



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΦΩΤΟ-ΕΥΑΙΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΤΤΑΡΩΝ
ΚΑΙ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΜΕ ΕΙΣΑΓΩΓΗ
ΠΛΑΣΜΟΝΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Χρήστος Κ. Μυταφίδης

Επιβλέπων Καθηγητής
Ελευθέριος Λοιδωρίκης

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2019



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ»



Μεταπτυχιακή Διατριβή

Σχεδιασμός, ανάπτυξη και χαρακτηρισμός
φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών κυττάρων
και ενίσχυση λειτουργίας με εισαγωγή
πλασμονικών νανοσωματιδίων

Ιωάννινα, Απρίλιος 2019

Χρήστος Κ. Μυταφίδης

Επιβλέπων Καθηγητής: Ελευθέριος Λοιδωρικής

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην εξειδίκευση:

Οπτοηλεκτρονικά και Μαγνητικά Υλικά

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε από τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής:

1. **Ελευθέριος Λοιδωρίκης** Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπων**
2. **Ιωάννης Παναγιωτόπουλος**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
3. **Δημήτριος Παπαγεωργίου**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

.....
Χρήστος Κ. Μυταφίδης

*Στην οικογένειά μου
& τους αγαπημένους μου ανθρώπους
για την αμέριστη φιλοδοξική συμπαράσταση
και κάθε είδους υποστήριξη που μου προσφέρουν*

Το πειραματικό μέρος της διατριβής εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Οπτοηλεκτρονικών και Νανοδομημένων Υλικών» του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την καθοδήγηση του Καθηγητή Ελευθέριου Λοιδωρίκη και την επίβλεψη του υπεύθυνου εργαστηρίου Κωνσταντίνου Προύσκα. Επιπλέον, οι προσομοιώσεις και οι υπολογιστικές μέθοδοι σχεδιασμού και μοντελοποίησης της παρούσας εργασίας εκπονήθηκαν στο εργαστήριο «Υπολογιστικής Επιστήμης Υλικών» του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την επίβλεψη και καθοδήγηση του Καθηγητή Ελευθέριου Λοιδωρίκη.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον επιβλέποντα Καθηγητή Ελευθέριο Λοιδωρίκη για την πολύτιμη επιστημονική καθοδήγησή του στο υπέροχο αντικείμενο της επιστήμης των υλικών και την ευκαιρία που μου έδωσε καλωσορίζοντάς με στα εργαστήρια του τμήματος, για τη συνεχή βοήθεια του σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου διατριβής καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές του κατά την συγγραφή της. Χωρίς την βοήθεια του θα ήταν αδύνατη η ολοκλήρωση αυτής της διατριβής μιας και η πολύτιμη επιστημονική καθοδήγηση, η συνεργασία του και το ενδιαφέρον που επέδειξε σχετικά με την επίλυση προβλημάτων που ανέκυπταν κατά την εξελικτική πορεία της διατριβής ήταν ιδιαίτερος κρίσιμη.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα τον υπεύθυνο του εργαστηρίου και ΕΔΙΠ του ΤΜΕΥ Κωνσταντίνο Προύσκα, για τις όλες τις δημιουργικές εμπειρίες και την άριστη συνεργασία εντός του εργαστηρίου, τη διαρκή επιστημονική καθοδήγηση, την υπομονή και την υποστήριξη κατά την εκπόνηση και τη συγγραφή αυτής της εργασίας.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του ΤΜΕΥ και επιστημονικά υπεύθυνο του εργαστηρίου Ιωάννη Παναγιωτόπουλο για την άριστη συνεργασία και τις γόνιμες συζητήσεις εντός του εργαστηρίου που συνέβαλαν στην εξέλιξη και ολοκλήρωση της διατριβής. Ευχαριστώ τον Καθηγητή του ΤΜΕΥ Δημήτρη Παπαγεωργίου για την πολύτιμη ακαδημαϊκή υποστήριξη στο αντικείμενο της επιστήμης των υλικών και τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου «Υπολογιστικής Επιστήμης Υλικών», την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του ΤΜΕΥ Χριστίνα Λέκκα, τον Μεταδιδακτορικό ερευνητή Δημήτρη Μπελλά και τους Υποψήφιους Διδάκτορες Ιωάννη Βαγγελίδη, Σπύρο Δούκα και Αλέξη Κοτανίδα καθώς και τον Διευθυντή του Προγράμματος Μεταπτυχιακών

Σπουδών «Προηγμένα Υλικά», Καθηγητή Αλκιβιάδη Παϊπέτη για τη διαμόρφωση και λειτουργία του προγράμματος.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή Αλέξανδρο Κράντζαλη για την επιστημονική συνεργασία και τη βοήθειά του στο χαρακτηρισμό, τη λήψη και την επεξεργασία των εικόνων μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

Εγκάρδιες ευχαριστίες εκφράζονται επίσης προς όλα τα πρόσωπα που μοιραστήκαμε ώρες εντός του εργαστηρίου, τόσο για τη βοήθειά τους στην μετάδοση επιστημονικών γνώσεων όσο και για τη δημιουργία φιλικού κλίματος συνεργασίας. Έτσι ευχαριστώ εγκάρδια τον Μεταδιδακτορικό ερευνητή Λάζαρο Τζούνη και τον Υποψήφιο Διδάκτορα Άγγελο Μούρκα για τις ευχάριστες και εποικοδομητικές συζητήσεις. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους Μεταπτυχιακούς συμφοιτητές για τις ευχάριστες συζητήσεις που είχαμε κατά τη διάρκεια του Μεταπτυχιακού προγράμματος.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου προς την Επιτροπή Ερευνών του Πανεπιστημίου για την οικονομική στήριξη της παρούσας διατριβής και την Διοίκηση του ΤΜΕΥ για την παροχή της υλικοτεχνικής υποδομής και των απαραίτητων αναλώσιμων.

Τέλος, θέλω να εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια μου και τους αγαπημένους μου ανθρώπους, για την αμέριστη ψυχολογική συμπαράσταση και κάθε είδους υποστήριξη που μου προσφέρουν.

Έχοντας ως κίνητρο τις συνεχώς αυξανόμενες παγκόσμιες ενεργειακές απαιτήσεις της σύγχρονης εποχής και συνάμα την εξάλειψη των συμβατικών ορυκτών καυσίμων, η αναζήτηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας αναδεικνύεται ζωτικής σημασίας στα πλαίσια της βιωσιμότητας. Ιδιαίτερα στον τομέα της ηλιακής ενέργειας, μολονότι ως ανανεώσιμη πηγή δύναται να προσφέρει ενεργειακή επάρκεια, τα αντίστοιχα ηλιακά συστήματα παραγωγής είναι καθοριστικής σημασίας να έχουν ανταγωνιστικό κόστος και απόδοση συγκριτικά με τους συμβατικούς ενεργειακούς πόρους. Τα φωτοευαίσθητοποιημένα ηλιακά κύτταρα (DSSCs) αποτελούν μια από τις πλέον σημαντικές ανακαλύψεις στο συγκεκριμένο τομέα (O'Regan & Grätzel, 1991), τα οποία συγκεντρώνουν όλο και περισσότερη προσοχή σε επίπεδο έρευνας επί της παρούσης, καθώς ικανοποιούν τις πολύ ελκυστικές ιδιότητες του χαμηλού κόστους και της απλής διεργασίας κατασκευής, ενώ ταυτόχρονα διαθέτουν πλεονεκτικά χαρακτηριστικά έναντι των συμβατικών ηλιακών κυττάρων (π.χ. ελαφριά, εύκαμπτα, χαμηλής τοξικότητας και ικανοποιητικές επιδόσεις σε ποικίλες συνθήκες φωτός (M. Grätzel, 2006)).

Ένα DSSC, αποτελείται τυπικά από ένα ημιαγώγιμο υμένιο πάχους αρκετών μικρών (π.χ. TiO_2 , ZnO , SnO_2) εναποτιθέμενο σε αγωγίμο υπόστρωμα που χρησιμεύει ως φωτοάνοδος η οποία ευαίσθητοποιείται με μια απορροφητική χρωστική (π.χ. μεταλλικά σύμπλοκα ή οργανικές χρωστικές), έναν ηλεκτρολύτη (π.χ. οξειδοαναγωγικό ζεύγος I_3^-/I^-) μεταξύ του ευαίσθητοποιητή και του αντίθετου ηλεκτροδίου, και το αντιηλεκτρόδιο (π.χ. πλατίνα, άνθρακας) εναποτιθέμενο σε άλλο αγωγίμο υπόστρωμα. Η πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας επί της φωτοανόδου προκαλεί την φωτοδιέγερση ηλεκτρονίων του ευαίσθητοποιητή μέσω της απορρόφησης φωτονίων από τα μόρια της χρωστικής, τα οποία στη συνέχεια εγχέονται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού και έπειτα μεταφέρονται στο εξωτερικό κύκλωμα δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα. Η αρχική κατάσταση της χρωστικής ακολουθώντας αποκαθίσταται με μετάβαση ηλεκτρονίων από το αντιηλεκτρόδιο μέσω του οξειδοαναγωγικού ηλεκτρολύτη.

Κάθε τμήμα της διάταξης καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το κόστος και την αποτελεσματικότητα των DSSCs. Τα τελευταία χρόνια έχουν δημοσιευθεί πολλαπλές μελέτες σχετικά με την τροποποίηση κάθε συστατικού με απώτερο σκοπό επερχόμενες βελτιωμένες πρακτικές εφαρμογές αντίστοιχων διατάξεων. Οι περιοχές ενδιαφέροντος περιλαμβάνουν την ανάπτυξη νανοδομημένων ημιαγώγιμων φωτοανόδων με αποτελεσματικές αρχιτεκτονικές για ισχυρή

αγκίστρωση αποδοτικού πλήθους μορίων χρωστικής και ταχεία μεταφορά ηλεκτρονίων, την εκμετάλλευση ευαισθητοποιητών με έντονη απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας, τη χρήση ηλεκτρολυτών οξειδοαναγωγής με αποτελεσματική μεταφορά οπών, τη βελτιστοποίηση του αντίθετου ηλεκτροδίου (ηλεκτροκαταλύτη) πλατίνας καθώς και την ανάπτυξη άλλων ισοδύναμων εναλλακτικών λύσεων (πχ άνθρακα) με χαμηλότερο κόστος (Tetreault & Grätzel, 2012; M. Wu & Ma, 2012; S. Zhang et al., 2013). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στο συγκεκριμένο πεδίο έρευνας παρουσιάζουν τα περοβσκιτικά ηλιακά κύτταρα, απόρροια διεύρυνσης των συστατικών των φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών κυττάρων σε στερεά κατάσταση, επιτυγχάνοντας εντυπωσιακές αποδόσεις άνω του 20% (N.-G. Park, 2013; Shin et al., 2017).

Σε αυτή την εργασία παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα σχεδιασμού και ανάπτυξης φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών κυττάρων στα οποία αναπτύχθηκαν μεσοπορώδη υμένια νανοκρυσταλλικής τιτανίας (TiO_2) ως ημιαγώγιμη φωτοάνοδος με τη μέθοδο spin-coating και ευαισθητοποιήθηκαν με οργανικές και φυσικές χρωστικές. Χρησιμοποιήθηκε το οξειδοαναγωγικό ζεύγος ηλεκτρολύτη ιωδιδίου (I_3^- / I^-) και διερευνήθηκε η συμβολή και η αποτελεσματικότητα των αντιηλεκτροδίων: (i) πλατίνας, (ii) πλατίνας & άνθρακα, (iii) άνθρακα. Συμπληρωματικά, διερευνήθηκε πειραματικά η ενίσχυση του φωτορεύματος μέσω ανάκλασης του φωτός έπειτα από τοποθέτηση επιφάνειας υψηλής ανακλαστικότητας κάτωθεν των κυττάρων. Επιπλέον μελετήθηκε υπολογιστικά και βιβλιογραφικά η συμβολή πλασμονικών νανοσωματιδίων στη φωτοβολταϊκή απόδοση των DSSCs συναρτήσει των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Αξιοσημείωτο αποτέλεσμα της παρούσας εργασίας επήλθε έπειτα από τη χρήση του μορίου της φυσικής χρωστικής Blueberries ως ευαισθητοποιητή και συνδυαστικό αντιηλεκτρόδιο πλατίνας/άνθρακα, το οποίο DSSC επέδειξε αποδόσεις 3.09% και 3.77% έπειτα από την τοποθέτηση ανακλαστικής επιφάνειας και πλασμονικών νανοσωματιδίων χρυσού (AuNPs) αντίστοιχα. Συμπληρωματικά των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας, γίνονται επισημάνσεις για αξιολογες πτυχές μελλοντικών ερευνών στον αντίστοιχο τομέα ηλιακών κυττάρων.

Abstract

Motivated by the ever-increasing world energy demands of our times and the depletion of readily accessible fossil fuels, the investigation for alternative energy sources has become vitally important in terms of sustainability. Particularly the renewable solar energy, although its great potential as a renewable source, it is crucial for the respective solar production systems to have a competitive cost and performance compared to conventional energy sources. Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have entered public view as significant breakthroughs in this field (O'Regan & Grätzel, 1991) and garnered more and more research attention at present, as they meet the very attractive properties of low cost and simple manufacturing processes, while at the same time having advantageous characteristics over conventional solar cells (e.g., lightweight, flexible, low toxic, and good performance in diverse light conditions (M. Grätzel, 2006)).

A DSSC typically consists of a several microns thick semiconductor film (e.g., TiO_2 , ZnO , SnO_2) served as a photoanode that is coated or grown on a conductive substrate, a sensitizer (e.g., metal-complex or organic dyes) an electrolyte (e.g., I_3^-/I^- redox couple) between the sensitizer and the counter electrode, and the counter electrode (e.g., platinum, carbon) deposited on another conductive substrate. The incident solar radiation on the photoanode causes photo-excitation of the absorbed dye molecules to generate excited electrons which are subsequently injected into the conduction band of the semiconductor and shuttled to the external circuit through the conductive substrate, producing an electric current. The initial state of the dye is subsequently restored by electron donation from the redox electrolyte.

Each part of the device strongly determines the cost and efficiency of DSSCs. In recent years, multiple studies have been published on the modification of each component with the ultimate goal of improved applied and practical applications. Areas of interest have included the development of nanostructured semiconductor photoanodes with effective architectures for high dye loading and fast electron transport, the exploitation of versatile sensitizers with strong visible light harvesting ability, the utilization of redox electrolytes for efficient hole transport, the optimization of the platinum counter electrode as well as the development of other equivalent alternatives at lower costs (Tetreault & (W. & Ma, 2012; S. Zhang et al., 2013). A new milestone for solid-state mesoscopic TiO_2 solar cells sensitized with lead iodide perovskite was reported to achieve an impressive power conversion efficiency of more than 20% (N.G. Park, 2013; Shin et al., 2017).

In this thesis, the experimental results of the design and development of dye-sensitized solar cells are presented, in which, mesoporous films of nanocrystalline titania (TiO_2) were spin-coated as a semiconductor photoanode and subsequently sensitized with organic and natural dyes. The redox couple of iodide electrolyte was used (I_3^-/I^-) where the contribution and functionality of the following counter electrodes were investigated: (i) platinum, (ii) platinum & carbon, (iii) carbon. Additionally, the amplification of the photocurrent by light reflection after placing a high reflectance surface under the cells was experimentally investigated. Moreover, the contribution of plasmonic nanoparticles to the photovoltaic performance of DSSCs was studied computationally and bibliographically as a function of the experimental results.

