για υδροθερμική σύνθεση.

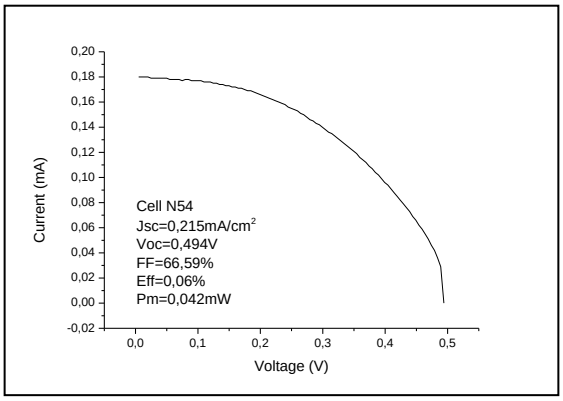
Π9	**Αντιδραστήριο**	**Π9**
Πηγή Τιτανίας	TiO_2 P25	0.7g
	ZrO_2	0.1g
	NaOH	4.013g
	H_2O	10mL

Στον Πίνακα Π9.Φ παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των Φ/Β DSSC που συναρμολογήθηκαν με τα ηλεκτρόδια εργασίας και αντιηλεκτρόδια πλατίνας, φωτοευαισθητοποιητή RCiii και εμπορικό ηλεκτρολύτη. Οι μετρήσεις I-V διενεργήθηκαν με ένα sourcemeter της Keithley, μοντέλο 2400 ενώ προσομοιώθηκαν συνθήκες AM 1,5 (1000 W/m^2) με χρήση λαμπτήρα αλογόνου.

Πίνακας Π9.Φ: Συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά κελιών που προέκυψαν από επίστρωση δείγματος Π9. Τα N5 και N54 είχαν 8 επαναλήψεις Spin Coating ενώ το 55 είχε 16.

Π9	P_{MAX} (mW)	V_{MP} (V)	I_{MP} (mA)	FF	η (%)	I_{SC} (mA)	V_{OC} (V)	Επιφάνεια κελιού A (cm^2)	J_{SC} (mA/cm^2)
N5	0,060	0,153	0,396	0,690	0,086	0,307	0,286	0,6	0,51166
N54	0,042	0,329	0,129	0,665	0,060	0,129	0,494	0,6	0,215
N55	0,038	0,313	0,123	0,464	0,054	0,168	0,493	0,6	0,28





Π9.2 Γραφική παράσταση I-V των κελιών N54 και N55 των οποίων τα ηλεκτρόδια εργασίας παρασκευάστηκαν με το κολλοειδές του Π9 με τεχνική επίστρωσης Spin Coating και 16 και 8 επαναλήψεις αντίστοιχα.

Πείραμα Π11

Στον Πίνακα Π11 παρατίθενται συνοπτικά οι συστάσεις των κολλοειδών τιτανίας που χρησιμοποιήθηκαν για εναπόθεση και παρασκευή ηλεκτροδίων εργασίας.

Πίνακας Π11: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

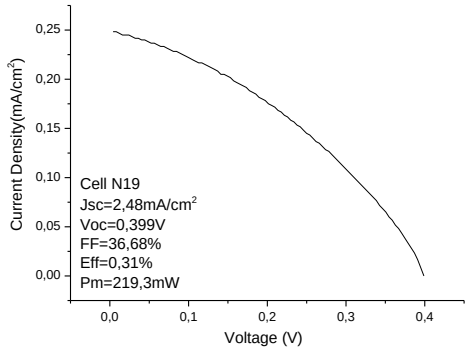
Π11	**Αντιδραστήριο**	**Π11**
Πηγή Τιτανίας	TiPO ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$)	25mL
Διαλύτης	Ethanol (Dry N 2 atm)	50mL
Παράγοντας Οξίνισης	HNO_3 70%	1.06mL
H_2O	Στάγδην	500mL 0^oC

Στον Πίνακα Π11.Φ παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των Φ/Β DSSC που συναρμολογήθηκαν με τα ηλεκτρόδια εργασίας και αντιηλεκτρόδια πλατίνας, φωτοευαισθητοποιητή RCiii και εμπορικό ηλεκτρολύτη. Οι μετρήσεις I-V διενεργήθηκαν με ένα sourcemeter της Keithley,

μοντέλο 2400 ενώ προσομοιώθηκαν συνθήκες AM 1,5 (1000 W/m^2) με χρήση λαμπτήρα αλογόνου.

Πίνακα Π11.Φ: Συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά κελιών που προέκυψαν από επίστρωση δείγματος Π11.

	P_{MAX} (mW)	FF (%)	η (%)	J_{SC} (mA/cm^2)
N19	0,219	36,66	0,31	2,48



Π11.2 Γραφική παράσταση I-V του κελιού N19 του οποίου το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάστηκε με το κολλοειδές του Π11 με τεχνική επίστρωσης Spin Coating και 8 επαναλήψεις. Το δείγμα φωτοευαισθητοποιήθηκε σε χρωστική από κόκκινο λάχανο.

Πείραμα Π13

Στον πίνακα Π13 παρατίθενται συνοπτικά οι συστάσεις των κολλοειδών τιτανίας που χρησιμοποιήθηκαν για εναπόθεση και παρασκευή ηλεκτροδίων εργασίας.

Πίνακας Π13: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

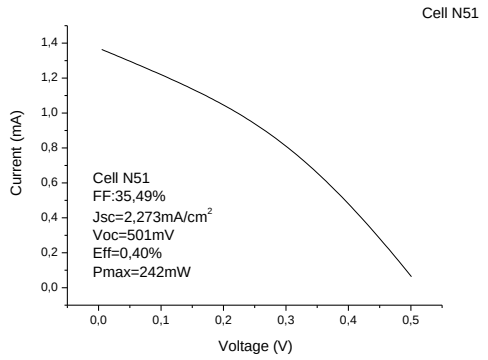
Π13	**Αντιδραστήριο**	**Π13**
Πηγή Τιτανίας	P25 TiNT51	200mg 400mg
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl cel	50mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	200μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	10mL
Surfactant	Triton X-100	0.25 mL

Στον Πίνακα Π13.Φ παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των Φ/Β DSSC που συναρμολογήθηκαν με τα ηλεκτρόδια εργασίας και αντιηλεκτρόδια πλατίνας, φωτοευαισθητοποιητή RCiii και εμπορικό ηλεκτρολύτη. Οι μετρήσεις I-V διενεργήθηκαν με ένα sourcemeter της Keithley,

μοντέλο 2400 ενώ προσομοιώθηκαν συνθήκες AM 1,5 (1000 W/m^2) με χρήση λαμπτήρα αλογόνου.

Πίνακα Π13.Φ: Συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά κελιών που προέκυψαν από επίστρωση δείγματος Π13.

M010	**P_{MAX} (mW)**	**V_{MP} (V)**	**I_{MP} (mA)**	**FF**	**η (%)**	**I_{SC} (mA)**	**V_{OC} (V)**	**Επιφάνεια κελιού A (cm^2)**	**J_{SC} (mA/cm^2)**
N51	0,2425	0,298	0,814	0,354967	0,404287	1,364	0,501	0,6	2,273333



Π13.2 Γραφική παράσταση I-V του κελιού N51 του οποίου το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάστηκε με το κολλοειδές του Π13 με τεχνική επίστρωσης Spin Coating και 8 επαναλήψεις. Το δείγμα φωτοευαισθητοποιήθηκε σε χρωστική από κόκκινο λάχανο.

Πείραμα Π14

Στον Πίνακα Π14 παρατίθενται συνοπτικά οι συστάσεις των κολλοειδών τιτανίας που χρησιμοποιήθηκαν για εναπόθεση και παρασκευή ηλεκτροδίων εργασίας.

Πίνακας Π14: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

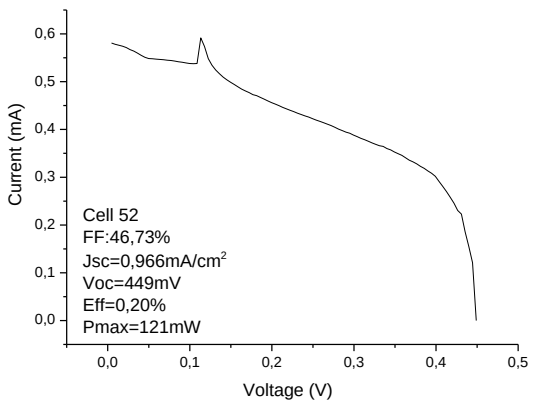
Π14	**Αντιδραστήριο**	**Π14**
Πηγή Τιτανίας	P25 TiNT52	166.7mg 433.3mg
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl cel	50mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	200μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	10mL
Surfactant	Triton X-100	0.25 mL

Στον Πίνακα Π14.Φ παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των Φ/Β DSSC που συναρμολογήθηκαν με τα ηλεκτρόδια εργασίας και αντιηλεκτρόδια πλατίνας, φωτοευαισθητοποιητή RCiii και εμπορικό ηλεκτρολύτη. Οι μετρήσεις I-V διενεργήθηκαν με ένα sourcemeter της Keithley,

μοντέλο 2400 ενώ προσομοιώθηκαν συνθήκες AM 1,5 (1000 W/m^2) με χρήση λαμπτήρα αλογόνου.

Πίνακα Π14.Φ: Συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά κελιών που προέκυψαν από επίστρωση δείγματος Π14.

	P_{MAX} (mW)	FF (%)	η (%)	J_{SC} (mA/cm^2)
N52	0,121	46,73	0,2	0,966



Π14.2 Γραφική παράσταση I-V του κελιού N52 του οποίου το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάστηκε με το κολλοειδές του Π14 με τεχνική επίστρωσης Spin Coating και 8 επαναλήψεις. Το δείγμα φωτοευαισθητοποιήθηκε σε χρωστική από κόκκινο λάχανο.

Πείραμα Π15

Στον Πίνακα Π15 παρατίθενται συνοπτικά οι συστάσεις των κολλοειδών τιτανίας που χρησιμοποιήθηκαν για εναπόθεση και παρασκευή ηλεκτροδίων εργασίας.

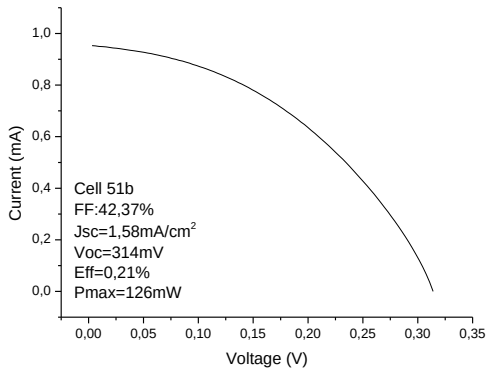
Πίνακας Π15: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π15	**Αντιδραστήριο**	**Π15**
Πηγή Τιτανίας	P25 TiNT52	250mg 350mg
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl cel	50mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	250μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	10mL
Surfactant	Triton X-100	0.25 mL

Στον Πίνακα Π15.Φ παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των Φ/Β DSSC που συναρμολογήθηκαν με τα ηλεκτρόδια εργασίας και αντιηλεκτρόδια πλατίνας, φωτοευαισθητοποιητή RCiii και εμπορικό ηλεκτρολύτη. Οι μετρήσεις I-V διενεργήθηκαν με ένα sourcemeter της Keithley, μοντέλο 2400 ενώ προσομοιώθηκαν συνθήκες AM 1,5 (1000 W/m^2) με χρήση λαμπτήρα αλογόνου.

Πίνακα Π15.Φ: Συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά κελιών που προέκυψαν από επίστρωση δείγματος Π15.

	P_{MAX} (mW)	**FF (%)**	**H (%)**	**J_{SC} (mA/cm^2)**
51b	0,126	42,37	0,21	1,58



Π15.2 Γραφική παράσταση I-V του κελιού 51b του οποίου το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάστηκε με το κολλοειδές του Π15 με τεχνική επίστρωσης Spin Coating και 8 επαναλήψεις. Το δείγμα φωτοευαισθητοποιήθηκε σε χρωστική από κόκκινο λάχανο.

Πείραμα Π16

Στον πίνακα Π16 παρατίθενται συνοπτικά οι συστάσεις των κολλοειδών τιτανίας που χρησιμοποιήθηκαν για εναπόθεση και παρασκευή ηλεκτροδίων εργασίας.

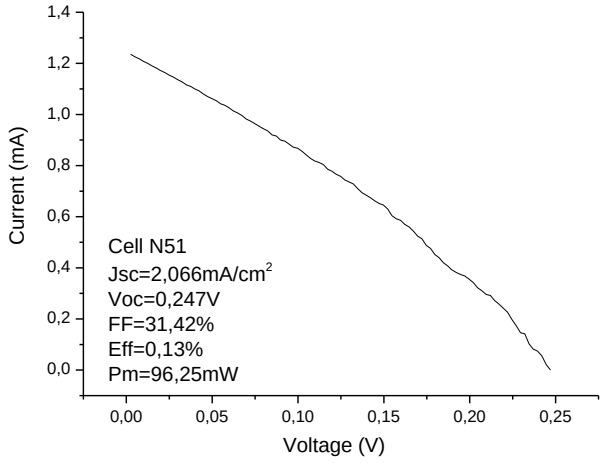
Πίνακας Π16: Αναλογίες αντιδραστηρίων για λεπτό υμένιο τιτανίας.

Π16	**Αντιδραστήριο**	**Π16**
Πηγή Τιτανίας	TiNT51 P25	12mg 240mg
Ρεοντολογικός παράγοντας	Ethyl cel	51mg
Binder	Polyethylene Glycol 8000MW	250μL
Διαλύτης	2Ethyl-1-Hexanol	3.5mL
Surfactant	Triton X-100	0.2mL

Στον Πίνακα Π16.Φ παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των Φ/Β DSSC που συναρμολογήθηκαν με τα ηλεκτρόδια εργασίας και αντιηλεκτρόδια πλατίνας, φωτοευαισθητοποιητή RCiii και εμπορικό ηλεκτρολύτη. Οι μετρήσεις I-V διενεργήθηκαν με ένα sourcemeter της Keithley, μοντέλο 2400 ενώ προσομοιώθηκαν συνθήκες AM 1,5 (1000 W/m^2) με χρήση λαμπτήρα.

Πίνακας Π16.Φ: Συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά κελιών που προέκυψαν από επίστρωση δείγματος Π16.

	P_{MAX} (mW)	FF (%)	η (%)	J_{SC} (mA/cm^2)
N51	0,9625	31,42	0,13	2,066



Π16.2 Γραφική παράσταση I-V του κελιού N51 του οποίου το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάστηκε με το κολλοειδές του Π16 με τεχνική επίστρωσης Spin Coating και 8 επαναλήψεις. Το δείγμα φωτοευαισθητοποιήθηκε σε χρωστική από κόκκινο λάχανο.

Ακολουθεί ο Πίνακας 4 με συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τα μέγιστα των χαρακτηριστικών μεγεθών των συναρμολογημένων κελιών DSSCs. Από τον Πίνακα 4 με δεδομένα τα μέγιστα της ισχύος, P_{MAX} και της απόδοσης μετατροπής ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, η, συμπεραίνουμε ότι το κελί με τις βέλτιστες επιδόσεις ήταν το **N43 του Πειράματος Π5** όπου το κολλοειδές εναποτέθηκε με spin coatings 8 κύκλων εργασίας. Το κελί **N5 του Πειράματος Π9** με τον μεγαλύτερο συντελεστή πλήρωσης, FF είχε απόδοση μόλις 0,087% και μέγιστη ισχύ μόλις 0,0606 mW. Το κελί **N1 του Πειράματος Π1** με τη μεγαλύτερη τάση ανοικτοκυκλώσεως, VOC είχε απόδοση μόλις 0,002493%.

Πίνακας 5. Συγκεντρωτικά μέγιστα χαρακτηριστικών μεγεθών ολοκληρωμένων κελιών.

Χαρακτηριστικό μέγεθος	Μέγιστη επίδοση	Κελί DSSC
$[P_{MAX}\ (mW)]_{MAX}$	0,420	Π5 - N43
$[V_{MP}\ (V)]_{MAX}$	0,89295	Π1 – N1
$[I_{MP}\ (mA)]_{MAX}$	1,57	Π5 – N43
$[FF]_{MAX}$	0,69005	Π9 - N5
$[\eta\ (\%)]_{MAX}$	0,601	Π5 – N43
$[V_{OC}\ (V)]_{MAX}$	1,3	Π1 – N1
$[I_{SC}\ (mA)]_{MAX}$	2,33	Π5 – N43
$[J_{SC}\ (mA/cm^2)]_{MAX}$	3,883	Π5 – N43

4. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη λεπτών υμενίων τιτανίας με επίστρωση κολλοειδούς κολλοειδούς τιτανίας ανατάσης, νανοσωλήνων τιτανίας ή μίγματος τιτανίας - ζιρκονίας πάνω σε γυάλινα αγώγιμα υποστρώματα TCO για χρήση τους ως ηλεκτρόδια εργασίας σε DSSCs. Οι μέθοδοι επίστρωσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αυτές των Doctor Blading, Spin Coating και Drop Casting. Λόγω του μεγάλου ενεργειακού του χάσματος, το TiO_2 φάσης ανατάσης παρουσιάζει μέγιστο απορρόφησης στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Για τον λόγο αυτό, το υμένιο ευαισθητοποιείται με κατάλληλη χρωστική με σκοπό τη διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης του ηλεκτροδίου εργασίας προς το ορατό. Τα υμένια που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εμβαπτίστηκαν σε χρωστικές που είχαν απομονωθεί από κόκκινο λάχανο, μύρτιλλο και αρόνια και εν συνεχεία συναρμολογήθηκαν φωτοβολταϊκά κελιά DSSCs με χρήση ηλεκτρολύτη, που περιείχε το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^-, και αντιηλεκτρόδιου λευκόχρυσου.

Η μελέτη έδειξε ότι υπάρχει εμφανής διαφορά στην ομοιομορφία των υμενίων που προκύπτουν με διαφορετικές τεχνικές ανάπτυξης. Τα υμένια που επιστρώθηκαν με Spin Coating παρουσίασαν υψηλότερη ομοιομορφία σε σχέση με αυτά τα οποία επιστρώθηκαν με Doctor Blading, τόσο στην επιφάνεια του υμενίου, όσο και στη διασπορά του μεγέθους των σωματιδίων και συσσωματωμάτων. Οι επιμέρους παράμετροι όσον αφορά τα κελιά που επιστρώθηκαν με Spin Coating, όπως οι επαναλήψεις, έχουν μικρότερη επίπτωση στην ομοιομορφία. Η σύσταση όμως και ο τρόπος παρασκευής του κολλοειδούς, όπως αναμενόταν, έχει σημαντική επίπτωση στην ποιότητα του υμενίου.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των I-V, οι μέγιστες αποδόσεις κελιού επετεύχθησαν με χρήση χρωστικής που απομονώθηκε από κόκκινο λάχανο, αποδίδοντας εώς 0,601%. Η απόδοση αυτή παρουσιάστηκε με τη μέθοδο της σειράς Πειραμάτων Π5, δηλαδή με επίστρωση υμενίου από σύνθετο υλικό τιτανίας και ζιρκονίας, με χρήση επιφανειοδραστικού παράγοντα σε διεργασία υδροθερμικής σύνθεσης και με επίστρωση Spin Coating 8 κύκλων εργασίας.

Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε Drop Casting, όπως στα υμένια ισοπροποξειδίου του τιτανίου, τα υμένια έδειξαν ανομοιομορφία και κακή ποιότητα υμενίου με αποτέλεσμα χαμηλές αποδόσεις και υψηλές εσωτερικές αντιστάσεις. Αντίθετα τα υμένια ισοπροποξειδίου που δεν κατασκευάστηκαν με Drop Casting αλλά με Spin Coating, έδειξαν όχι μόνο πολύ καλά αποτελέσματα αλλά και ισχυρή πρόσφυση και περιορισμένη διάθλαση του φωτός με αποτέλεσμα να είναι σχεδόν διάφανα.

Στη σειρά Πειραμάτων Π5 έγινε επίστρωση υμενίου τιτανίας και ζιρκονίας όπως αυτό συντέθηκε κατά την υδροθερμική διεργασία. Όπως έδειξαν οι εικόνες SEM, το υμένιο ήταν εξαιρετικά ομοιογενές με σφαιρικά σωματίδια παραπλήσιων μεγεθών και απουσία πολλών ρηγμάτων και λοφίσκων. Από τη σχετικά χαμηλή όμως τάση ανοικτοκυκλώσεως και από την καμπύλη I-V μπορούμε να διακρίνουμε σημαντικές εσωτερικές αντιστάσεις, που απαιτούν

βελτιστοποιημένη διαδικασία επίστρωσης του υμενίου και πιθανώς σύνθεσης του κολλοειδούς.

Τις υψηλότερες τάσεις παρουσίασαν τα υμένια του Π1. Τα συγκεκριμένα υμένια είχαν και τον μεγαλύτερο αριθμό Πειραμάτων, με αποτέλεσμα τη βελτιστοποίηση της σύστασης του κολλοειδούς, με συνέπεια καλής ποιότητας ηλεκτρόδια.

Η μειωμένη απόδοση των φυσικών χρωστικών σε σχέση με τα εμπορικά σύμπλοκα του ρουθηνίου οφείλεται μεταξύ άλλων και στο σημαντικά μικρότερο εύρος απορρόφησης. Παρά ταύτα, υπάρχει σημαντική μετατόπιση του μέγιστου κύματος απορρόφησης του ηλεκτροδίου εργασίας με χρήση ακόμα και φυσικών χρωστικών.

Για ευαισθητοποιητές με χαμηλότερους μέγιστους συντελεστές απορρόφησης πρέπει να χρησιμοποιηθούν παχύτερα υμένια, με αποτέλεσμα την αύξηση των απωλειών φωτοδυναμικού και φωτορεύματος, λόγω επανασυνδέσεων σε ατέλειες των κρυστάλλων. Είναι φανερό ότι υπάρχει ένα κρίσιμο πάχος όπου η κυψελίδα παράγει τη μέγιστη απόδοση. Στην παρούσα εργασία το βέλτιστο πάχος υμενίου βρέθηκε στα 4,8 μm. Το πάχος πάντως θα πρέπει να είναι μικρότερο από το μήκος διάχυσης των ηλεκτρονίων, ανεξάρτητα της εντάσεως της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, για να προλαβαίνουν να συλλέγονται όλοι οι φορείς στο εξωτερικό κύκλωμα. Η χρήση της μονωτικής ταινίας για τη δημιουργία μάσκας επιτρέπει τον έμμεσο έλεγχο του πάχους του υμενίου, όμως οδηγεί στη συσσώρευση του επιστρώσιμου κολλοειδούς στην αρχή του υμενίου με αποτέλεσμα το πάχος εκεί να είναι μεγαλύτερο. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε σε δείγματα που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, τόσο μέσω Doctor Blading όσο και μέσω Spin Coating.

Μάλιστα, λόγω των ισχυρών φυγόκεντρων δυνάμεων που αναπτύσσονται κατά τη διαδικασία της επίστρωσης, οι κορυφές στα άκρα του υμενίου είναι εξαιρετικά έντονες. Οι έντονες κορυφές που παρατηρούνται στα γραφήματα οφείλονται στην παρουσία μεγάλων συσσωματωμάτων. Σε κάποια υμένια φαίνεται περιορισμένος αριθμός κορυφών, μεγάλης όμως έντασης. Άλλα παρουσιάζουν περισσότερες κορυφές, μεγαλύτερης όμως ομοιομορφίας. Η μικρή διαφορά στο μέσο ύψος μεταξύ των 10 και 20 επαναλήψεων οφείλεται στην πρόσφυση του κολλοειδούς και τον αριθμό των συσσωματωμάτων. Επιπλέον, η ψύξη του αρχικά θερμού υποστρώματος σε θερμοκρασία δωματίου, οδηγεί στην μειωμένη εξάτμιση διαλυτών και κατά συνέπεια μειωμένη εναπόθεση κολλοειδούς στο υπόστρωμα.

Σε δείγματα όπου διεξήχθη διαδικασία Drop Casting διαπιστώθηκε ύπαρξη ρωγμών και ατελειών στην επιφάνεια του υμενίου κάτι που οδηγεί στη μειωμένη προσρόφηση της χρωστικής, και του ηλεκτρολύτη. Η ανομοιογένεια και η παρουσία ρωγμών αποτελούν παγίδες ηλεκτρονίων μειώνοντας, έτσι, την τάση ανοικτοκυκλώσεως του κυκλώματος και άρα την απόδοση του κελιού.

Βιβλιογραφία

1. http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%89%CF%80%CE%B9%CE%B5%CF%82_%CE%BC%CE%BF%CF%81%CF%86%CE%AD%CF%82_%CE%B5%CE%BD%CE%AD%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1%CF%82 (Ιανουάριος 2012)
2. http://en.wikipedia.org/wiki/Renewable_energy (Ιανουάριος 2012)
3. http://green.blogs.nytimes.com/2010/02/15/gains-in-global-wind-capacity-reported/ (Ιανουάριος 2012)
4. http://www.gwec.net/uploads/media/07-02_PR_Global_Statistics_2006.pdf (Ιανουάριος 2012)
5. http://vitalsigns.worldwatch.org/vs-trend/record-growth-photovoltaic-capacity-and-momentum-builds-concentrating-solar-power (Ιανουάριος 2012)
6. http://www.pvresources.com/en/top50pv.php (Ιανουάριος 2012)
7. http://www.osti.gov/cgi-bin/rd_accomplishments/redirect.cgi?docNum=DE00014520&file=DE00014520.pdf (Ιανουάριος 2012)
8. http://www.renewableenergyworld.com/rea/home (Ιανουάριος 2012)
9. http://www.undp.org/energy/activities/wea/drafts-frame.htmL (Ιανουάριος 2012)
10. http://sefi.unep.org/fileadmin/media/sefi/docs/publications/SEFI_Investment_Report_2007.pdf (Ιανουάριος 2012)
11. http://www.cleanedge.com/reports/pdf/Trends2009.pdf (Ιανουάριος 2012)
12. http://www.socialfunds.com/news/article.cgi/2639.htmL (Ιανουάριος 2012)
13. http://www.pge.com/about/news/mediarelations/newsreleases/q3_2008/080814.shtmL (Ιανουάριος 2012)
14. http://jcwinnie.biz/wordpress/?p=1724 (Ιανουάριος 2012)
15. Cutillo M., Photoelectrochemical Cells: The Energy Source of the Future, University of Pennsylvania, Philadelphia, 2007.
16. Agrell H., Interactions in Dye-Sensitized Solar Cells, Comprehensive summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 901, 2003.
17. Grätzel M., Durrant J., Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion, 2008, Κεφ. 8, Τομ. 3, σσ. 503.
18. Σπηλιοπούλου Φ., Φωτοβολταϊκά στοιχεία οξειδίου του Ψευδαργύρου, ZnO, ευαισθητοποιημένα με οργανικές χρωστικές, Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2009.
19. Arakawa H., Hara K., Semiconductor photochemistry and photophysics, 2003, Κεφ. 4, Τομ. 10, σσ. 123.
20. Arakawa H., Hara K., Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, 2003, Κεφ. 25, σσ. 663.
21. Στεργιόπουλος Θ., Φασματοσκοπικός Χαρακτηρισμός Φωτοηλεκτροχημικών Ηλιακών Κυψελίδων, Πάτρα - Γενικό Τμήμα, 2006.
22. Gerischer H., Tributsch H., Ber. Bunsen. Phys. Chem., 1968, Τομ. 72, σσ. 437 –445.
23. Tributsch H, Gerischer H., Ber. Bunsen. Phys. Chem., 1969, Τομ. 73, σσ. 251 –260.