A remarkable result of this thesis was achieved as a product of the sensitization with the natural dye of Blueberries and a combinatorial platinum/carbon counter electrode, which DSSC achieved efficiencies of 3.09% and 3.77% after the measurements with the highly reflective surface and the introduction of the gold nanoparticles (AuNPs), respectively. In addition to the results of this work, there are highlighted some noteworthy aspects for future research into the corresponding solar cell sector.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	i
Περίληψη.....	iii
Abstract.....	v
Εισαγωγή.....	1
1. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	1
1.1. Η ανάγκη για εναλλακτικές μορφές ενέργειας	1
1.2. Υδροηλεκτρική ενέργεια	7
1.3. Ενέργεια από τους ωκεανούς	8
1.4. Αιολική ενέργεια.....	9
1.5. Γεωθερμική ενέργεια	10
1.6. Ενέργεια από βιομάζα.....	12
1.7. Υδρογόνο	14
1.8. Ηλιακή ενέργεια	15
Θεωρητικό μέρος	19
2. ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	19
2.1. Ημιαγώγιμα υλικά.....	19
2.2. Ηλεκτρολύτες και ηλεκτρολυτικά διαλύματα.....	24
2.3. Φωτοβολταϊκά Συστήματα.....	28
Φωτοευαισθητοποιημένα ηλιακά κύτταρα	32
3. ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ.....	32
3.1. Μηχανισμός λειτουργίας φωτοευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας.....	32
3.2. Το ημιαγώγιμο υπόστρωμα	36
3.3. Ο ηλεκτρολύτης	43
3.4. Ο ευαισθητοποιητής.....	71
3.5. Το αντίθετο ηλεκτρόδιο (Counter electrode)	92
Τεχνικές χαρακτηρισμού.....	108
4. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΤΤΑΡΩΝ	108
4.1. Όργανα και τεχνικές χαρακτηρισμού	108

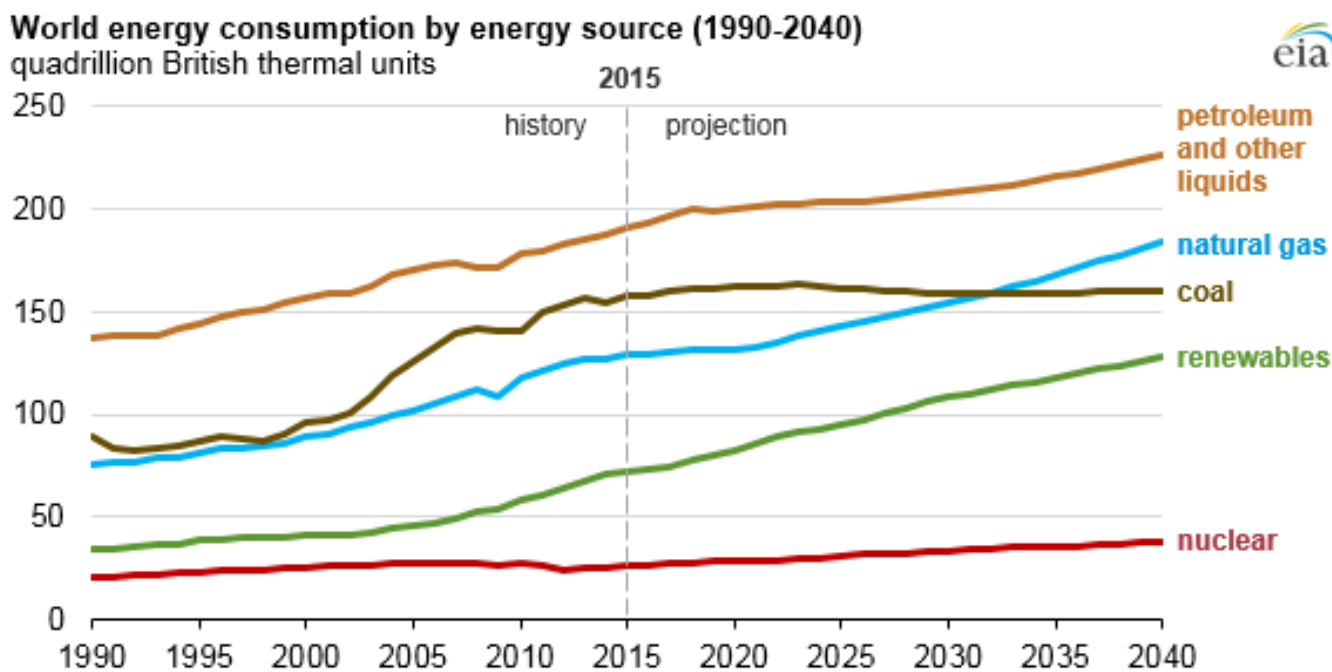
Πειραματικό μέρος	109
5. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΤΤΑΡΩΝ.....	109
5.1. Ημιαγώγιμο υπόστρωμα.....	109
5.2. Υλικά εργαστηρίου	110
5.3. Σχεδιασμός & ανάπτυξη ηλιακών κυττάρων	112
5.4. Φωτοβολταϊκές μετρήσεις.....	117
5.5. Αντίσταση σε σειρά & αντίσταση διαρροής [R_{SERIES} & R_{SHUNT}].....	118
Αποτελέσματα	119
6. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΤΤΑΡΩΝ	119
6.1. Ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα με Blueberries	120
6.2. Ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα με Blackberries.....	129
6.3. Ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα με Rhodamine 6G.....	135
6.4. Ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα με άλλες φυσικές χρωστικές	137
6.5. Σύνοψη αποτελεσμάτων	139
Πλασμονικά Νανοςωματίδια	141
7. ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ ΠΛΑΣΜΟΝΙΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ	141
7.1. Πλασμόνια επιφάνειας.....	141
Προσομοιώσεις	145
8. ΠΛΑΣΜΟΝΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.....	145
8.1. Εισαγωγή πλασμονικών νανοςωματιδίων σε φωτοάνοδο.....	145
8.2. Αποτελέσματα εισαγωγής πλασμονικών νανοςωματιδίων σε DSSCs	154
Συμπεράσματα.....	156
9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ DSSCs.....	156
9.1. Σύνοψη αποτελεσμάτων και συμπεράσματα	156
Μελλοντικές έρευνες	159
10. ΜΕΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ ΣΕ DSSCs.....	159
10.1. Ηλεκτρολύτης	159
10.2. Αντιηλεκτρόδιο	160
10.3. Αρχιτεκτονικές ενίσχυσης του φωτορεύματος.....	160
10.4. Παθητικοποίηση των διεπαφών.....	161
10.5. Περιοριστικά ηλιακά κύτταρα.....	163
Βιβλιογραφία	164

Εισαγωγή

1. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

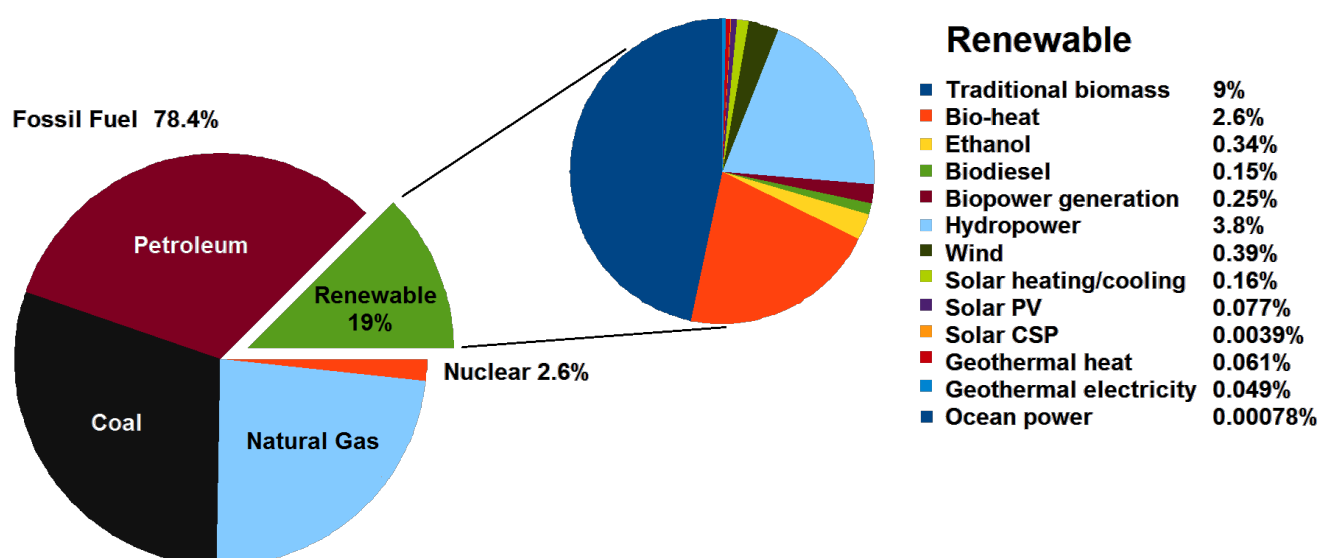
1.1. Η ανάγκη για εναλλακτικές μορφές ενέργειας

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες εξαρτώνται στενά από τη χρήση ενέργειας. Η συνεχώς αυξανόμενη κατανάλωση ενέργειας καθώς και η αύξηση του πληθυσμού του πλανήτη, συντελούν στην αύξηση των ρύπων με αποτέλεσμα την επιβάρυνση του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας. Μέχρι σήμερα το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που καταναλώνεται, προέρχεται από συμβατικές πηγές όπως το πετρέλαιο, ο άνθρακας και το φυσικό αέριο οι οποίες όμως τείνουν να εξαντληθούν μέχρι τα μέσα του αιώνα που διανύουμε. Σύμφωνα με στατιστικές της Διαχείρισης Πληροφοριών Ενέργειας (Energy Information Administration, EIA) μέσα σε διάστημα πέντε ετών (2010-2015) παρατηρήθηκε αύξηση στην παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας της τάξης του 13% με κυρίαρχες πηγές τα ορυκτά καύσιμα και προβλέπεται επιπλέον αύξηση της τάξεως του 28% από τα επίπεδα του 2015 (Energy Information Administration, 2017).



Εικόνα 1.1. Διάγραμμα προβλεπόμενης παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας ανά κατηγορία παραγόμενης ενέργειας (EIA, International Energy Outlook 2017)

Total World Energy Consumption by Source (2013)



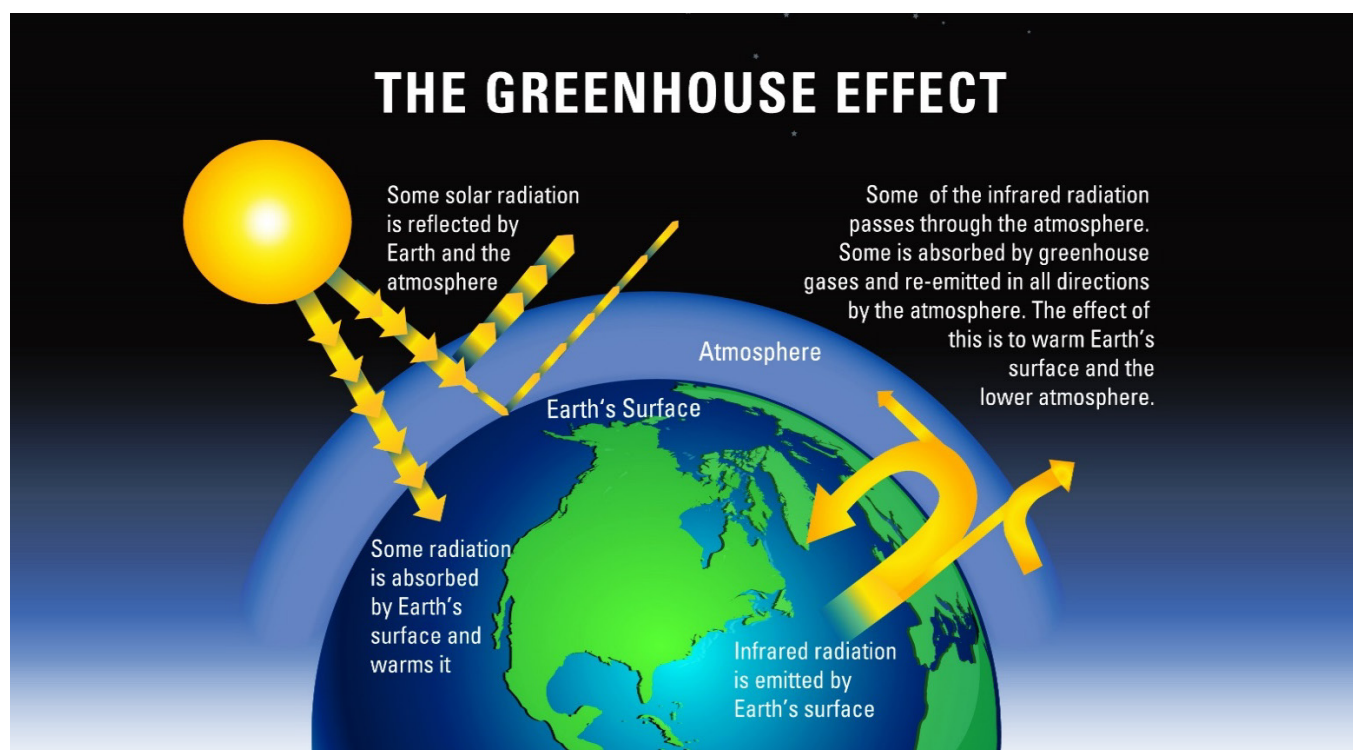
Εικόνα 1.2. Διάγραμμα παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας κατά το έτος 2013 ανά πηγή ενέργειας (Renewable Energy Policy Network, 2013)

Οι σύγχρονες κοινωνίες καταναλώνουν τεράστιες ποσότητες ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τη λειτουργία των βιομηχανικών μονάδων, τα μέσα μεταφοράς και τη θέρμανση χώρων (κατοικιών και γραφείων). Είναι εμφανής η ταυτόσημη αύξηση της ενεργειακής ζήτησης με την ανάπτυξη του βιοτικού επιπέδου. Τα μεγαλύτερα ποσοστά ενέργειας που καταναλώνονται, προέρχονται από συμβατικές πηγές ενέργειας (πετρέλαιο, βενζίνη και άνθρακας), οι οποίες κατά τη χρήση τους πρόκειται να εξαντληθούν με την πάροδο του χρόνου. Επιπλέον, η παραγωγή και χρήση της ενέργειας προερχόμενης από αυτές, δημιουργούν μια σειρά από περιβαλλοντικά προβλήματα με κυριότερο το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Ειδικότερα, «φαινόμενο του θερμοκηπίου» ονομάζεται η απορρόφηση της υπέρυθρης ηλιακής ακτινοβολίας από την ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας. Περίπου το 30% της ακτινοβολίας ανακλάται από την ατμόσφαιρα, τα νέφη και την επιφάνεια της γης, ενώ το υπόλοιπο 70% απορροφάται από την ατμόσφαιρα, τα νέφη, την επιφάνεια της γης και τους ωκεανούς. Λόγω της θερμοκρασίας της, η Γη εκπέμπει επίσης θερμική ακτινοβολία η οποία αντιστοιχεί σε μεγάλα μήκη κύματος. Η ατμόσφαιρα της Γης παρουσιάζει μεγάλη αδιαφάνεια στην μεγάλη μήκους κύματος γήινη ακτινοβολία, δηλαδή απορροφά το μεγαλύτερο μέρος της, σε ποσοστό περίπου 71%. Η ίδια η ατμόσφαιρα επανεκπέμπει θερμική ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος, μέρος της οποίας απορροφάται από την επιφάνεια της Γης η οποία θερμαίνεται ακόμη περισσότερο. Η γήινη ατμόσφαιρα συμπεριφέρεται με τον τρόπο αυτό, ως μία επιπλέον πηγή

θερμότητας. Αποτέλεσμα του συνολικού φαινομένου είναι η αύξηση της μέσης επιφανειακής θερμοκρασίας, γεγονός που καθιστά τη Γη κατοικήσιμη. Χωρίς το φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου, η θερμοκρασία της γήινης επιφάνειας θα ήταν σε παγκόσμια και ετήσια βάση στους -18°C , ενώ στην πράξη είναι στους 14°C .