24. Tsubomura H., Matsumura M., Nomura Y., Amamiya T., Nature, 1976, Τομ. 261, σσ. 402.
25. Matsumura M., Matsudaira S., Tsubomura H., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev, 1980, Τομ. 19, σσ. 415.
26. O'Regan B., Grätzel M., Nature, 1991, (α) Τομ. 353, σσ. 737 – 740, (β) Τομ. 335, σσ. 737, (γ) Τομ. 414 (2001) σσ. 338–344, σσ. 353-737.
27. Nazeeruddin M.K., Kay A., Rodicio I., Humphry-Baker R., Muller E., Liska P., Vlachopoulos N., Grätzel M., J. Am. Chem. Soc., 1993, Τομ. 115, σσ. 6382 – 6390.
28. Nazeeruddin M.K., Péchy P., Grätzel M., Chem. Commun., 1997, σσ. 1705 – 1706.
29. Nazeeruddin M.K., Péchy P., Renouard T., Zakeeruddin S.M., Humphry-Baker R., Comte P., Liska P., Cevey L., Costa E., Shoklover V., Spiccia L., Deacon G.B., Bignozzi C.A., Grätzel M., J. Am. Chem. Soc., 2001, Τομ. 123, σσ. 1613 – 1624.
30. Hagfeldt A., Didriksson B., Palmqvist T., Lindström H., Södergren S., Rensmo H., Lindquist S.E., Solar Energy Materials & Solar Cells, 1994, Τομ. 31, σσ. 481 – 488.
31. Kay A., Grätzel M., Solar Energy Materials & Solar Cells,. 1996, Τομ. 44, σσ. 99 – 117.
32. Ma T., Fang X., Akiyama M., Inoue K., Noma H., Abe E., Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, Τομ. 574, σσ. 77 – 83.
33. Wang P., Klein C., Humphry-Baker R., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., Applied Physics Letters, 2005, Τομ. 86 (123508).
34. Chen Z., Tang Y., Zhang L., Luo L., Electrochimica Acta, 2006, Τομ. 51, σσ. 5870 - 5875.
35. Jovanovski V., Stathatos E., Orel B., Lianos P., Thin Solid Films, 2006, Τομ. 511-512, σσ. 634 – 637.
36. Huang Z., Liu X., Li K., Li D., Luo Y., Li H., Song W., Chen L., Meng Q., Electrochemistry Communications, 2007, Τομ. 9, σσ. 596 – 598.
37. Murakami T., Grätzel M., Inorganica Chimica Acta, 2008, Τομ. 361, σελ. 572 – 580.
38. Wu J., Li Q., Fan L., Lan Z., Li P., Lin J., Hao S., Journal of Power Sources, 2008, Τομ. 181, σσ. 172 – 176.
39. Ito S., Murakami T., Comte P., Liska P., Grätzel C., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., Thin Solid Films, 2008, Τομ. 516, σσ. 4613 – 4619.
40. Krašovec U., Berginc M., Hočevar M., Topič M., Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009, Τομ. 93, σσ. 379 – 381.
41. Sharma G.D., Balraju P., Kumar M., Roy M.S., Materials Science and Engineering B, 2009, Τομ. 162, σσ. 32 – 39.
42. http://pveducation.org/pvcdrom/introduction/introduction (Μάιος 2012)
43. Grätzel M., Dye-sensitized solar cells Review, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 4 (2003), σελ. 145–153, Science Direct.
44. Wang H, Liu Y, Xu H, Dong X, Wang Y, Yong H. Renewable Energy 2009, σσ. 34-1635.
45. Tennakone K., Kumara G.R.R., Kottegoda I.R.M., Perera V.S.P., Chem. Commun. 15 (1999).
46. Sayama K., Suguhara H., Arakawa H., Chem. Mater. 10 (1998), σσ. 3825.
47. Tennakone K., Kumara G.R.R.A., Kumarasinghe A.R., Wijayantha K.G.U., Sirimanne P.M., Semicond. Sci. Technol. 10 (1995), σσ. 1689–1693.
48. O'Regan B., Schwarz D.T., Chem. Mater. 10 (1998), σσ. 1501–1509.

49. Bach U., Lupo D., Comte P., Moser J.E., Weissörtel F., Salbeck J., Spreitzert H., Grätzel M., Nature, Τόμος 395 (1998), σσ. 544.
50. McEvoy A.J., Grätzel M., Solar Energy Mater. 32 (1994), σσ. 221.
51. Hagfeldt A., Grätzel M., Acc. Chem. Res. 33 (2000), σσ. 269–277.
52. West W., Proc. Vogel Centennial Symp., Photogr. Sci. Eng. 18 (1874), σελ. 35.
53. Moser J., Monatsh. Chem. 8 (1887), σσ. 373.
54. Namba S., Hishiki Y., J. Phys. Chem. 69 (1965), σσ. 774.
55. Gerischer H., Tributsch H., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72 (1968), σσ. 437.
56. Dare-Edwards M.P., Goodenough J.B., Hamnet A., Seddon K.R., Wright R.D., Faraday Disc., Chem. Soc. 70 (1980), σσ. 285.
57. Tsubomura H., Matsumura M., Noyamura Y., Amamyiya T., Nature, Τόμος 261 (1976), σσ. 402.
58. Duonghong D., Serpone N., Grätzel M., Helv. Chim. Acta 67 (1984), σελ. 1012.
59. DeSilvestro J., Grätzel M., Kavan L., Moser J., Augustynski J., J. Am. Chem. Soc. 107 (1985), σσ. 2988.
60. Amadelli R., Argazzi R., Bignozzi C.A., Scandola F., J. Am. Chem. Soc. 112 (1990), σσ. 7029.
61. http://data.un.org (Μάιος 2012)
62. http://www.globalcrownsolar.com/en/technology/the-pv-industry-sector (Μάιος 2012)
63. http://www.greentechmedia.com/articles/read/pv-news-annual-data-collection-results-cell-and-module-production-explode-p/ (Μάιος 2012)
64. http://www.reegle.info/statistics (Μάιος 2012)
65. http://www.energy.eu/#renewable (Μάιος 2012)
66. http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2011/03/new-record-for-german-renewable-energy-in-2010??cmpid=WNL-Wednesday-March30-2011 (Μάιος 2012)
67. http://www.solarwirtschaft.de/fileadmin/content_files/factsheet_pv_engl.pdf (Μάιος 2012)
68. http://www.nrel.gov/ (Μάιος 2012)
69. http://openpv.nrel.gov/rankings (Μάιος 2012)
70. http://www.jpea.gr.jp/08eng04.htmL (Μάιος 2012)
71. http://solar.nmsu.edu/ (Μάιος 2012)
72. http://www.fraw.org.uk/publications/e-series/e04/e04-renewable_energy.htmL (Μάιος 2012)
73. http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2010/08/strong-growth-of-renewable-energy-in-uk (Μάιος 2012)
74. http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2010/06/germany-to-raise-solar-target-for-2010-adjust-tariFFs?cmpid=WNL-Friday-June4-2010 (Μάιος 2012)
75. http://www.jacobsschool.ucsd.edu/news/news_releases/release.sfe?id=1094 (Μάιος 2012)
76. http://www.solarelectricalvehicles.com/ (Μάιος 2012)
77. http://www.builditsolar.com/Projects/WaterPumping/waterpumping.htm (Μάιος 2012)

78. http://www.10news.com/news/18743920/detail.htmL (Μάιος 2012)
79. http://www.msnbc.msn.com/id/32110044#.TsrlScNTmGY (Μάιος 2012)
80. http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/6600213.stm (Μάιος 2012)
81. http://www.oregon.gov/ODOT/HWY/OIPP/inn_solarhighway.shtmL (Μάιος 2012)
82. http://solarpowerpanels.ws/solar-power/idaho-solar-roadways (Μάιος 2012)
83. http://www.ars.usda.gov/research/publications/Publications.htm?seq_no_115=182692 (Μάιος 2012)
84. http://en.wikipedia.org/wiki/Photovoltaics#Performance (Μάιος 2012)
85. http://www.wiziq.com/tutorial/12758-Solar-Photovoltaic-Physics (Μάιος 2012)
86. http://www.chem.uw.edu.pl/studokt/wyklady/augustynski/solar_cells.pdf (Μάιος 2012)
87. http://www.sriconsulting.com/nl/Public/2009/0904/0904.htmL (Μάιος 2012)
88. http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:6ZUsnGrToAsJ:www.autotriti.gr/data/news/preview_news/91663.asp+toyota+prius+solar&cd=14&hl=en&ct=clnk&gl=gr&ie=UTF-8&source=www.google.gr (Μάιος 2012)
89. http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/ (Μάιος 2012)
90. http://www.ipv.uni-stuttgart.de/ (Μάιος 2012)
91. http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v101/i11/p114301_s1?isAuthorized=no (Μάιος 2012)
92. http://en.wikipedia.org/wiki/Thin_film_solar_cell (Μάιος 2012)
93. http://www.nsinnovations.com.au/news/solar_cell_record.htmL (Μάιος 2012)
94. http://optics.org/news/1/5/5 (Μάιος 2012)
95. http://www.emcore.com/assets/photovoltaics/ZTJ_datasheet.pdf (Μάιος 2012)
96. http://www.nrel.gov/csp/concentrating_pv.htmL (Μάιος 2012)
97. http://qualenergia.it/sites/default/files/articolo-doc/Mappa%20fotovoltaico%20a%20concentrazione%20nel%20mondo.pdf (Μάιος 2012)
98. http://www.uni-solar.com/wp-content/uploads/pdf/Energy_Production_EN.pdf (Μάιος 2012)
99. http://www.superstrate.net/pv/limit/tandem.htmL (Μάιος 2012)
100. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X06000182 (Μάιος 2012)
101. http://sunlab.site.uottawa.ca/pdf/whitepapers/HiHicMjSc-CurrStatus&FuturePotential.pdf (Μάιος 2012)
102. http://books.google.gr/books?id=u-bCMhl_JjQC&pg=PT390&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (Μάιος 2012)
103. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0094576502002874 (Μάιος 2012)
104. http://books.google.gr/books?id=u-bCMhl_JjQC&pg=PT390&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (Μάιος 2012)
105. http://en.wikipedia.org/wiki/Multijunction_photovoltaic_cell (Μάιος 2012)
106. http://www.license.umn.edu/Products/Organic-Photovoltaic-Solar-Cells-using-Graded-Heterojunction-Technology__Z09174.aspx (Μάιος 2012)

107. http://ieeexplore.ieee.org/Xplore/login.jsp?url=http%3A%2F%2Fieeexplore.ieee.org%2Fstamp%2Fstamp.jsp%3Ftp%3D%26arnumber%3D5491035&authDecision=-203 (Μάιος 2012)
108. http://en.wikipedia.org/wiki/Organic_solar_cell#Graded_Heterojunction_photovoltaic_cells (Μάιος 2012)
109. Hanan Al Buflasa, Ralph Gottschalg, Tom Betts "Modeling the ηect of varying spectra on multijunction A-SI solar cells", Desalination 209 (2007), σσ. 78–85, Science Direct.
110. http://en.wikipedia.org/wiki/Multijunction_photovoltaic_cell#Comparison_with_other_technologies (Μάιος 2012)
111. http://en.wikipedia.org/wiki/Thin_film_solar_cell (Μάιος 2012)
112. Wu J, Ku C, Chen G, Yang H. Applied Physics Letters. 2007, Τομ. 91 (093117).
113. http://en.wikipedia.org/wiki/Anatase (Μάιος 2012)
114. T. Renouard, R.-A. Fallahpour, M.K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, S.I. Gorelsky, A.B.P. Lever, M. Grätzel, Inorg. Chem. 41 (2002), σσ. 367–378.
115. K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, Chem. Commun (2001), σσ. 569.
116. K. Hara, M. Kurashigo, Y. Dan-oh, C. Kasasa, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, New J. Chem. 27 (2003), σσ. 783.
117. J. Fang, L. Su, J. Wu, Y. Shen, Z. Lu, New J. Chem. 270 (1997), σσ. 145.
118. (α) J. Oszmianski, J.C.Sapis Journal of Food Science, Τόμος 53, Τεύχος 4, σελ. 1241–1242, July 1988 (β) P. Montoro, C.I.G. Tuberoso, S. Piacente, A. Perrone, V. De Feo, P. Cabras, C. Pizza Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 41 (2006), σσ. 1614–1619.
119. R. Slimestada, K. Torskangerpollb, H. S. Natelandc,T. Johannessenc, N. H. Giske Journal of Food Composition and Analysis 18 (2005), σσ. 61–68.
120. Nelson, J. Phys. Rev. B 59 (1999), σσ. 15374–15380.
121. J. Van de Lagemaat, N.G. Park, A.J. Frank, J. Phys. Chem. B 104 (2000), σσ. 2044.
122. L. Dloczik, O. Ileperuma, I. Lauermann, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, G. Redmond, N.J. Shaw, I. Uhlendorf, J. Phys. Chem. B 101 (1997), σσ. 10281.
123. M. Adachi, et al., J. Electrochem. Soc. (2003).
124. W.U. Huynh, J.J. Dittmer, A.P. Alivisatos, Science 295 (2002), σελ. 242.
125. Sundström, et al., J. Am. Chem. Soc. 124 (2002), σσ. 489.
126. S.D. Burnside, V. Shklover, Ch. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, M. Grätzel, Chem. Mater. 10 (1998), σσ. 2419.
127. V. Shklover, Yu.E. Ovchinnikov, L.S. Braginsky, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Chem. Mater. 10 (1998), σσ. 2533.
128. A. Vittadini, A. Seloni, F.P. Rotzinger, M. Grätzel, Phys. Rev. Lett. 81 (1998), σσ. 2954.
129. P. Roy, D. Kim, K. Lee, E. Spiecker, P. Schmuki, Nanoscale 2 (2010), σσ. 45—59.
130. K. Zhu, N. Neale, A. Miedaner, A. Frank, Nano Lett 7 (2007), σσ. 69—74.
131. D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W.C. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, J. Mater. Res. 16 (2001), σσ. 3331—3334.

132. G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006), σσ. 2011—2075.
133. A. Ghicov, P. Schmuki, Chem. Commun. (2009), σσ. 2791—2808.
134. M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H.E. Prakasam, O.K. Varghese,G.K. Mor, T.A. Latempa, A. Fitzgerald, C.A. Grimes, J. Phys. Chem. B 110 (2006), σσ. 16179—16184.
135. K. Shankar, G.K. Mor, H.E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, Nanotechnology 18 (2007).
136. H.E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, J. Phys. Chem. C 111 (2007), σσ. 7235—7241.
137. C.M. Ruan, M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, J. Phys. Chem. B 109 (2005), σσ. 15754—15759.
138. M. Paulose, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, L. Peng, K.C. Popat, G.K. Mor, T.A. Desai, C.A. Grimes, J. Phys. Chem. C 111 (2007), σσ. 14992—14997.
139. T. Stergiopoulos, A. Ghicov, V. Likodimos, D.S. Tsoukleris, J. Kunze, P. Schmuki, P. Falaras, Nanotechnology 19 (2008), σσ. 235602.
140. G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, Nano Lett 6 (2006), σσ. 215—218.
141. J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, P. Schmuki, Electrochem. Commun. 7 (2005), σσ. 1133—1137.
142. M. Paulose, K. Shankar, O.K. Varghese, G.K. Mor, B. Hardin, C.A. Grimes, Nanotechnology 17 (2006), σσ. 1446—1448.
143. J.R. Jennings, A. Ghicov, L.M. Peter, P. Schmuki, A.B. Walker, JACS 130 (2008), σσ. 13364—13372.
144. A. Ghicov, S.P. Albu, R. Hahn, D. Kim, T. Stergiopoulos, J. Kunze, C.A. Schiller, P. Falaras, P. Schmuki, Chem.: Asian J. 4 (2009), σσ. 520—525.
145. T. Stergiopoulos, A. Valota, V. Likodimos, T. Speliotis, D. Niarchos, P. Skeldon, G.E. Thompson, P. Falaras, Nanotechnology 20 (2009).
146. C.A. Grimes, J. Mater. Chem. 17 (2007), σσ. 1451—1457.
147. G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, Adv. Funct. Mater. 15 (2005), σσ. 1291—1296.
148. J.H. Park, T.W. Lee, M.G. Kang, Chem. Commun. (2008), σσ. 2867—2869.
149. K. Zhu, T.B. Vinzant, N.R. Neale, A.J. Frank, Nano Lett. 7 (2007), σσ. 3739—3746.
150. D. Kim, A. Ghicov, P. Schmuki, Electrochem. Commun. 10 (2008), σσ. 1835—1838.
151. P. Roy, S.P. Albu, P. Schmuki, Electrochem. Commun. 12 (2010), σσ. 949—951.
152. D. Kim, A. Ghicov, S.P. Albu, P. Schmuki, JACS 130 (2008), σσ. 16454—16455.
153. S. Ito, T. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, Thin Solid Films 516 (2008), σσ. 4613—4619.
154. Qifeng Zhang, Guozhong Cao, Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells Review, Nano Today (2011), σσ. 6, 91—109.
155. R. Grünwald, H. Tributsch, J. Phys. Chem. B 101 (1997), σσ. 2564.

156. P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E. Moser, M.K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, Nat. Mater. 2 (2003), σσ. 402.
157. W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, Chem. Commun. (2002), σσ. 374–375.
158. P. Wang, S.M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, Chem. Commun. (2002), σσ. 2972–2973.
159. P. Wang, S.M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003), σσ. 1166–1167.
160. A. Hinsch, J.M. Kroon, M. Späth, J.A.M. Roosmalen, N.J. Bakker, P. Sommeling, N. van der Burg, P. Kinderman, R. Kern, J. Ferber, C. Schill, M. Schubert, A. Meyer, T. Meyer, I. Uhlendorf, J. Holzbock, R. Niepmann, in: Proceedings of the 16th European PV Solar Energy Conference, Glasgow, May 2000, σσ. 32.
161. J. Krüger, R. Plass, M. Grätzel, Appl. Phys. Lett. 81 (2) (2002), σσ. 367–369.
162. Q.B. Meng, K. Takahashi, X.T. Zhang, I. Sutanto, T.N. Rao, O. Sato, A. Fujishima, H. Watanabe, T. Nakamori, Uragami Langmuir 19 (2003), σσ. 3572–3574.
163. http://zone.ni.com/devzone/cda/tut/p/id/7230 (Μάιος 2012)
164. Αθανασοπούλου Δ. Μαρία, Ηλεκτρολυτική Εναπόθεση Σεληνιούχου Καδμίου με Χρήση στη Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Νοέμβριος 2006, σσ. 113-124.
165. Sanith HJ, Schmidt-Mende L., Adv Mater 2007, σσ. 19-3187.
166. Kashyout AB, Soliman M, El Gamal M, Fathy M., Mater Chem Phys 2005, σσ. 90-230.
167. Feltrin A, Freundlich A., Renewable Energy 2008, σσ. 33-180.
168. Van de Krol R, Goossens A, Schoonman J. J., Electrochem Soc 1977, σσ. 144-1723.
169. Thelakkat M, Schmitz C, Schmidt HW., Adv Mater 2002, σσ. 14-577.
170. Yates HM, Nolan MG, Sheel DW, Pemble ME. J., Photochem Photobiol 2006, σσ. 179-213.
171. Hardee KL, Bard AJ. J., Electrochem Soc 1977, σσ. 124-215.
172. Möller F, Tolle HJ, Memming R. J., Electrochem Soc 1974, σσ. 121-1160.
173. Kavan L, Grätzel M., Electrochim Acta 1995, σσ. 40-643.
174. Okuya M, Nakade K, Kaneko S., Sol Energ Mater Sol Cell 2002, σσ. 70-425.
175. Mor GK, Varghese OK, Paulose M, Ong KG, Grimes CA., Thin Solid Films 2006, σσ. 496-42.
176. Kontos AL, Kontos AG, Tsoukleris DC, Bernard MC, Spyrellis N, Falaras P.J., Mater Process Technol 2008, σσ. 196-243.
177. Khalil KMS, Zaki MI., Powder Technol 1997, σσ. 92-233.
178. Gun'ko VM, Villiéras F, Leboda R, Marciniak M, Charmas B, Skubiszewska-Zieba J. J., Colloid Interface Sci 2000, σσ. 230-320.
179. Kalyanasundaram K, Grätzel M., Coord Chem Rev 1998, σσ. 177-347.
180. A.B. Kashyout, M. Soliman, M. Fathy, Hect of preparation parameters on the properties of TiO2 nanoparticles for dye sensitized solar cells, Renewable Energy 35 (2010), σσ. 2914-2920.
181. H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, Synth. Met., 103 (1999), σσ. 2555–2558.