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι φυσικό, ωστόσο ενισχύεται από την ανθρώπινη δραστηριότητα, η οποία συμβάλλει στην αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου. Τα τελευταία χρόνια, καταγράφεται μία αύξηση 31% κατά την περίοδο 1750-1998 στα επίπεδα του CO_2 . Τα τρία τέταρτα της ανθρωπογενούς παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα, οφείλεται στη χρήση ορυκτών καυσίμων, ενώ το υπόλοιπο μέρος προέρχεται από αλλαγές που συντελούνται στο έδαφος (πχ αποδάσωση).



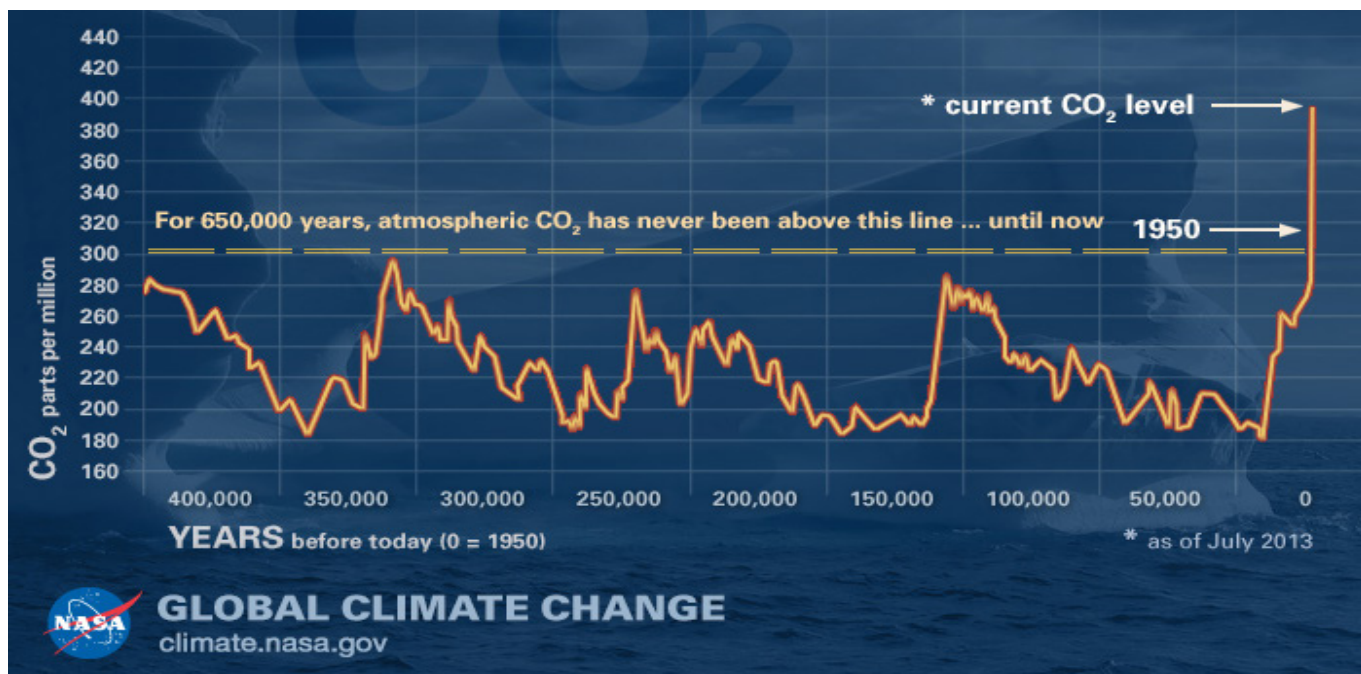
Εικόνα 1.3. Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου του θερμοκηπίου (Environmental Protection Agency, 2016)

Η κλιματική αλλαγή συνιστά καίρια απειλή για το φυσικό περιβάλλον με πολλαπλές επιπτώσεις, όπως οι υψηλότερες ακραίες θερμοκρασίες, η άνοδος της στάθμης της θάλασσας, οι ξηρασίες και οι ραγδαίες και συχνές καταιγίδες. Η αλλαγή του κλίματος ενδέχεται επίσης να οδηγήσει στην εξαφάνιση του 15-37% των ειδών που ζουν πάνω στον πλανήτη μέχρι το 2050. Η αλόγιστη χρήση ορυκτών καυσίμων αναγνωρίζεται ως ο κυριότερος παράγοντας της σημερινής οικολογικής κρίσης. Κατά προσέγγιση, το 78% της παγκόσμιας ζήτησης σε ενέργεια καλύπτεται με τη χρήση ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο: 31%, άνθρακας: 28%, φυσικό αέριο: 19%) (REPN, 2013).

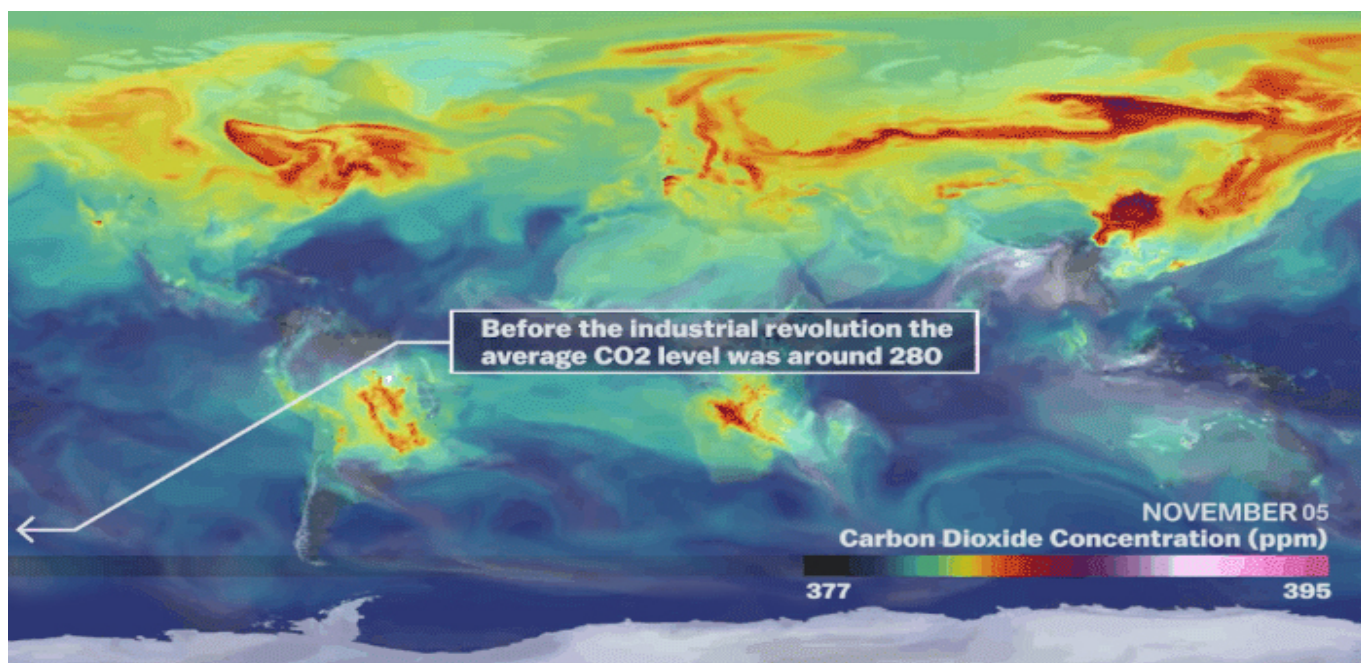
Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) είναι μορφές εκμεταλλεύσιμης ενέργειας που προέρχεται από διάφορες φυσικές διαδικασίες, όπως ο ήλιος, ο άνεμος, η γεωθερμία, η κυκλοφορία του νερού και άλλες. Ως ανανεώσιμες πηγές θεωρούνται γενικά οι εναλλακτικές των παραδοσιακών πηγών ενέργειας που από τη φύση τους ανανεώνονται και είναι διαρκώς διαθέσιμες. Οι ΑΠΕ ανανεώνονται μέσω του κύκλου της φύσης και θεωρούνται πρακτικά ανεξάντλητες. Υπάρχουν σε αφθονία στο περιβάλλον και είναι οι πρώτες μορφές ενέργειας που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο μέχρι τις αρχές του 20ου αιώνα, όπου και στράφηκε στην εντατική χρήση του άνθρακα και των υδρογονανθράκων. Επιπρόσθετα, για την εκμετάλλευσή τους δεν απαιτείται κάποια ενεργητική παρέμβαση, (εξόρυξη, άντληση, καύση) όπως συμβαίνει με τις μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας, απλώς διενεργείτε η εκμετάλλευση της ήδη υπάρχουσας ροής ενέργειας από τη φύση, ενώ ταυτόχρονα πρόκειται για "καθαρές" μορφές ενέργειας, η οποίες δεν αποδεσμεύουν υδρογονάνθρακες, διοξείδιο του άνθρακα ή τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα όπως οι υπόλοιπες πηγές που χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα.

Το ενδιαφέρον για την ευρύτερη αξιοποίηση των ΑΠΕ, καθώς και για την ανάπτυξη αξιόπιστων και οικονομικά αποδοτικών τεχνολογιών που δεσμεύουν το δυναμικό τους παρουσιάστηκε αρχικά μετά την πρώτη πετρελαϊκή χρήση του 1979 και παγιώθηκε την επόμενη δεκαετία, μετά τη συνειδητοποίηση των παγκόσμιων περιβαλλοντικών προβλημάτων. Για πολλές χώρες, οι ΑΠΕ αποτελούν μία σημαντική εγχώρια πηγή ενέργειας, με μεγάλες δυνατότητες ανάπτυξης σε τοπικό και εθνικό επίπεδο. Συνεισφέρουν σημαντικά στο ενεργειακό τους ισοζύγιο, συμβάλλοντας στη μείωση της εξάρτησης από το εισαγόμενο πετρέλαιο και στην ενίσχυση της ασφάλειας του ενεργειακού τους εφοδιασμού, ενώ παράλληλα συντελούν στην προστασία του περιβάλλοντος. Το κόστος των εφαρμογών ήπιων μορφών ενέργειας μειώνεται συνεχώς τα τελευταία είκοσι χρόνια και ειδικά η αιολική και υδροηλεκτρική ενέργεια, αλλά και η βιομάζα, μπορούν πλέον να ανταγωνίζονται παραδοσιακές πηγές ενέργειας.

Σε ενδεχόμενο συνέχειας της χρήσης ορυκτών καυσίμων μέχρις εξαντλήσεως των αποθεμάτων τους, τα επίπεδα του CO₂ αυξηθούν στο επίπεδο των 1500 ppm, όπου η ατμόσφαιρα θα είναι μη αναστρέψιμη στα προ-βιομηχανικά επίπεδα. Παρακάτω παρουσιάζεται μια γραφική παράσταση η οποία τονίζει την ανθρώπινη επιρροή στο κλίμα του πλανήτη στην Εικόνα 1.4.



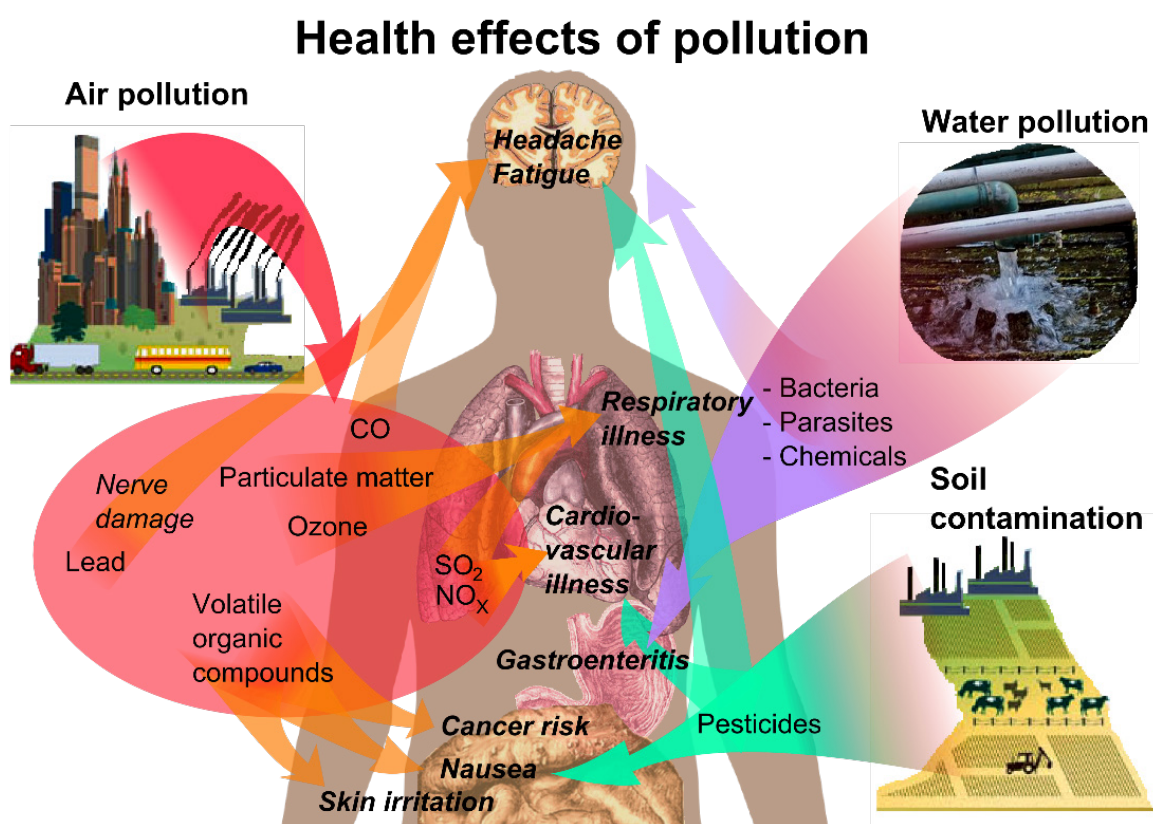
Εικόνα 1.4. Επίπεδα CO₂ της ατμόσφαιρας (NASA Global Climate Change, 2014)



Εικόνα 1.5. Επίπεδα CO₂ της ατμόσφαιρας στις 5 Νοεμβρίου 2006 (NASA, 2014)

Τα αέρια του θερμοκηπίου είναι ένα παγκόσμιο πρόβλημα, διότι εξαπλώνονται στην ατμόσφαιρα μέσω του αέρα. Εμφανίζεται περισσότερο CO₂ στο βόρειο ημισφαίριο, όπου υπάρχει μεγαλύτερο μέρος στεριάς και περισσότερες βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού τα φυτά απορροφούν περισσότερο CO₂, ενώ αντίθετα το χειμώνα που τα νεκρά φύλλα αποσυντίθενται, παρατηρείται αύξηση του CO₂ στην ατμόσφαιρα. Οι ωκεανοί απορροφούν περίπου το 25% των εκπομπών CO₂, γεγονός που αυξάνει την οξύτητα του νερού (NASA, 2014).

Οι επιπτώσεις της ρύπανσης του περιβάλλοντος εντοπίζονται στην ανθρώπινη υγεία. Πολλές ασθένειες που εμφανίζονται συχνά σήμερα στον ανθρώπινο οργανισμό, όπως το άσθμα και ο καρκίνος, έχουν βασικό αίτιο την μόλυνση του περιβάλλοντος. Για παράδειγμα, η ατμοσφαιρική ρύπανση συντελεί σε πιθανές λοιμώξεις του αναπνευστικού συστήματος, σε ερεθισμό του δέρματος, σε κεφαλαλγία και καρδιαγγειακές ασθένειες. Επιπλέον, μέσω των διαφόρων τροφίμων που καταναλώνουμε, εισέρχονται στον οργανισμό ποικίλες επιβαρυντικές ουσίες προερχόμενες από μολυσμένο έδαφος ή κατάλοιπα φυτοφαρμάκων έχοντας ως συνέπειες προβλήματα υγείας στον οργανισμό (εγκέφαλος, πνεύμονες, συκώτι, στομάχι). Η αυξημένη ηχορύπανση προκαλεί προβλήματα ακοής, διαταραχές ύπνου, ψυχικής και πνευματικής υγείας. Στο πόσιμο νερό αλλά και στο νερό χρήσης, συναντώνται αρκετές χημικές ουσίες και μικροοργανισμοί όπου με τη σειρά τους αυξάνουν τις πιθανότητες ασθένειας του ανθρώπινου οργανισμού.



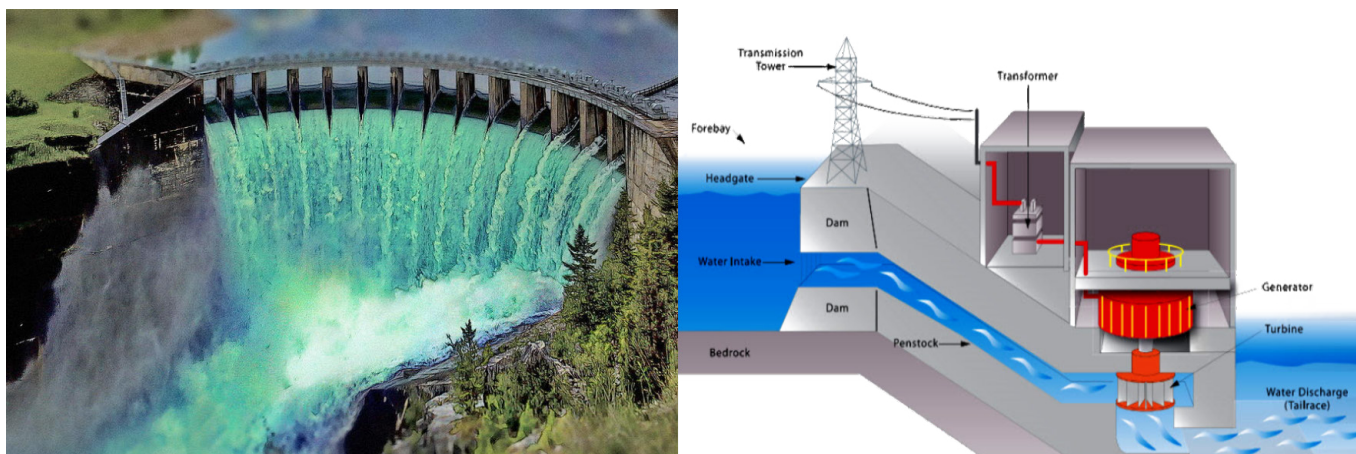
Εικόνα 1.6. Επιπτώσεις της ρύπανσης στην ανθρώπινη υγεία (Häggström, 2014)

1.2. Υδροηλεκτρική ενέργεια

Η δυναμική ενέργεια που εμπεριέχεται στο νερό όταν αυτό βρίσκεται σε περιοχές με μεγάλο υψόμετρο, μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια κατά τη ροή του σε χαμηλότερες περιοχές. Με την ανάπτυξη υδροηλεκτρικών εγκαταστάσεων (φράγμα, κλειστός αγωγός πτώσεως, υδροστρόβιλος, υδροταμειευτήρας, ηλεκτρογεννήτρια, διώρυγα φυγής) διενεργείται η εκμετάλλευση της ενέργειας του νερού για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο διοχετεύεται στο ηλεκτρικό δίκτυο της χώρας.

Η ενέργεια του νερού, αποτελεί μια ανανεώσιμη και πρακτικά ανεξάντλητη πηγή ενέργειας που εξυπηρετεί για αιώνες τους ανθρώπους προς την ανάπτυξη, καθώς πολλαπλοί μηχανισμοί υδροκίνησης χρησιμοποιούν τη δύναμη του νερού συμβάλλοντας σημαντικά στην πρόοδο της τοπικής οικονομίας πολλών περιοχών, με απόλυτα φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο.

Σε πολλά σημεία του ελληνικού χώρου συναντώνται παραδοσιακές, αλλά και σύγχρονες εγκαταστάσεις μικρών υδροηλεκτρικών έργων οι οποίες, ως επί το πλείστον, αξιοποιούν την ενέργεια του νερού για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.



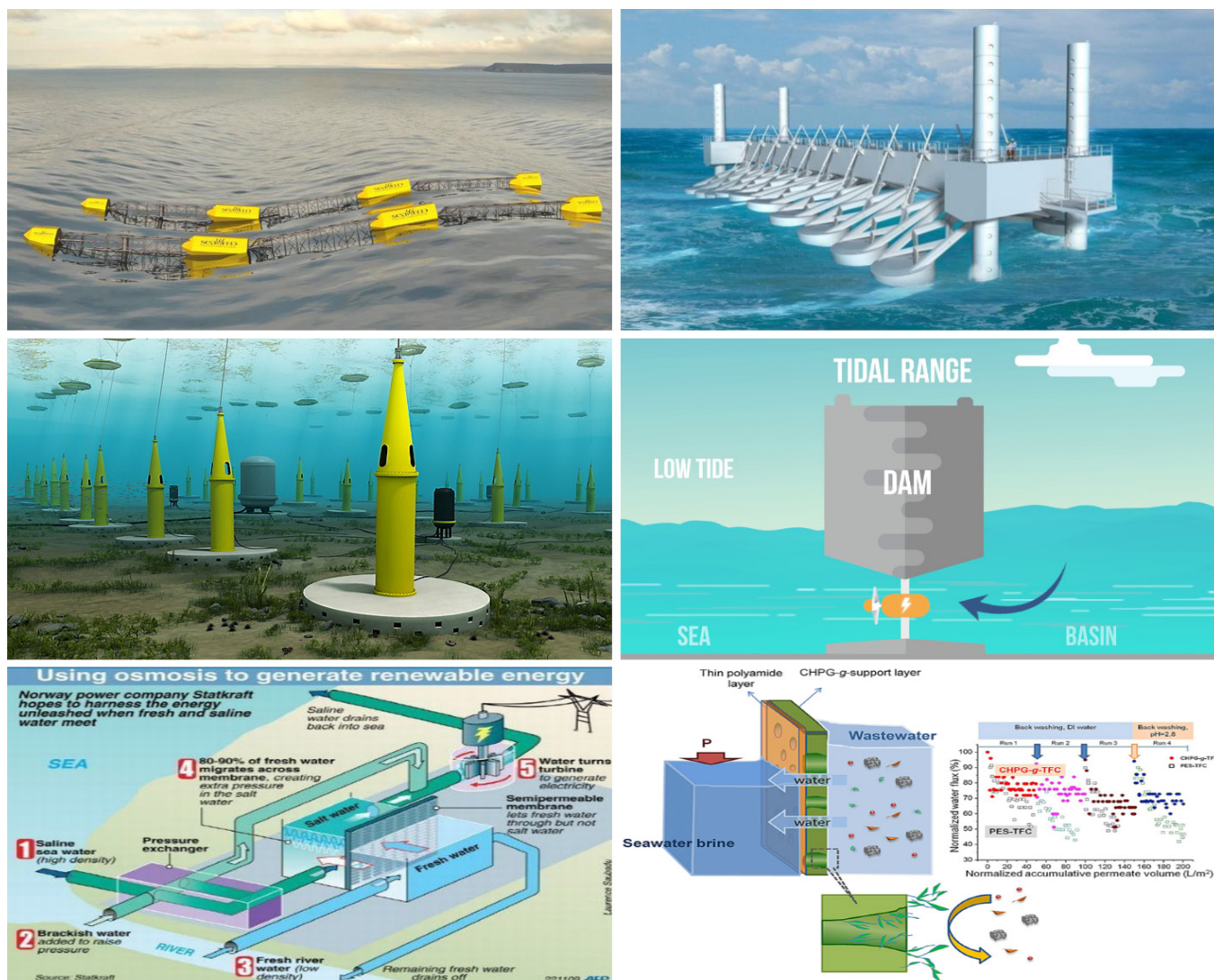
Εικόνα 1.7. (α) Υδροηλεκτρικό φράγμα στον ποταμό Flathead της πολιτείας Μοντάνα, ΗΠΑ. (β) Διάγραμμα λειτουργίας υδροηλεκτρικής μονάδας.

1.3. Ενέργεια από τους ωκεανούς

Η θάλασσα έχει τη δυνατότητα να προσφέρει τεράστια ποσά ενέργειας. Μέχρι στιγμής υπάρχουν τρεις βασικοί τρόποι εκμετάλλευσης της θαλάσσιας ενέργειας:

- **Κυματική ενέργεια:** Αποτελεί την εκμετάλλευση και τη μετατροπή της κινητικής ενέργειας των κυμάτων της θάλασσας σε ηλεκτρική ενέργεια.
- **Παλιρροϊκή ενέργεια:** Λόγω της βαρυτικής έλξης του Ήλιου και της Σελήνης, προκαλείται αυξομείωση της στάθμης των ωκεανών. Το νερό αποθηκεύεται καθώς ανεβαίνει και κατά την κάθοδο αναγκάζεται να περάσει μέσα από έναν υδροστρόβιλο, παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια.
- **Ενέργεια από θερμοκρασιακές διαφορές του νερού και των ωκεανών:** Η θερμική ενέργεια των ωκεανών μπορεί να αξιοποιηθεί με την εκμετάλλευση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του θερμότερου επιφανειακού νερού και του ψυχρότερου νερού του πυθμένα. Η διαφορά αυτή πρέπει να είναι τουλάχιστον $3,5^{\circ}\text{C}$ ώστε να είναι εκμεταλλεύσιμη από μια θερμική μηχανή.
- **Ωσμωτική ενέργεια:** Το πρώτο εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας με τη μέθοδο της ώσμωσης λειτουργεί στο Humber της Νορβηγίας, αξιοποιώντας τις διαφορές ωσμωτικής πίεσης που εμφανίζονται μεταξύ γλυκού και αλμυρού νερού στο δέλτα ενός ποταμού. Σε ένα ωσμωτικό εργοστάσιο ενέργειας, το θαλασσινό νερό χωρίζεται από το γλυκό με μία μεμβράνη. Το θαλασσινό νερό αντλεί το γλυκό νερό μέσω της μεμβράνης, αυξάνοντας έτσι την πίεση από τη μεριά του αλμυρού νερού. Η ενισχυμένη πίεση, με τη σειρά της δημιουργεί ενέργεια, μέσω της μηχανικής κίνησης ενός υδροστρόβιλου.

Τα πλεονεκτήματα από τη χρήση της ενέργειας των ωκεανών, εκτός του ότι αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας μηδενικών ρύπων, είναι το σχετικά μικρό κόστος κατασκευής των απαιτούμενων εγκαταστάσεων, η μεγάλη απόδοση (40-70 kW ανά μέτρο μετώπων κύματος) και η δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης του θαλασσινού νερού ως καύσιμο. Στα μειονεκτήματα αναφέρεται το κόστος μεταφοράς της ενέργειας στη στεριά.

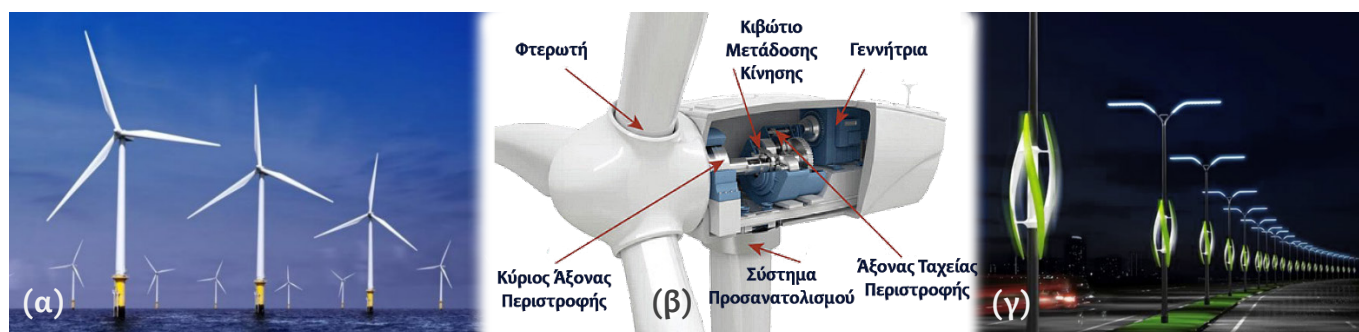


Εικόνα 1.8. Μηχανισμοί εκμετάλλευσης ενέργειας από τους ωκεανούς

1.4. Αιολική ενέργεια

Η αιολική ενέργεια, αποτελεί ουσιαστικά την εκμετάλλευση της κινητικής ενέργειας που προκαλείτε από την ταχύτητα του αέρα. Η ταχύτητα μετακίνησης των αέριων μαζών από μία περιοχή σε κάποια άλλη, οφείλεται στην ανομοιόμορφη επιφανειακή θερμοκρασία της Γης λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας. Με βάση τη σημερινή τεχνολογία, η κινητική ενέργεια των ανέμων θα μπορούσε να καλύψει πάνω από δύο φορές τις ανάγκες της ανθρωπότητας σε ηλεκτρική ενέργεια, γεγονός που συντελεί στην αλματώδη ανάπτυξη αιολικών πάρκων τα τελευταία χρόνια. Τα σύγχρονα συστήματα εκμετάλλευσης της αιολικής ενέργειας αφορούν κυρίως μηχανολογικές εγκαταστάσεις μετατροπής της ταχύτητας του ανέμου σε ηλεκτρική ενέργεια (ανεμογεννήτριες) με σημαντικότερη εφαρμογή τους, την τροφοδοσία ηλεκτρικού ρεύματος στο δίκτυο μιας χώρας. Υπάρχει βέβαια και η δυνατότητα αυτόνομης λειτουργίας, για την παραγωγή ηλεκτρικής

ενέργειας σε περιοχές οι οποίες δεν ηλεκτροδοτούνται, μηχανικής ενέργειας για χρήση σε αντλιοστάσια, καθώς και θερμότητας. Η ισχύς που παράγεται σε εφαρμογές αυτού του είδους είναι περιορισμένη, το ίδιο και η οικονομική τους σημασία. Η αιολική ενέργεια δημιουργείται έμμεσα από την ηλιακή ακτινοβολία, καθώς η ανομοιόμορφη θέρμανση της επιφάνειας της γης προκαλεί τη μετακίνηση αέριων μαζών από τη μια περιοχή στην άλλη, δημιουργώντας έτσι τους ανέμους.