182. A.M. Rao, J. Chen, E. Richter, U. Schlecht, P.C. Eklund, R.C. Haddon, U.D. Venkateswaran, Y.-K. Kwon and D. Tomanek, Phys. Rev. Lett., 86 (2001), σσ. 3895-3898.
183. Y. Lian, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Akasaka, S. Kazaoui, N. Minami, N. Choi and H. Tokumoto, J. Phys. Chem. B, 107 (2003), σσ. 12082–12087.
184. Tetsuo Soga, Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion (2006), σσ. 218.
185. http://gate.iesl.forth.gr/~kafesaki/Modern-Physics/lectures/modern_physics8.htmL (Ιανουάριος 2013)
186. Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5 (Ιανουάριος 2013)
187. Reference Solar Spectral Irradiance: ASTM G-173 (Ιανουάριος 2013)
188. http://en.wikipedia.org/wiki/Watt-peak (Ιανουάριος 2013)
189. http://www.evworld.com/news.cfm?newsid=20269 (Ιανουάριος 2013)
190. http://en.wikipedia.org/wiki/Photovoltaics#Economics (Ιανουάριος 2013)
191. http://en.wikipedia.org/wiki/Photovoltaics#Solar_cells (Ιανουάριος 2013)
192. http://blogs.reuters.com/environment/tag/california-valley-solar-ranch/ (Ιανουάριος 2013)
193. http://en.wikipedia.org/wiki/Nanorod (Φεβρουάριος 2013)
194. http://en.wikipedia.org/wiki/Transparent_conducting_film (Φεβρουάριος 2013)
195. Αλούπης Γεώργιος, Κατασκευή ηλεκτροδίων με ανάπτυξη υμενίων νανοσωλήνων άνθρακα σε αγώγιμο υπόστρωμα για χρήση σε φωτοβολταϊκά κελιά, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ιούλιος 2012.
196. Goetzbergera A., Heblinga C., Schockb H., Photovoltaic materials, history, status and outlook, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Oltmannsstr. 5, D-79100 Freiburg, Ger, Materials Science and Engineering R 40 (2003) 1–46.
197. http://www.econews.gr/2013/01/07/eukampta-fotovoltaika-ktiria-mit-94175/ (Μάρτιος 2013)
198. http://www.econews.gr/2013/03/04/fwtovoltaika-grafenio-96776/ (Μάρτιος 2013)
199. http://www.econews.gr/2013/01/23/nanokalodia-iliaki-energeia-94882/ (Μάρτιος 2013)
200. Yella A., Lee HW, Tsao HN, Yi C., Chandiran AK, Nazeeruddin MK, Diau EW-D, Yeh C-Y, Zakeeruddin SM, Grätzel M. (2011) Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Hiciency, Science (6056), σσ. 629–634.
201. American Chemical Society, Ultrathin, Dye-sensitized Solar Cells Called Most Hicient To Date, ScienceDaily, 20 Σεπτεμβρίου 2006.
202. Gao F., Wang Y., Zhang J., Shi D., Wang M., Humphry-Baker R.,Wang P., Zakeeruddin Sm., Grätzel M. (2008), A new heteroleptic ruthenium sensitizer enhances the absorptivity of mesoporous titania film for a high ηiciency dye-sensitized solar cell, Chemical communications (23), σσ. 2635–7.
203. Solaronix announces expansion, 27 Ιανουαρίου 2010.

204. Dyesol to set up R&D lab in Japan, Plusplasticelectronics.com, 31 Μαϊου 2011.
205. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, New Hiciency Benchmark For Dye-sensitized Solar Cells, *ScienceDaily*, 3 November 2008.
206. Rossier-Iten N., Solid hybrid dye-sensitized solar cells: new organic materials, charge recombination and stability, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2006. (Μάρτιος 2013)
207. http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_cell#Materials (Μάρτιος 2013)
208. Valencia S., Marín J.M., Restrepo G., Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment, The Open Materials Science Journal, 2010, 4, σσ. 9-14.
209. Zallen R., Moret M.P., The optical absorption edge of brookite TiO2, Solid State Communications 137 (2006), σσ. 154–157.
210. Syrrokostas G., Giannouli M., Yianoulis P. Renewable Energy. 2009, Τομ. 30, σσ. 1 – 6.
211. Kao M.C., Chen H.Z., Young S.L., Kung C.Y., Lin C.C., Thin Solid Films. 2009, Τομ. 517, σσ. 5096 – 5099.
212. Συρροκώστας Γεώργιος, Μελέτη και Παρασκευή ευαισθητοποιημένων ηλεκτροχημικών κυψελίδων – Οργανικά Φ/Β, Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Μέθοδοι Ανάλυσης Δειγμάτων

ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

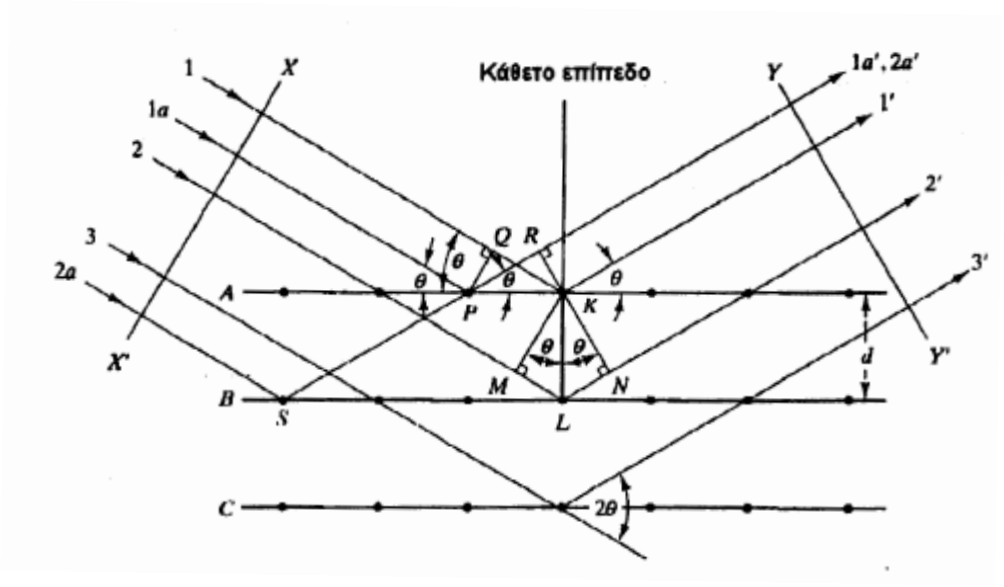
Οι ακτίνες Χ ανακαλύφθηκαν το 1985 από τον Γερμανό φυσικό W.Roentgen, ενώ η κυματική τους φύση αποδείχθηκε με τα πειράματα περίθλασης του Max von Laue το 1913. Η περίθλαση ακτίνων- Χ είναι συνήθης μέθοδος για τον καθορισμό κυβικών κρυσταλλικών δομών και των πλεγματικών παραμέτρων τους. Χρησιμοποιείται δηλαδή για την διαφοροποίηση των κρυσταλλικών υλικών από τα μη κρυσταλλικά ή τα άμορφα υλικά. Η ανάπτυξη της τεχνικής της περίθλασης των ακτινών με στόχο την μελέτη της κρυσταλλικής δομής, αναπτύχθηκε από τους W. και L Bragg. [164]

Ο νόμος Bragg

Η περίθλαση ακτίνων Χ είναι η σκέδαση της ακτινοβολίας από άτομα ενός κρυστάλλου. Για ένα μεγάλο πλήθος περιοδικά διατεταγμένων ατόμων τα σκεδαζόμενα κύματα, μπορούν να συμβάλλουν. Εάν τα σκεδαζόμενα κύματα βρίσκονται σε φάση, υπάρχει ενισχυτική συμβολή και προκύπτουν περιθλώμενες δέσμες σε συγκεκριμένες κατευθύνσεις. Αυτές οι κατευθύνσεις εξαρτώνται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και από τη συμμετρία του κρυσταλλικού δείγματος. [164]

Οι συνθήκες για την περίθλαση είναι ο νόμος Bragg, από τους βρετανούς φυσικούς που απλοποίησαν μια προηγούμενη ανάλυση του γερμανού φυσικού Von Laue. Οι Bragg λοιπόν πρότειναν ένα απλοποιημένο μοντέλο που ελάμβανε υπόψη όλα τα επίπεδα των ατόμων και πρόσθετε τις συνεισφορές τους. Στην Εικ. 54 απεικονίζεται η αρχή της ανάλυσης των Bragg, όπου ένα μέρος του κρυστάλλου φαίνεται να αποτελείται από μια ομάδα παράλληλων επιπέδων (όπου τα άτομα είναι τακτοποιημένα) A, B, C, D κλπ, κάθετα στο επίπεδο του σχεδίου και σε ίση απόσταση d (απόσταση επιπέδων) μεταξύ τους. Στην επιφάνεια του κρυστάλλου, προσπίπτει μια επίπεδη μονοχρωματική ακτίνα Χ, υπό γωνία θ (η γωνία θ μετράται ανάμεσα στην επιφάνεια και στην κατεύθυνση της ακτίνας Χ) και με μήκος κύματος λ. Τότε τα άτομα δημιουργούν περιθλασμένα κύματα που θα εκπέμπουν προς όλες τις διευθύνσεις. Η συνθήκη για την ενισχυμένη (θετική) συμβολή των σκεδασμένων κυμάτων είναι όταν οι αποστάσεις στις οποίες προωθούνται είναι πολλαπλάσια του μήκους κύματος της ακτίνας Χ και αυτό συμβαίνει όταν η περιθλασμένη ακτίνα είναι επίσης υπό γωνία θ με την επιφάνεια. Ως παράδειγμα, οι προσπίπτουσες ακτίνες 1 και 1α προσκρούουν στα άτομα P και K αντίστοιχα στο επίπεδο A (επιφάνεια) και σκεδάζονται προς όλες τις διευθύνσεις. Τα σκεδασμένα κύματα θα είναι στην ίδια φάση μόνο όταν επίσης δημιουργούν μια γωνία θ με την επιφάνεια στις διευθύνσεις 1’ και 1’α, γιατί η απόσταση που διανύουν τα δύο κύματα είναι ακριβώς η ίδια, QK για την ακτίνα 1-1’,

ίση με την PR για την 1α -1'α.. αυτό ισχύει για όλες τις σκεδασμένες ακτίνες από τα άτομα στο επίπεδο Α και επίσης για κάθε ένα από τα επίπεδα που ελέγχονται χωριστά. [164]



Εικόνα 30. Γεωμετρία της περίθλασης των ακτίνων Χ από στρώματα των κρυσταλλικών επιπέδων Α, Β, C.

Ο νόμος Bragg αναφέρεται στην ενισχυμένη συμβολή των σκεδασμένων κυμάτων από δύο γειτονικά παράλληλα επίπεδα. Οι ακτίνες 1 και 2 στο σχήμα σκεδάζονται από τα άτομα Κ και L και η διαφορά διαδρομής για τις ακτίνες 1Κ1' και 2L2' είναι:

$$ML + LN = d\eta\mu\theta + d\eta\mu\theta = 2d\eta\mu\theta$$

Η συνθήκη για ενισχυμένη συμβολή του 1' και 2' είναι η διαφορά της διαδρομής να είναι ίσα πολλαπλάσια του μήκους κύματος, δηλαδή:

$$n\lambda = 2d\eta\mu\theta$$

Η τελευταία σχέση συνιστά τον νόμο του Bragg, όπου λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, d η απόσταση μεταξύ των παράλληλων επιπέδων, θ η γωνία πρόσπτωσης και n η τάξη της περίθλασης. Συνηθίζεται να παίρνουμε ως τάξη περίθλασης, την πρώτη τάξη n=1, έτσι:

$$\lambda = 2d\eta\mu\theta$$

[164]

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope- SEM), χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με τα κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας. [164]

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στην μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. [164]

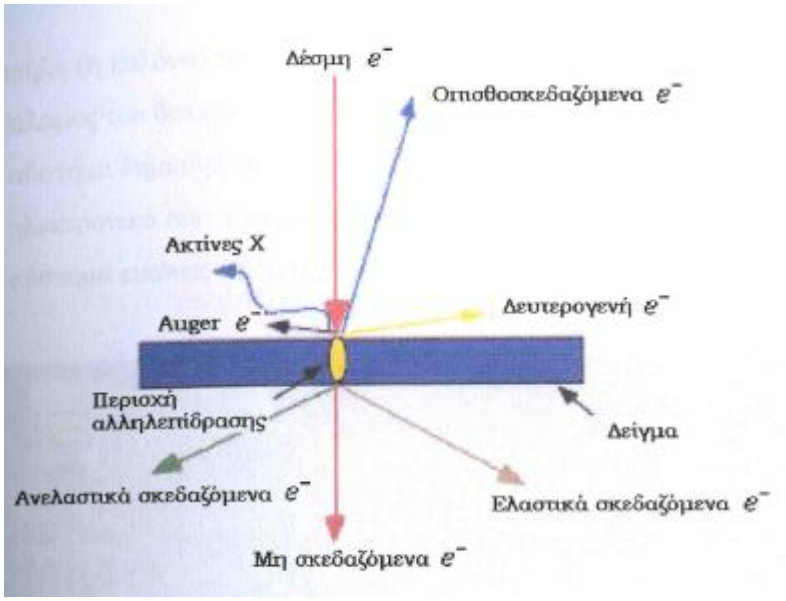
Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης. [164]

Αλληλεπιδράσεις δέσμης - δείγματος

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από:

- Τον αριθμό των ηλεκτρονίων που έχουμε στην δέσμη
- Τη διάμετρο της δέσμης
- Την ενέργεια των ηλεκτρονίων
- Το είδος του δείγματος [164]

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στην Εικόνα:



Εικόνα 31. Αλληλεπίδραση δείγματος – δέσμης.

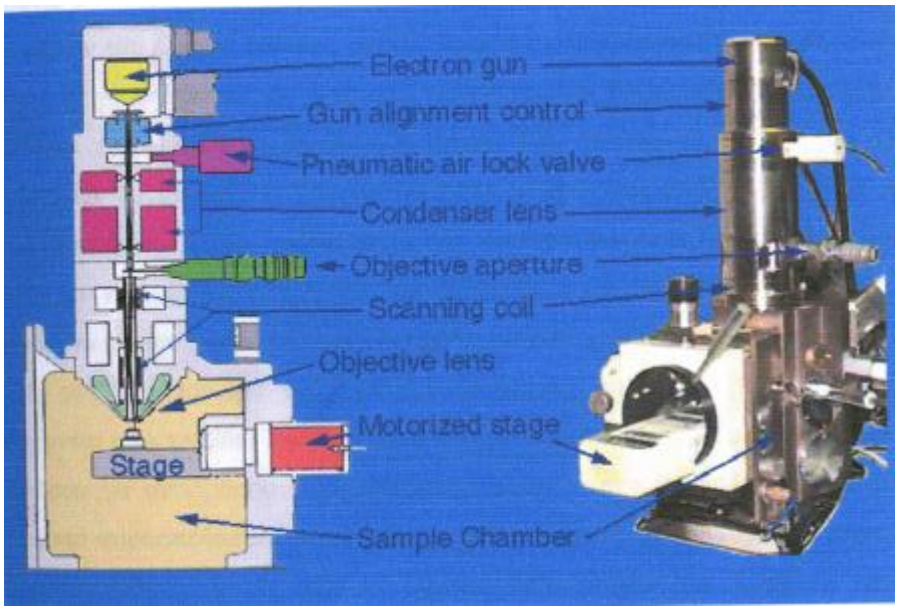
Στο SEM υπάρχουν ανιχνευτές για τα δευτερογενή, τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και τις ακτίνες X. Τα μεν δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης με το δοκίμιο, τα οποία είτε είναι ηλεκτρόνια της στοιβάδας αγωγιμότητας (μέταλλα), είτε της στοιβάδας σθένους (ημιαγωγοί-μονωτές), τα δε οπισθοσκεδαζόμενα είναι ηλεκτρόνια που διαχέονται είτε ελαστικά, είτε ανελαστικά κατά την πρόσκρουσή τους στην υπό εξέταση επιφάνεια. Οι ακτίνες X χρησιμοποιούνται για τη στοιχειακή μικροανάλυση (EDAX) είτε γενικά, είτε σε συγκεκριμένη περιοχή του δοκιμίου (spot analysis). [164]

Αυτά συλλέγονται από δύο αντίστοιχους ανιχνευτές ηλεκτρονίων και μετατρέπονται σε τάση, η οποία ενισχύεται μέσω κατάλληλου ενισχυτή. Η ενισχυμένη τάση εφαρμόζεται στο πλέγμα του καθοδικού σωλήνα με αποτέλεσμα να αυξομειώνεται η ένταση του ρεύματος που τον διαρρέει και ως εκ τούτου και η ένταση της φωτεινής κηλίδας στην οθόνη. Η σχηματιζόμενη εικόνα αποτελείται από χιλιάδες τέτοιες κηλίδες διαφορετικής έντασης, που διαδέχονται η μία την άλλη με πολύ ταχύ ρυθμό. Διάφοροι συνδυασμοί ανιχνευτών οδηγούν σε σύνθετες εικόνες, όπου τονίζεται ιδιαίτερα ή το ανάγλυφο ή η διαφορά στη χημική σύνθεση μεταξύ διαφόρων συστατικών. [164]

Περιγραφή ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

Τα κύρια μέρη ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι:

- Η στήλη (ή κολόνα) του μικροσκοπίου (electron column)
- Ο θάλαμος του δοκιμίου (specimen chamber)
- Το σύστημα δημιουργίας κενού (vacuum pumping system)
- Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου (electronic control)
- Το σύστημα εικόνας (imaging system) [164]



Εικόνα 32. Χαρακτηριστικά μέρη ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα (filament) διαμέτρου 0,25 mm, κατασκευασμένο από βολφράμιο. Μια μικρή τάση εφαρμόζεται στα δύο άκρα του, ώστε να διαρρέεται από ένα μικρό ρεύμα και να θερμαίνεται με φαινόμενο Joule στους 2500°C. Τα ηλεκτρόνια εξατμίζονται (φαινόμενο θερμιονικής εκπομπής), παράγοντας γύρω από το νήμα ένα ηλεκτρονικό νέφος. Το νήμα βρίσκεται στο άνω μέρος της στήλης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και χρησιμεύει ως κάθοδος. [164]