Εικόνα 1.9. (α) Παράκτιο αιολικό πάρκο London Array UK, (β) αρχές λειτουργίας ανεμογεννήτριας και (γ) φωτορεαλιστική απεικόνιση ανεμογεννητριών κάθετου άξονα τοποθετημένες σε δρόμο ταχείας κυκλοφορίας (Power Engineering, 2016)

1.5. Γεωθερμική ενέργεια

Η γεωθερμική ενέργεια είναι η αποθηκευμένη ενέργεια, υπό μορφή θερμότητας, κάτω από τη σταθερή επιφάνεια της γης. Όπως προκύπτει από μετρήσεις σε γεωτρήσεις, σε ηφαίστεια και σε θερμές πηγές, το εσωτερικό της γης βρίσκεται σε θερμοκρασία η οποία υπερβαίνει τους 5000 °C στον πυρήνα. Η θερμότητα αυτή που περιέχεται στο εσωτερικό της γης και αποτελεί την γεωθερμική ενέργεια, πρακτικά θεωρείτε ανεξάντλητη μορφή ενέργειας για τα ανθρώπινα μέτρα. Η θερμοκρασία του υπεδάφους σε βάθη από 2 έως 100 m είναι σταθερή όλο τον χρόνο και κυμαίνεται από 14 έως 18 °C για τα ελληνικά εδάφη.

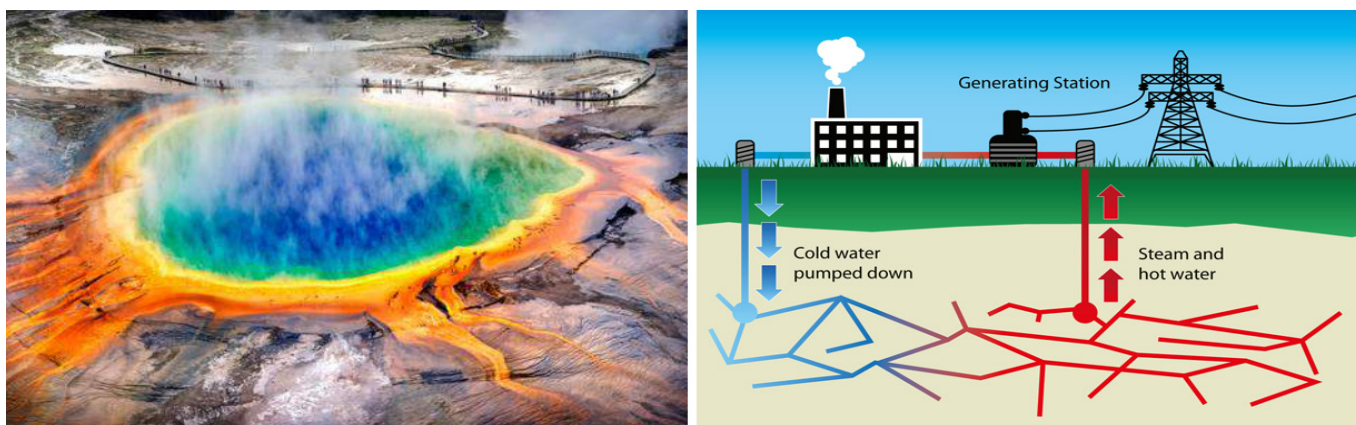
Σε μεγαλύτερα βάθη πλησιάζοντας προς τον πυρήνα, παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας η οποία κλιμακώνεται με τον όρο γεωθερμική βαθμίδα. Κοντά στην επιφάνεια της γης η γεωθερμική βαθμίδα έχει μέση τιμή περίπου 30 °C/km. Σε μερικές περιοχές, είτε λόγω ηφαιστειότητας σε πρόσφατη γεωλογική περίοδο, είτε λόγω ανόδου ζεστού νερού από μεγάλα βάθη μέσω ρηγμάτων, η γεωθερμική βαθμίδα είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τη μέση γήινη, με αποτέλεσμα σε σχετικά μικρό βάθος να απαντώνται υδροφόροι ορίζοντες που περιέχουν νερό ή ατμό υψηλής θερμοκρασίας. Οι περιοχές αυτές ονομάζονται γεωθερμικά πεδία, και εκεί η εκμετάλλευση της γεωθερμικής ενέργειας είναι εξαιρετικά συμφέρουσα. Τέτοιες περιοχές στη χώρα μας είναι τα ηφαιστειακά νησιά του Αιγαίου (Μήλος, Νίσυρος, Σαντορίνη, Λέσβος, Σαμοθράκη, κ.ά.), πολλές

περιοχές στη Μακεδονία και τη Θράκη (Νιγρίτα, Σιδηρόκαστρο, Νέο Εράσμιο, Νέα Κεσσάνη, Τυχερό Έβρου κ.α.), οι οποίες συνολικά απαριθμούνται σε 56 θερμές πηγές στον ελληνικό χώρο.

Η εκμετάλλευση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ υπεδάφους και επιφάνειας μπορεί να γίνει με την χρήση Γεωθερμικών Αντλιών Θερμότητας (ΓΑΘ) και δικτύου σωληνώσεων εντός του υπεδάφους έτσι ώστε να διενεργείται θέρμανση των χώρων κατά τη διάρκεια του χειμώνα και δροσισμός των χώρων κατά το καλοκαίρι. Η γεωθερμική ενέργεια είναι διαθέσιμη όλο τον χρόνο και δεν εξαρτάται από τις καιρικές συνθήκες της ατμόσφαιρας.

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

- Ηλεκτροπαραγωγή ($\theta > 90\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- Θέρμανση χώρων (με καλοριφέρ για $\theta > 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, με αερόθερμα για $\theta > 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, με ενδοδαπέδιο σύστημα ($\theta > 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- Κλιματισμό χώρων (αντλίες θερμότητας με συμπιεστές απορρόφησης για $\theta > 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, ή με υδρόψυκτες γεωθερμικές αντλίες θερμότητας για $\theta < 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- Θέρμανση θερμοκηπίων και εδαφών για την ενίσχυση της ανάπτυξης των φυτών ($\theta > 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), αλλά και για αντιπαγετική προστασία
- Ιχθυοκαλλιέργειες ($\theta > 15\text{ }^{\circ}\text{C}$) για την ανάπτυξη των ψαριών τα οποία ευδοκιμούν σε ορισμένες θερμοκρασίες
- Βιομηχανικές εφαρμογές ($\theta > 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) όπως αφαλάτωση θαλασσινού νερού, ξήρανση αγροτικών προϊόντων, κλπ
- Θερμά λουτρά για $\theta \approx 25\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$



Εικόνα 1.10. (α) Η θερμή πηγή Grand Prismatic Spring στο Εθνικό Πάρκο του Yellowstone στις Ηνωμένες Πολιτείες. (β) Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με γεωθερμία

1.6. Ενέργεια από βιομάζα

Η βιομάζα με την ευρύτερη έννοια του όρου περιλαμβάνει οποιοδήποτε υλικά προέρχονται από ζωντανούς οργανισμούς. Συγκεκριμένα, η βιομάζα που προορίζεται για παραγωγή ενέργειας, περιλαμβάνει κάθε τύπο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή στερεών, υγρών ή αέριων καυσίμων. Πρακτικά υπάρχουν δύο τύποι βιομάζας: οι υπολειμματικές μορφές (φυτικά, ζωικά υπολείμματα, αστικά λύματα, απορρίμματα και υποπροϊόντα μεταποίησης) και η φυτικές ύλες που προέρχονται από φυσικά οικοσυστήματα και ειδικές ενεργειακές καλλιέργειες.

Η βιομάζα αποτελεί μία δεσμευμένη και αποθηκευμένη μορφή της ηλιακής ενέργειας και είναι αποτέλεσμα της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των φυτικών οργανισμών. Μέσω της χλωροφύλλης η ηλιακή ενέργεια μετασχηματίζεται, χρησιμοποιώντας ως βασικές πρώτες ύλες το CO₂ της ατμόσφαιρας και νερό και ανόργανα συστατικά του εδάφους.

Από τη στιγμή που σχηματίζεται, η βιομάζα μπορεί κάλλιστα να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας, η οποία είναι δυνατό να συμβάλλει σημαντικά στην ενεργειακή επάρκεια αντικαθιστώντας τα συνεχώς εξαντλούμενα αποθέματα ορυκτών καυσίμων. Επιπλέον, με τη μέθοδο της τριτογενούς οικολογικής καύσης, η οποία δημιουργείται διοχετεύοντας αέρα υψηλής θερμοκρασίας περιμετρικά και καθ' ύψος του χώρου καύσης, επιτυγχάνεται η ανάφλεξη των καυσαερίων με αποτέλεσμα τη μείωση στο ελάχιστο των εκλυόμενων ρύπων, καθιστώντας τη χρήση της βιομάζας πλέον φιλική προς το περιβάλλον.

Οι βασικότερες εφαρμογές με καύσιμο τη βιομάζα είναι:

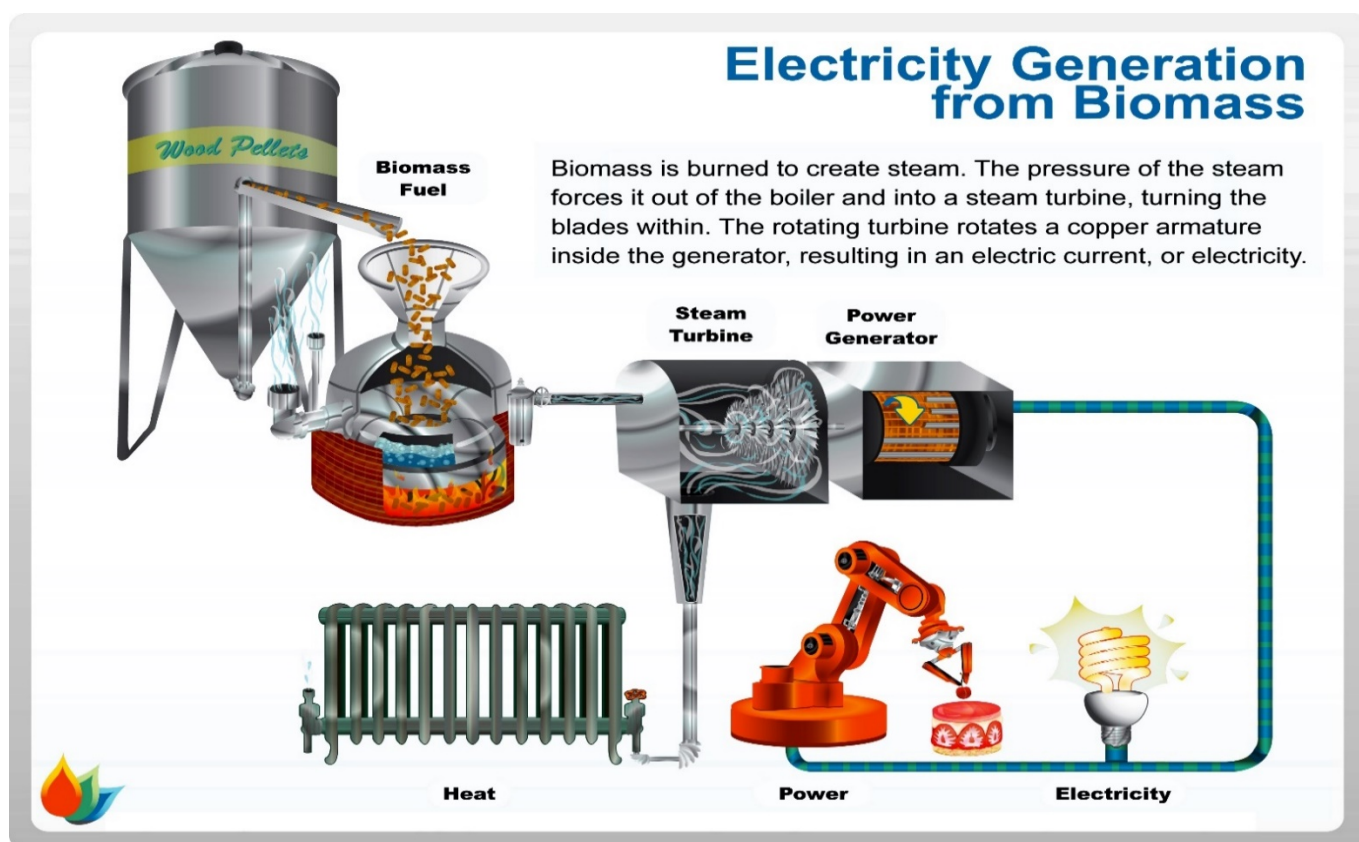
- Θέρμανση θερμοκηπίων.
- Θέρμανση κτιρίων με καύση βιομάζας σε ατομικούς/κεντρικούς λέβητες.
- Παραγωγή ενέργειας και θέρμανση σε γεωργικές βιομηχανίες (από τα υπολείμματα της παραγωγικής διαδικασίας).
- Παραγωγή ενέργειας και θέρμανση σε βιομηχανίες ξύλου (από τα υπολείμματα της επεξεργασίας ξύλου).
- Τηλεθέρμανση κατοικημένων περιοχών (προμήθεια ζεστού νερού χρήσης και θέρμανσης χώρων σε σύνολα κατοικιών μέσω κεντρικού σταθμού παραγωγής θερμότητας).
- Παραγωγή ενέργειας σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού και Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) (μέσω καύσης του βιοαερίου που παράγεται από την αναερόβια χώνευση των υγρών αποβλήτων σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού, και των απορριμμάτων

σε ΧΥΤΑ σε μηχανές εσωτερικής καύσης για την παραγωγή θέρμανσης ή ηλεκτρικής ενέργειας) (Commission, 1994), (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, 2017).

- Υγρά βιοκαύσιμα.

Ο όρος βιοκαύσιμα χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για υγρά καύσιμα που χρησιμοποιούνται συνήθως στον τομέα των μεταφορών. Τα πιο συνηθισμένα είναι το βιοντήζελ, ο μεθυλεστέρας (ο οποίος παράγεται από ελαιούχους σπόρους πχ ηλίανθος, ελαιοκράμβη, κ.ά. και χρησιμοποιείται είτε μόνος του είτε σε μίγμα πετρελαίου κίνησης σε πετρελαιοκινητήρες) και η βιοαιθανόλη η οποία παράγεται από σακχαρούχα, κυτταρινούχα κι αμυλούχα φυτά (σιτάρι, καλαμπόκι, σόργο, τεύτλα, κ.ά.) και χρησιμοποιείται είτε ως έχει σε βενζινοκινητήρες που έχουν υποστεί μετατροπή, είτε σε μίγμα με βενζίνη σε κανονικούς βενζινοκινητήρες, είτε μετατρέπεται σε πρόσθετο βενζίνης.

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



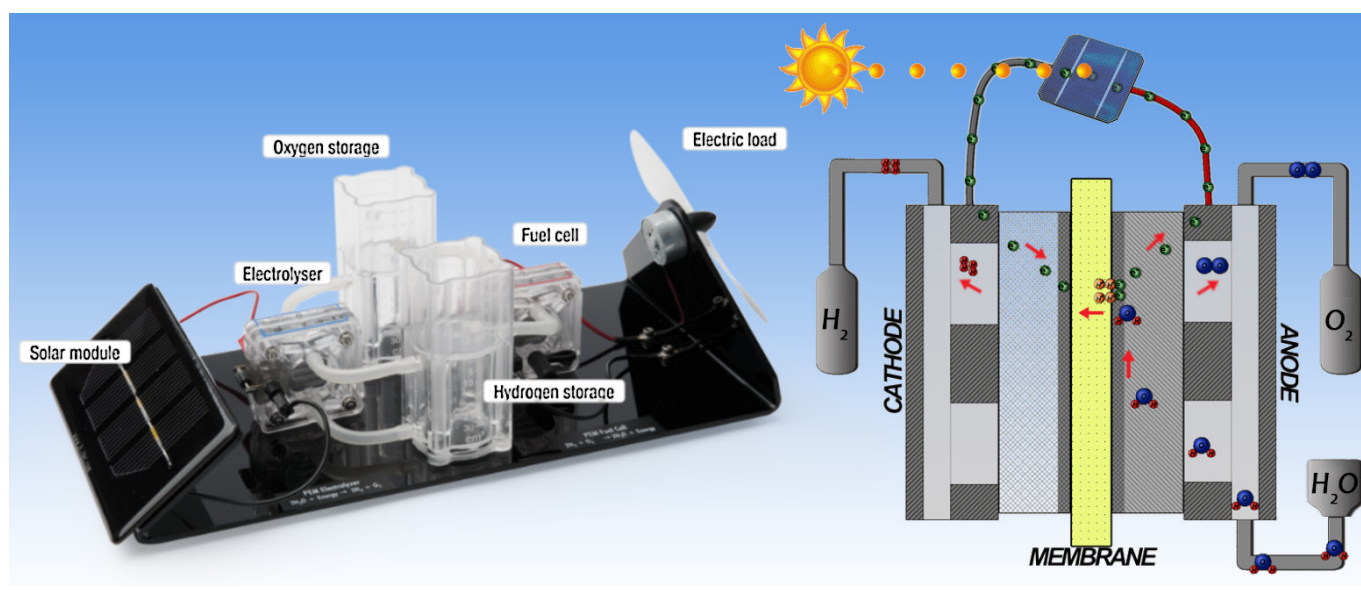
Εικόνα 1.11. Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τη χρήση βιομάζας (Biomass Innovation Center, 2017)

1.7. Υδρογόνο

Το υδρογόνο αποτελεί το 90% του σύμπαντος και είναι το ελαφρύτερο και μικρότερο στοιχείο στην φύση. Στη Γη βρίσκεται κυρίως σε ενώσεις όπως το νερό, το φυσικό αέριο κ.α. Εκτιμάται ότι το υδρογόνο θα αποτελέσει ένα καύσιμο που θα χρησιμοποιείται στο μέλλον, τόσο στις κατοικίες όσο και στα μεταφορικά μέσα. Έχει το πλεονέκτημα κατά την καύση του να μην ρυπαίνει την ατμόσφαιρα, αφού παράγεται μόνο θερμότητα και νερό.

Μια μέθοδος παραγωγής υδρογόνου είναι μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού, δηλαδή μιας διαδικασίας κατά την οποία το νερό διασπάται με τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος σε υδρογόνο και οξυγόνο. Συνεπώς, το υδρογόνο θεωρείται πρακτικά ανεξάντλητο.

Ο ηλεκτρισμός που απαιτείται για την παραγωγή υδρογόνου από νερό ενδείκνυται να προέρχεται από κάποια ΑΠΕ (πχ ηλιακή ενέργεια), ώστε η διαδικασία να είναι απόλυτα φιλική προς το περιβάλλον. Στη συνέχεια το υδρογόνο αποθηκεύεται σε κατάλληλες δεξαμενές ώστε να είναι διαθέσιμο για χρήση. Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κατάλληλα τροποποιημένους καυστήρες, λέβητες και κινητήρες εσωτερικής καύσης. Ιδανική ενεργειακή του εφαρμογή αποτελούν οι κυψέλες καυσίμου (fuel cells) οι οποίες επιτρέπουν την παραγωγή ηλεκτρισμού από την ένωση υδρογόνου και οξυγόνου που υπάρχει στον αέρα. Η κυψέλη καυσίμων λειτουργεί παρόμοια με έναν ηλεκτρικό συσσωρευτή (μπαταρία). Διαθέτει δύο ηλεκτρόδια, μια άνοδο και μια κάθοδο, τα οποία χωρίζονται από μια μεμβράνη. Το οξυγόνο περνά πάνω από το ένα ηλεκτρόδιο και το υδρογόνο από το άλλο. Το μοριακό υδρογόνο δίνει ηλεκτρόνια (παραγωγή ρεύματος) ενώ τα πρωτόνια ενώνονται με το οξυγόνο δημιουργώντας νερό.



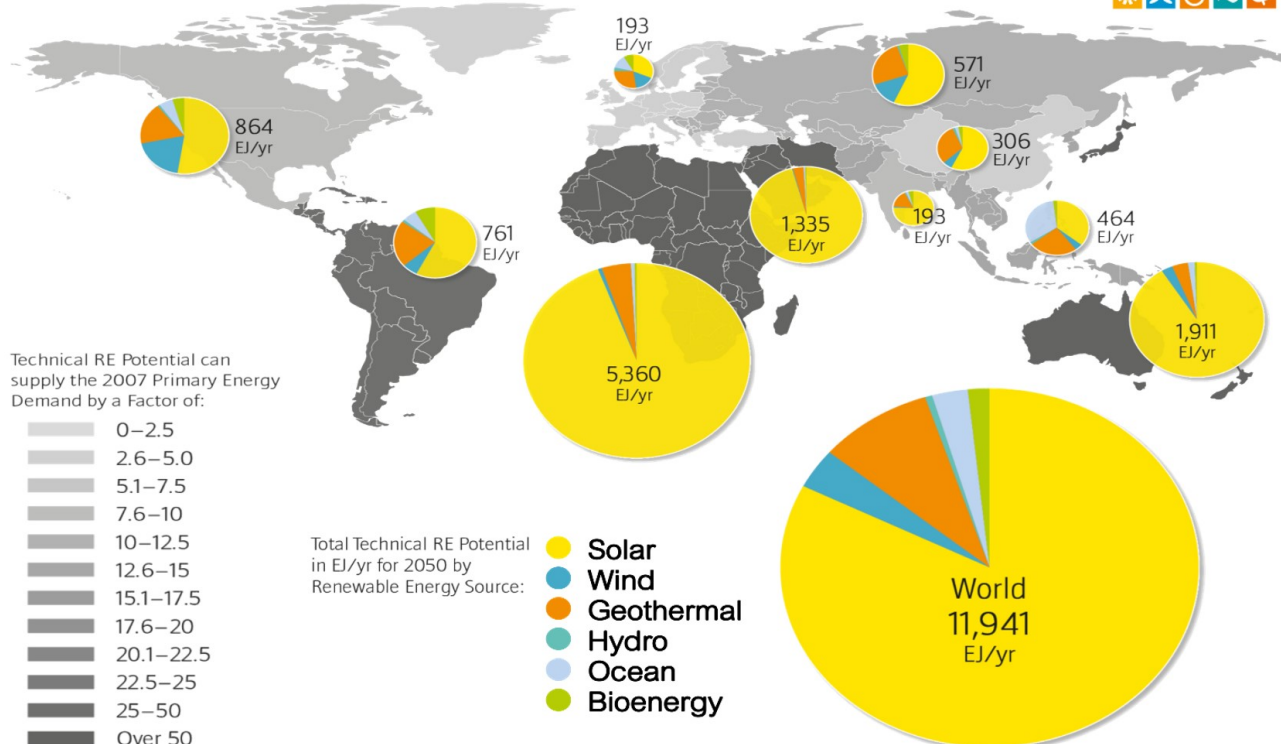
Εικόνα 1.12. Κυψέλη καυσίμου (fuel cell) υδρογόνου

1.8. Ηλιακή ενέργεια

Συγκρίνοντας τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μεταξύ τους, παρατηρείται ότι η ηλιακή ενέργεια προσδίδει τις μεγαλύτερες ποσότητες ενέργειας και προφανώς είναι ο κύριος λόγος που έλκυσε το περισσότερο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον (Εικόνα 1.13).

Total technical renewable energy potential in EJ/yr

REN21 Renewable Energy Policy Network for the 21st Century



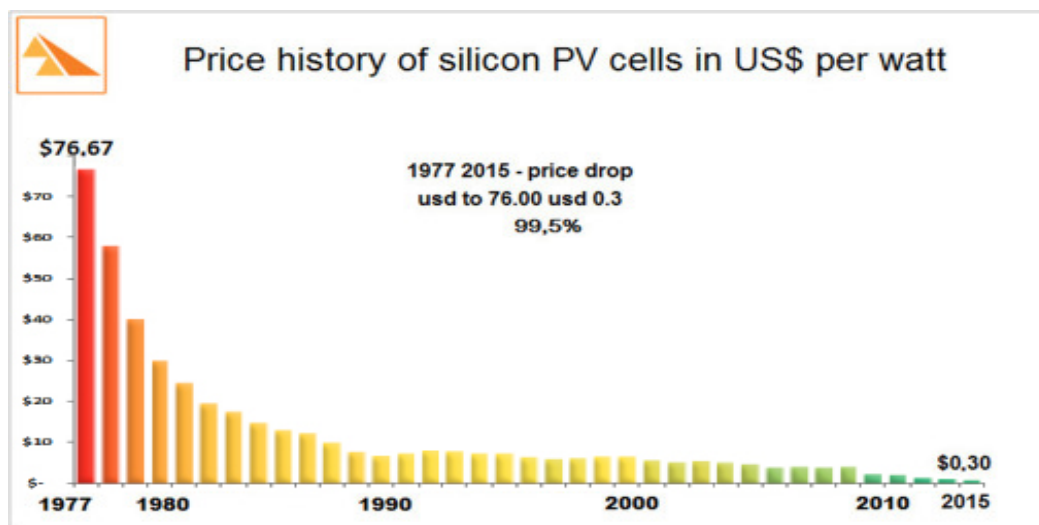
Εικόνα 1.13. Συνολικά διαθέσιμες ποσότητες ΑΠΕ σε παγκόσμια και περιφερειακά δυναμικά με βάση την ανασκόπηση των μελετών που δημοσιεύθηκαν από Krewitt et. al. το 2009 (Renewable Energy Policy Network, 2017) [10^4 EJ $\approx 3 \cdot 10^6$ TWh].

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

επιφάνεια της γης ένα ποσοστό, 7.82% εκπέμπεται στο υπεριώδες, 47.33% στο ορατό και 44.85% στο υπέρυθρο κομμάτι του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής (S.R. Wenham, 1994).

Η ενέργεια με την οποία τροφοδοτεί ο ήλιος την γη κυμαίνεται στα 10^{24} Joule το χρόνο. Οι ετήσιες ανάγκες του πλανήτη μας κυμαίνονται στα 10^{20} J (International Energy Agency, 2013), ποσό ενέργειας που ισοδυναμεί με την καύση περίπου $8 \cdot 10^9$ τόνων άνθρακα. Συγκεντρώνοντας τα παραπάνω δεδομένα συνεπάγεται ότι η ενέργεια που προσπίπτει σε διάρκεια 60 λεπτών ηλιοφάνειας στη γη ισοδυναμεί με την ολική ενέργεια που καταναλώνεται παγκοσμίως σε ένα χρόνο. Εναλλακτικά, συμπεραίνεται ότι αρκεί να καλυφθεί το 1% της στερεάς επιφάνειας της γης από ηλιακές συσκευές με μέση απόδοση 10% ώστε να παραχθεί η απαιτούμενη ενέργεια.

Τα ηλιακά συστήματα πληρούν τις προϋποθέσεις ώστε να καλύψουν τις ανθρώπινες ενεργειακές ανάγκες, ωστόσο δεν χρησιμοποιούνται σε τόση μεγάλη κλίμακα όση θα μπορούσαν, παρά την μεγάλη ερευνητική δραστηριότητα που παρατηρείται στον παραπάνω τομέα. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι το κόστος παραγωγής τους είναι “σχετικά” υψηλό συγκριτικά με τις αποδόσεις που προσφέρουν. Επιπλέον, μια σημαντική πρόκληση που συναντάται στα ευρέως χρησιμοποιούμενα φωτοβολταϊκά πυριτίου, είναι οι τρόποι παρασκευής τους όσο αναφορά τους εκπεμπόμενους ρύπους από την ενέργεια που καταναλώνεται κατά την παραγωγή τους, καθώς και αποτελεσματικούς μεθόδους ανακύκλωσης των υλικών που τα συντελούν (Granata et al., 2014; Wong, Royapoor & Chan, 2016). Για ένα μέσο καταναλωτή, η εγκατάσταση ενός συστήματος που θα κάλυπτε πλήρως τις οικιακές ανάγκες αποτελεί μια επένδυση η οποία δύναται να αποσβεσθεί σε περίπου 8 με 12 χρόνια (Mytafides, Dimoudi & Zoras, 2017). Πέραν του κόστους της φωτοβολταϊκής διάταξης (η οποία καλύπτει μεγάλη επιφάνεια λόγω της σχετικά μικρής της απόδοσης), η εγκατάσταση πιθανώς να συνοδεύεται και από συσσωρευτές ηλεκτρικής ενέργειας για την αποθήκευση και τη χρήση κατά τις ώρες που δεν θα υπάρχει ηλιοφάνεια ικανή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε περιπτώσεις που ο καταναλωτής επιθυμεί μια ενεργειακή αυτονομία χωρίς την παροχή ρεύματος στο δίκτυο της περιοχής. Είναι πάντως ενθαρρυντικό το γεγονός ότι σημειώνεται σταθερή μείωση του κόστους των φωτοβολταϊκών συστημάτων όπως φαίνεται παρακάτω στην Εικόνα 1.14.