Η άνοδος (θετικά φορτισμένη σε σχέση με το νήμα με μια τάση 5- 30 kV) βρίσκεται σε χαμηλότερη στάθμη της στήλης του μικροσκοπίου και ελκεί πολύ ισχυρά τα ηλεκτρόνια που παράγονται από το νήμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να επιταχύνονται προς την άνοδο και από εκεί να μετακινούνται ευθύγραμμα προς την επιφάνεια του δοκιμίου που βρίσκεται στο κάτω μέρος της στήλης. [164]

Για την συμπύκνωση του ηλεκτρονικού νέφους σε δέσμη ηλεκτρονίων, το νήμα περιβάλλεται από έναν κύλινδρο, αρνητικά φορτισμένο ως προς αυτό, ο οποίος δρα ως πλέγμα και εστιάζει τα ηλεκτρόνια σε μια κηλίδα διαμέτρου d, ακριβώς πάνω από την

άνοδο. Εκεί βρίσκεται μεταλλική πλάκα τέλεια γυαλισμένη, με οπή στο κέντρο της για την διέλευση της ηλεκτρονιακής δέσμης. [164]

Είναι απαραίτητο για τη σωστή λειτουργία του μικροσκοπίου να υφίσταται υψηλό κενό μέσα στην κολόνα του μικροσκοπίου και στο θάλαμο δοκιμίων. Αυτό δημιουργείται μέσω μιας κλασικής αντλίας ελαίου διαχύσεως, που παράγει κενό 10^{-6} Torr ενώ τελευταία χρησιμοποιούνται στροβιλομοριακές αντλίες ώστε να μειωθεί η τάση ατμών του ελαίου, που στις αντλίες διαχύσεως συμπυκνώνεται σε μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια του δοκιμίου μειώνοντας τη διαχωριστική ικανότητα. Οι λόγοι που επιβάλλουν τη δημιουργία κενού είναι πολλοί. Καταρχήν, μια δέσμη ηλεκτρονίων δε μπορεί να δημιουργηθεί και να κρατηθεί σταθερή μέσα σε αέριο περιβάλλον, διότι κατά τις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα άτομα του αερίου θα συνέβαιναν ενεργειακές ανταλλαγές με αποτέλεσμα την εφαρμογή σπινθήρων, τον ιονισμό του αερίου και τη διάχυση των ηλεκτρονίων προς διάφορες κατευθύνσεις. Η κίνηση των ηλεκτρονίων θα εμποδιζόταν επίσης από μόρια που μπορούν να προέρχονται από την ίδια την κολόνα ή από το παρασκεύασμα. Τα ίδια τα μόρια θα μπορούσαν να αντιδράσουν σχηματίζοντας προϊόντα που θα συμπυκνώνονταν και επάνω στο παρασκεύασμα, σκιάζοντας τις λεπτομέρειές του. Ακόμα, το νήμα που παράγει τα ηλεκτρόνια θα καιγόταν αμέσως όπως ακριβώς θα συνέβαινε σε έναν κοινό λαμπτήρα πυρακτώσεως. [164]

Το δημιουργούμενο κενό διατηρείται με συμπληρωματική άντληση κατά τη διάρκεια της παρατήρησης. Επειδή το δοκίμιο είναι δυνατόν να απελευθερώνει εγκλεισμένα αέρια, λόγω του υψηλού κενού, πρέπει να αποφεύγονται υλικά που εμφανίζουν υψηλή τάση ατμών ή αποσυντίθενται κατά την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων. [164]

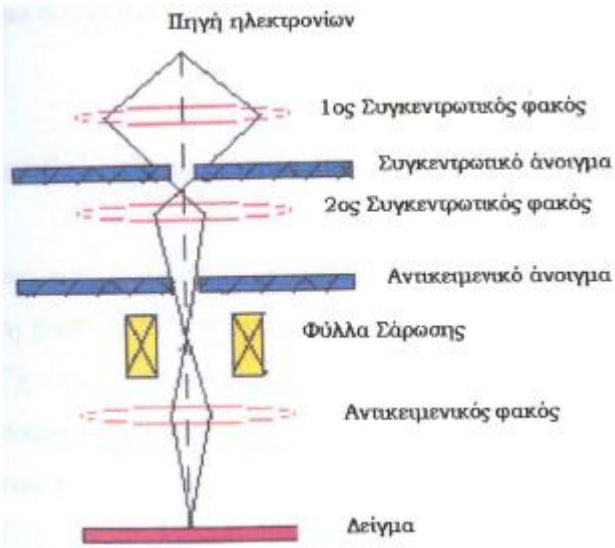
Μαγνητικοί φακοί

Σε κάθε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χρησιμοποιούνται για την εστίαση των ηλεκτρονίων σωληνοειδή πηνία που παράγουν μαγνητικά πεδία και τα οποία είναι γνωστά ως κυλινδρικοί μαγνητικοί φακοί. Φακοί από γυαλί δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν, γιατί τα ηλεκτρόνια δε διαθλώνται σε αυτό. [164]

Σε σχέση με τους συνήθεις οπτικούς οι μαγνητικοί φακοί έχουν το πλεονέκτημα ότι επιτρέπουν τη ρύθμιση της εστιακής απόστασης f, ανάλογα με το ρεύμα που διαρρέει το πηνίο και την τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων στη στήλη του μικροσκοπίου. Η απόσταση αυτή εξαρτάται από την ακτινική δύναμη Lorentz του μαγνητικού πεδίου ($F_L = v \cdot B$), όπου v η ταχύτητα των ηλεκτρονίων σε κάποιο σημείο της στήλης εξαρτώμενη από την τάση και B, η πυκνότητα μαγνητικής ροής που καθορίζεται από την ένταση του ρεύματος. Οι μαγνητικοί φακοί συγκεντρώνουν τη δέσμη των ηλεκτρονίων σε μια κηλίδα μικρής διαμέτρου και επομένως σμικρύνουν. [164]

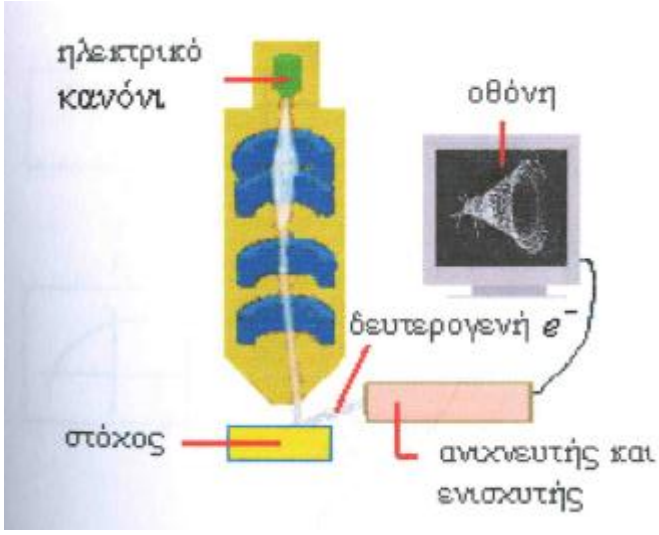
Διαδρομή δέσμης στη στήλη του μικροσκοπίου

Η διαμόρφωση και η διαδρομή της δέσμης μέσα στην στήλη μετά την έξοδο της από το ηλεκτρονιοβόλο προσδιορίζεται από δύο συστήματα ηλεκτρονικών φακών. Στο άνω μέρος της στήλης βρίσκονται δύο συγκεντρωτικοί φακοί, οι οποίοι παράγουν δύο διαδοχικές συγκλίσεις της δέσμης ηλεκτρονίων. Η δέσμη αυτή εστιάζεται σε ένα σημείο στην επιφάνεια του δοκιμίου από τον αντικειμενικό φακό που βρίσκεται στο κάτω μέρος της στήλης, ακριβώς πάνω από το δοκίμιο [164]:



Εικόνα 33. Διάταξη μερών ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Η σάρωση γίνεται με τη βοήθεια πηνίων σάρωσης (scan coils), τα οποία ενεργοποιούνται από τη μεταβαλλόμενη τάση που παράγει η γεννήτρια σάρωσης (scan generator). Το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο μετακινεί τη δέσμη των ηλεκτρονίων, της οποίας το εστιασμένο σημείο σαρώνει σύμφωνα με ένα ορισμένο σχήμα την επιφάνεια που έχει επιλεχθεί. Η ίδια ακριβώς τάση εφαρμόζεται και στους ακροδέκτες του καθοδικού σωλήνα της οθόνης (CRT). Έτσι το σχήμα μετακίνησης της δέσμης των ηλεκτρονίων αναπαράγεται ακριβώς από την απόκλιση του φωτεινού σημείου επί της οθόνης [164]:



Εικόνα 34. Ολική διάταξη του SEM.

Χρήση ειδικών διατάξεων

Rotavap (Rotary Evaporator)

Πρόκειται για συσκευή απόσταξης με περιστρεφόμενη φιάλη.

Η σχολαστική διαδικασία καθαρισμού της σφαιρικής φιάλης στη διάταξη του Rotavap περιελάμβανε πλύσιμο με υγρό σαπούνι, απιονισμένο νερό, ακετόνη και τέλος εισαγωγή στο πυριαντήριο για εξάτμιση της υγρασίας. Ακολούθησε και ζύγισή της.

Τα βήματα χρήσης είναι τα εξής:

1. Προσθέτουμε απιονισμένο νερό στο λουτρό, μέχρι κάλυψης του μέσου του ύψους της σφαίρας της φιάλης,
2. Ενεργοποιούμε τη ροή νερού,
3. Τροφοδοτούμε με ρεύμα την αντλία,
4. Απενεργοποιούμε (κλείνουμε) το κενό αέρος (θέτουμε τη βαλβίδα σε μη ευθυγραμμισμένη θέση) και
5. Ενεργοποιούμε την περιστροφή της φιάλης και ρυθμίζουμε τη θερμοκρασία από τα αντίστοιχα πλήκτρα.