Εικόνα 1.14. Ιστορικό διάγραμμα τιμών φωτοβολταϊκών πυριτίου από το 1977 έως το 2015 (Bloomberg New Energy Finance, 2015)

Η εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας και η μετατροπή της σε χρήσιμες μορφές ενέργειας συνήθως διενεργείται με τις δύο μεθόδους που αναφέρονται παρακάτω:

1. Με ενδιάμεση μετατροπή της ακτινοβολίας σε θερμότητα (θερμική μέθοδος), μέσω ηλιοθερμικών συστημάτων, στις οποίες η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται αρχικά σε θερμότητα και μπορεί είτε να είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμη, ή μέσω κατάλληλης επεξεργασίας να μετατραπεί σε μηχανική ή ηλεκτρική ενέργεια. Σημαντική εφαρμογή συναντάται σε εγκαταστάσεις συγκέντρωσης ηλιακής ακτινοβολίας, όπου πλήθος από ανακλαστήρες παρακολουθήσης της ηλιακής τροχιάς, συγκεντρώνουν το ηλιακό φως σε έναν κεντρικό δέκτη πάνω σε έναν πύργο. Το υγρό εργασίας του δέκτη θερμαίνεται περίπου στους 1000 °C και στη συνέχεια χρησιμοποιείται ως πηγή θερμότητας για συστήματα παραγωγής ή αποθήκευσης ενέργειας.
2. Με απευθείας μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική (φωτονική μέθοδος) μέσω των φωτοβολταϊκών συστημάτων, όπου κατάλληλα υλικά απορροφούν φωτόνια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μετατρέποντας την ενέργειά τους σε ηλεκτρισμό.

Τα συστήματα που χρησιμοποιούνται για την αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες (Miller, 2010; A. Steinfeld, 2005):

- Τα παθητικά ηλιακά συστήματα, τα οποία λειτουργούν αυτόνομα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν συλλέγοντας αρχικά την ηλιακή ακτινοβολία σε υλικά με αυξημένη ικανότητα θερμικής αποθήκευσης. Έπειτα η αποθηκευμένη θερμότητα με κατάλληλη

εφαρμογή μπορεί να συμβάλει στη θέρμανση ή το δροσισμό ενός εσωτερικού χώρου μέσω των φαινομένων της άνωσης και του φυσικού ελκυσμού (Trombe wall, solar chimney).

- Τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα, τα οποία σε αντίθεση με τα παθητικά δεν εκμεταλλεύονται απλά τα φυσικά φαινόμενα μετάδοσης της θερμότητας, αλλά χρησιμοποιούν και μηχανικά μέσα. Τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα διακρίνονται σε τεχνολογίες χαμηλής απόδοσης (δηλαδή χαμηλών ή μέσων θερμοκρασιών) και σε τεχνολογίες υψηλής απόδοσης (δηλαδή υψηλών θερμοκρασιών). Τα ηλιακά συστήματα χαμηλής απόδοσης περιλαμβάνουν τους ηλιακούς συλλέκτες νερού ή κενού, ενώ τα ηλιακά συστήματα υψηλής απόδοσης περιλαμβάνουν τα συστήματα συγκεντρωτικών συλλεκτών. Η πιο διαδεδομένη μορφή ενεργητικών ηλιακών συστημάτων είναι οι ηλιακοί θερμοσίφωνες.
- Τα φωτοβολταϊκά συστήματα, δηλαδή σε διατάξεις οι οποίες αξιοποιώντας την ηλιακή ακτινοβολία και το φωτοβολταϊκό φαινόμενο παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα. Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο περιγράφεται ως η πόλωση των ηλεκτρικών φορτίων που συμβαίνει σε συγκεκριμένα υλικά όταν αυτά εκτεθούν σε φωτεινή ακτινοβολία. Κάτι τέτοιο παρατηρείται στα φυσικά στοιχεία που ανήκουν συνήθως στην ομάδα των ημιαγωγών. Η πόλωση των ηλεκτρικών φορτίων μεταφράζεται ως η δημιουργία δυναμικού μεταξύ των δημιουργούμενων πόλων.
- Τα φωτοηλεκτροχημικά / φωτοχημικά / φωτοκαταλυτικά / φωτοβιολογικά συστήματα, τα οποία μπορούν να μετατρέψουν μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας σε χημική ενέργεια, όπως γίνεται στη φωτοσύνθεση ή στη διάσπαση του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο και να μετατρέψουν το υπόλοιπο σε ηλεκτρική ενέργεια (όπως και τα φωτοβολταϊκά συστήματα).



Εικόνα 1.15. (α) Εγκατάσταση συγκέντρωσης ηλιακής ακτινοβολίας στη Σεβίλλη της Ισπανίας. (β) Φωτοβολταϊκό πάρκο στο Les Mées της Γαλλίας.

Θεωρητικό μέρος

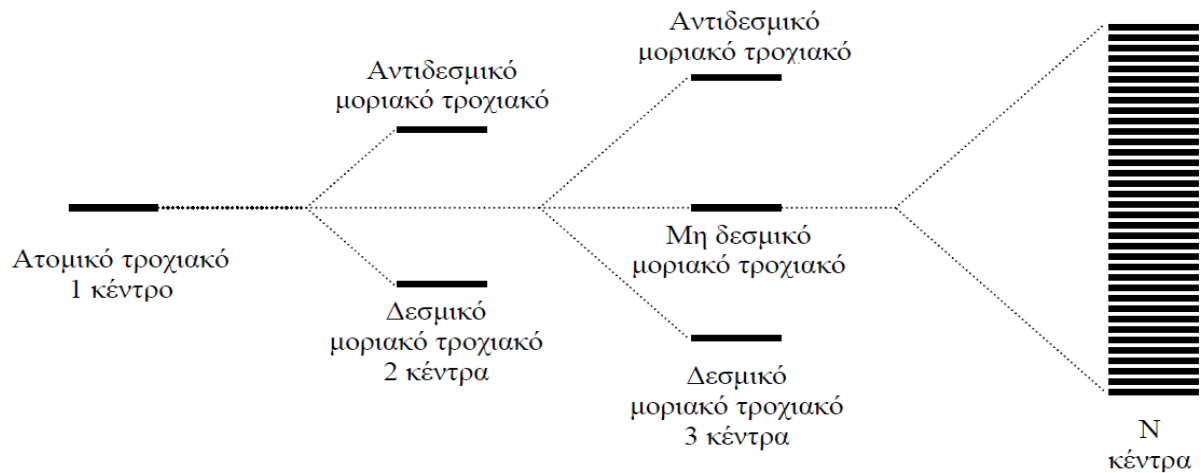
2. ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

2.1. Ημιαγώγιμα υλικά

Κάθε στερεό σώμα αποτελείται από πλήθος ατόμων και κάθε άτομο περιλαμβάνει έναν πυρήνα και έναν αριθμό ηλεκτρονίων, που περιφέρονται γύρω από αυτόν. Ο πυρήνας φέρει θετικό ηλεκτρικό φορτίο και τα ηλεκτρόνια αρνητικό. Τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας ονομάζονται ηλεκτρόνια σθένους. Κάθε ηλεκτρόνιο σθένους έχει μια συγκεκριμένη ενέργεια, δηλαδή, βρίσκεται σε μια συγκεκριμένη στάθμη ενέργειας. Ηλεκτρική αγωγιμότητα ονομάζεται η κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα σε ένα σώμα. Σύμφωνα με τα ηλεκτρικά τους χαρακτηριστικά, τα υλικά προσδιορίζονται ως αγωγοί, μονωτές ή ημιαγωγοί του ηλεκτρισμού.

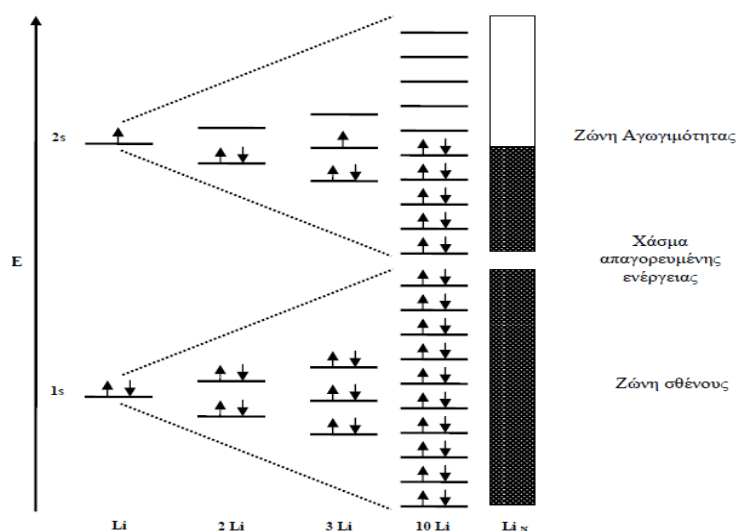
2.1.1. Θεωρία ενεργειακών ζωνών

Στην περίπτωση απομόνωσης ενός ατόμου, τότε το σύστημα αποτελείται από έναν πυρήνα και τα ατομικά τροχιακά των ηλεκτρονίων. Εάν υποθέσουμε ότι δυο άτομα σχηματίσουν ένα μόριο, τότε το μόριο που θα σχηματιστεί θα έχει δυο πυρήνες, στους οποίους τα τροχιακά στα οποία θα αναφέρεται ο σχηματισμός του μορίου θα ανήκουν σε δυο κέντρα. Τα τροχιακά αυτά θα είναι, το ένα δεσμικό και το άλλο αντιδεσμικό. Στην περίπτωση τριών ατόμων σε ένα σχηματισμό μορίου, θα έχουμε το σχηματισμό ενός συστήματος τριών κέντρων με τα αντίστοιχα τροχιακά που θα είναι το δεσμικό, το αντιδεσμικό και το μη δεσμικό. Γενικότερα, στην περίπτωση N ατόμων που έλκονται για το σχηματισμό δεσμών, αποδίδεται σύστημα N κέντρων όπου θα συντελείται από N τροχιακά τα οποία θα συνυπάρχουν αλληλεπικαλυπτόμενα το ένα κοντά στο άλλο σχηματίζοντας μια ζώνη όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 2.1. (Τσαγκάρης & Περλεπές, 1987).



Εικόνα 2.1. Σχηματισμός ενιαίας ενεργειακής ζώνης σε μεταλλικό πλέγμα (Τσαγκάρης & Περλεπές, 1987)

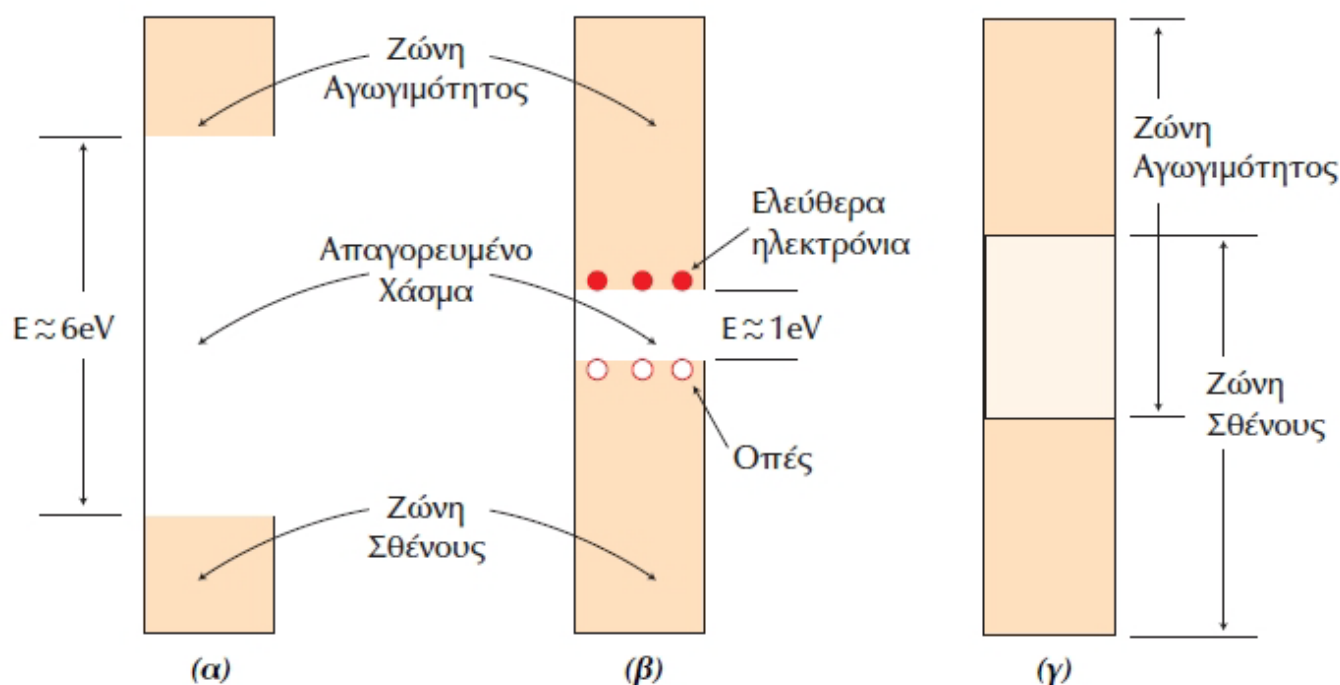
Εάν το πλήθος των ηλεκτρονίων επαρκεί ώστε να πληρείται η ζώνη από ηλεκτρόνια τότε η ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους. Εάν αντίθετα το πλήθος των ηλεκτρονίων δεν επαρκεί για το σκοπό αυτό, τότε η ζώνη εμφανίζεται ως μερικώς συμπληρωμένη και ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας. Μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας υφίσταται ένα ενεργειακό διάκενο το οποίο ονομάζεται χάσμα απαγορευμένης ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μεταβούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας μέσω απλών θερμικών διαδικασιών, όμως μπορούν να κινηθούν στη ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα το υλικό να καθιστάτε ηλεκτρικά αγωγίμο. Σε ορισμένες περιπτώσεις αγωγίμων υλικών (μετάλλων) είναι δυνατόν να είναι άδεια η ζώνη αγωγιμότητας χωρίς όμως να υπάρχει χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας.



Εικόνα 2.2. Μερικώς συμπληρωμένη ζώνη αγωγιμότητας μετάλλου (Τσαγκάρης & Περλεπές, 1987)

Το εύρος του ενεργειακού χάσματος είναι ο παράγοντας κατηγοριοποίησης των στερεών σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές. Οι μονωτές έχουν ενεργειακό χάσμα (E_g) μεγαλύτερο των 4 eV όπως για παράδειγμα το διαμάντι ($E_g \sim 5.3$ eV), οι οποίοι εμφανίζουν αμελητέα συγκέντρωση ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας.

Τα υλικά τα οποία χαρακτηρίζονται ως ημιαγωγοί, παρουσιάζουν ενεργειακό χάσμα το οποίο συνήθως εκτείνεται σε λιγότερο από 4 eV και η πυκνότητα ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (ή των οπών στη ζώνη σθένους) είναι συνήθως μικρότερη από 10^{20} cm^{-3} . Αυτή η διάκριση των στερεών απεικονίζεται στην Εικόνα 2.3.



Εικόνα 2.3. Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών για (α) μονωτή, (β) ημιαγωγό και (γ) αγωγό.

Η ενέργεια της τελευταίας κατειλημμένης στάθμης ενός σώματος σε απόλυτα μηδενική θερμοκρασία ονομάζεται ενέργεια Fermi E_F . Τυπικές τιμές της ενέργειας Fermi κυμαίνονται περίπου στα 5 eV και δίνεται από τον τύπο:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (2.1)$$

όπου n : ο αριθμός ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου.

2.1.2. Ημιαγωγοί θετικού και αρνητικού τύπου (p – n)

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε δύο τύπους:

- Ενδογενείς ημιαγωγοί (intrinsic semiconductors) όπως Si, Ge και
- Εξωγενείς ημιαγωγοί (extrinsic semiconductors) όπως ZnO, NiO και TiO₂.

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς το χάσμα απαγορευμένης ενέργειας (E_g) μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας είναι σχετικά μικρό. Με μια αύξηση της θερμοκρασίας, ηλεκτρόνια (e^-) δύναται να μεταπηδούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας έχοντας ως αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας και τη δημιουργία κενών θέσεων (οπών, h^+) στη ζώνη σθένους. Σε ένα καθαρό κρύσταλλο ενδογενή ημιαγωγού, ο αριθμός των ενδογενών παραγόμενων ηλεκτρονίων είναι ίσος με τον αριθμό των οπών (Χαριτάνη, 2005). Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι ενδογενείς ημιαγωγοί συμπεριφέρονται σαν μονωτές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενδογενή ημιαγωγού είναι το πυρίτιο (Si).

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

Τα επιπλέον ηλεκτρόνια, τοποθετούνται στο σύνολο τους λίγο χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του μονωτή ή του ημιαγωγού και σχηματίζουν μια στενή ζώνη που ονομάζεται επίπεδο δότη ή στάθμη δότη (donor level). Ο μονωτής ή ημιαγωγός μικρής αγωγιμότητας μετατρέπεται σε ημιαγωγός καλής αγωγιμότητας διότι αυτά τα επιπλέον ηλεκτρόνια δύναται να μεταβαίνουν εύκολα, με μια μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, στη ζώνη αγωγιμότητας. Επειδή η

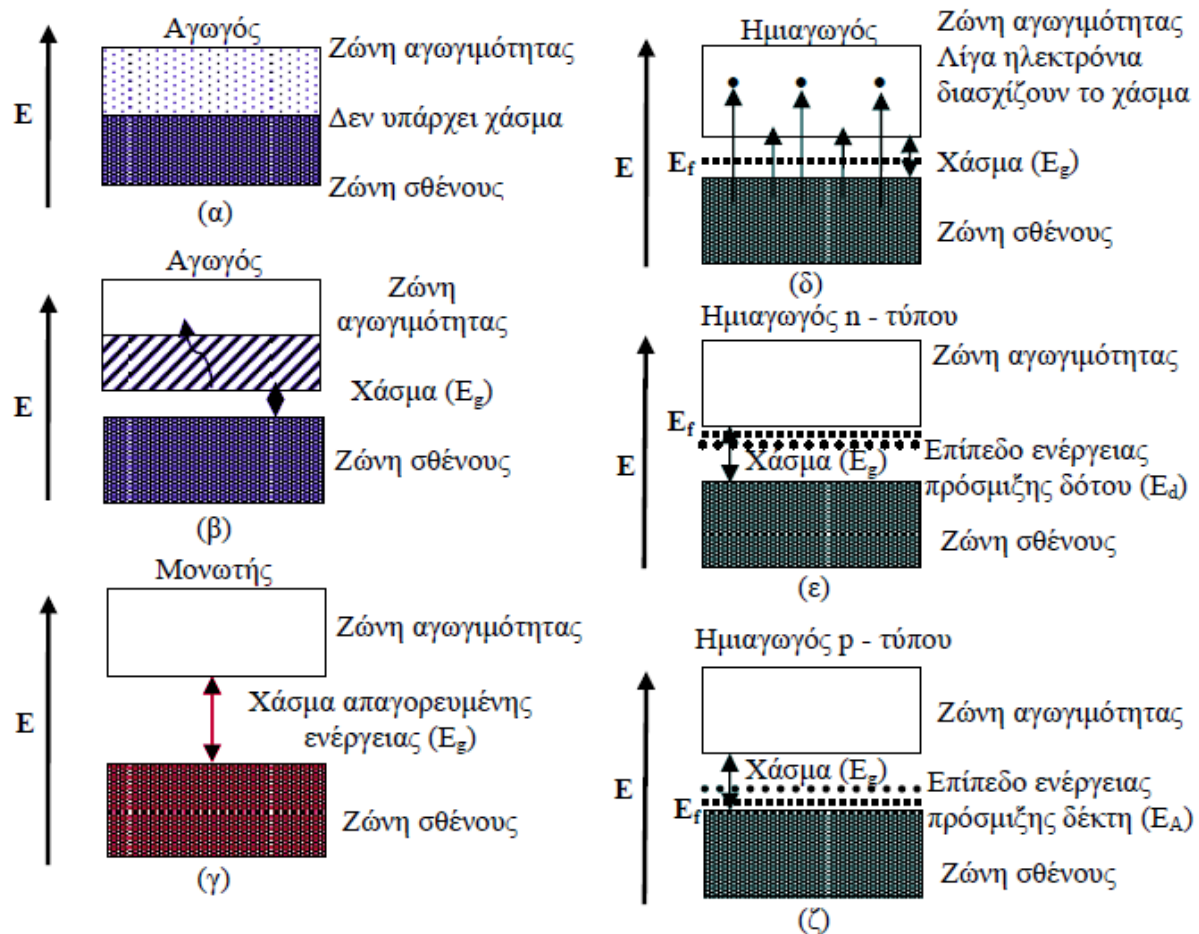
αγωγιμότητα αυτή οφείλεται στην παρουσία ηλεκτρονίων, δηλαδή στην περίσσεια αρνητικών (negative) φορτίων στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, ονομάζεται ημιαγωγός **n-τύπου**.

Στην περίπτωση που στο Si προστεθεί στοιχείο της *III* ομάδας του περιοδικού πίνακα (π.χ. βορείου -B, αργιλίου -Al, γαλλίου -Ga) με ηλεκτρονιακή διάταξη $ns^2 np^1$, προκύπτει ημιαγωγός p-τύπου. Λόγω των τριών ηλεκτρονίων η πρόσμιξη μπορεί να σχηματίσει τρεις μόνο δεσμούς με τα γειτονικά άτομα Si. Έτσι προκαλείται έλλειμμα ηλεκτρονίων και συνεπώς δημιουργούνται άδειες ζώνες που μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια. Οι ζώνες αυτές αποτελούν το επίπεδο του αποδέκτη (acceptor level) και βρίσκονται συνήθως κοντά στη ζώνη σθένους του μονωτή ή του ημιαγωγού μικρής αγωγιμότητας που δέχεται την πρόσμιξη. Έτσι τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του υλικού δύναται να μεταπηδούν, με την αύξηση της θερμοκρασίας, στο επίπεδο του αποδέκτη όπου υπάρχει κενό ηλεκτρονίων που μπορεί να δεχτεί. Με τη μεταπήδηση αυτή σχηματίζονται κενές θετικές οπές στη ζώνη σθένους του υλικού που δέχεται την πρόσμιξη. Η μετακίνηση των θετικών φορτίων στη ζώνη σθένους επιφέρει τη δημιουργία ρεύματος και σημαντικής αγωγιμότητας. Εξ αιτίας της δημιουργίας ηλεκτρικού ρεύματος μέσω θετικών φορτίων που κινούνται στο πλέγμα οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται ημιαγωγοί **p-τύπου**.

Εάν ένας ημιαγωγός είναι n - τύπου, τότε η ενεργειακή στάθμη Fermi τοποθετείται κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας και ακριβώς επάνω από την ενεργειακή στάθμη του δότη, ενώ αντίστοιχα εάν είναι p-τύπου η στάθμη Fermi μετατοπίζεται προς τη ζώνη σθένους όπου σε χαμηλές θερμοκρασίες βρίσκεται στο μέσο της απόστασης της στάθμης του δέκτη από τη ζώνη σθένους.

Οι σημαντικότερες διαφορές μεταξύ ενδογενών και εξωγενών ημιαγωγών, εντοπίζονται στο ενεργειακό τους χάσμα και στο μηχανισμό κινητικότητας φορέων φορτίου. Η αγωγιμότητα των ενδογενών ημιαγωγών, σαν συνέπεια του μικρού ενεργειακού τους χάσματος ($E_g \leq 1,2 \text{ eV}$), οφείλεται κυρίως στη θερμική τους διέγερση, συνεπώς εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Το μικρό ενεργειακό χάσμα ευνοεί τη γρήγορη επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής με αποτέλεσμα τη θερμική αποδιέγερση του ημιαγωγού. Στην περίπτωση των εξωγενών ημιαγωγών, οι οποίοι παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα, η αγωγιμότητα τους οφείλεται σε απορρόφηση φωτονίων μεγαλύτερης ενέργειας από αυτή του ενεργειακού τους χάσματος (φωτοαγωγιμότητα). Το πλεόνασμα φορέων φορτίου, κυρίως ηλεκτρονίων στους n-τύπου ημιαγωγούς, και το μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα μειώνει τις πιθανότητες επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής. Λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος, μέσω φωτοδιέγερσης δημιουργούνται ηλεκτρόνια με υψηλό δυναμικό που τελικά οδηγούν σε φωτοχημικές αντιδράσεις,

γεγονός που χρίζει τους εξωγενείς ημιαγωγούς n-τύπου ως κατάλληλους προς χρήση για φωτοκαταλύτες.



Εικόνα 2.4. Ζώνες σθένους - αγωγιμότητας και ενεργειακά επίπεδα σε αγωγούς και ημιαγωγούς θετικού και αρνητικού τύπου (p-n) (Τσαγκάρης & Περλεπές, 1987).

2.2. Ηλεκτρολύτες και ηλεκτρολυτικά διαλύματα

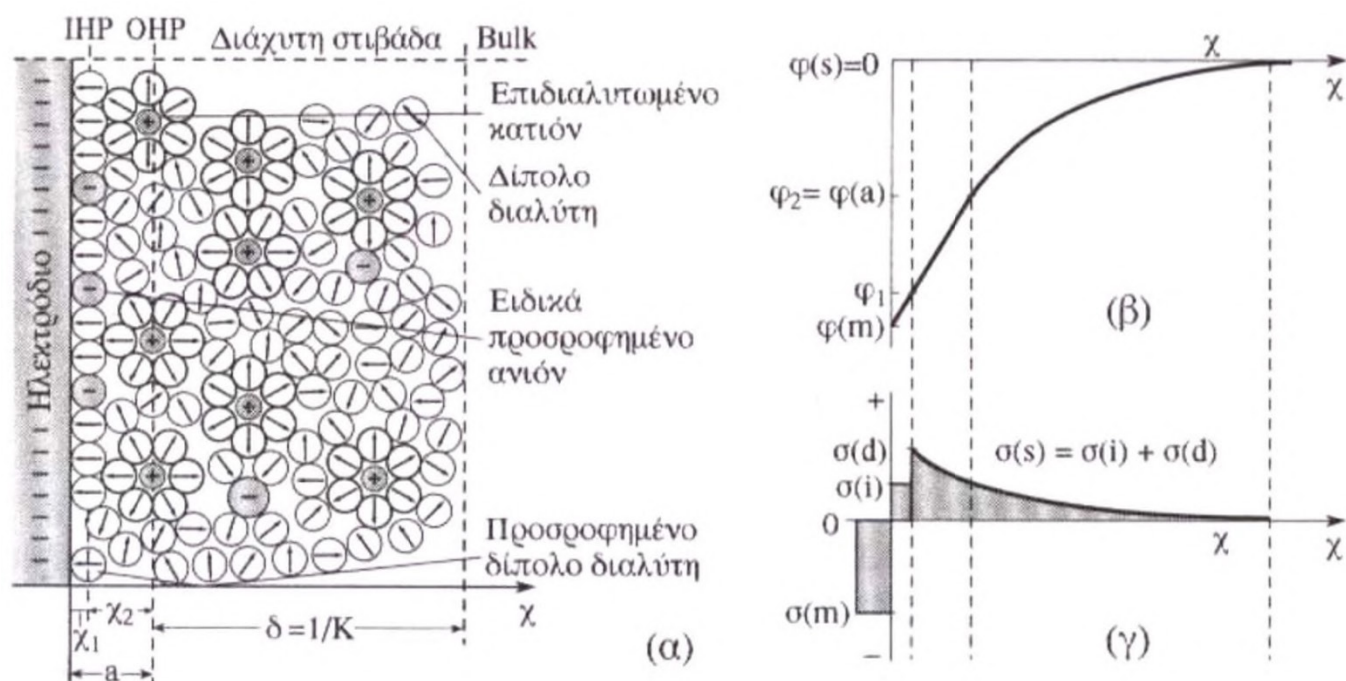
Ηλεκτρολύτης ή ηλεκτρολυτική ουσία χαρακτηρίζεται μια ουσία, όπου τα «μόρια» στο τήγμα της ή σε διαλύματά της είναι δυνατόν να διασπαστούν σε φορτισμένα σωματίδια. Τα φορτισμένα σωματίδια που προκύπτουν με τον τρόπο αυτόν καλούνται ιόντα και διακρίνονται σε ανιόντα (αυτά που φέρουν αρνητικό φορτίο) και κατιόντα (τα θετικά φορτισμένα).

Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό των ηλεκτρολυτών είναι ότι έχουν την ιδιότητα να άγουν τα ιόντα, ενώ παράλληλα είναι κακοί ηλεκτρονικοί αγωγοί. Οι ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων διαφοροποιούνται, όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή με άλλες φάσεις (στερεές, υγρές

ή αέριες). Αυτό επιβάλλει τη διάκριση της συμπεριφοράς των ηλεκτρολυτών στο εσωτερικό του διαλύματος (bulk) από αυτή στις διεπιφάνειες ή διεφασικές περιοχές (Μουμτζής & Σαζού, 1997).

2.2.1. Διεφασική περιοχή - Ηλεκτρική διπλοστιβάδα

Όταν δύο διαφορετικές φάσεις (π.χ. μέταλλο και ηλεκτρολύτης) έλθουν σε επαφή, τότε ανάμεσά τους σχηματίζεται μία περιοχή που εκτείνεται προς την πλευρά και των δύο φάσεων και έχει ιδιόζουσες και χαρακτηριστικές ιδιότητες. Η περιοχή αυτή λέγεται διεφασική περιοχή ή απλά διεπιφάνεια και σ'αυτήν παρατηρείται ανακατανομή ηλεκτρικών φορτίων, όταν φορτισμένα σωματίδια διέρχονται από τη μία φάση στην άλλη- όπως π.χ. ιόντα από το κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου σ'ένα διάλυμα ή ηλεκτρόνια από ένα μέταλλο σε ένα άλλο. Αποτέλεσμα της ανακατανομής αυτής φορτισμένων σωματιδίων είναι να φορτιστούν οι δύο φάσεις και να εμφανισθεί η επονομαζόμενη ηλεκτρική διπλοστιβάδα στη διαχωριστική τους διεπιφάνεια (Μουμτζής & Σαζού, 1997).



Εικόνα 2.5. Ηλεκτρική διπλοστιβάδα αρνητικά φορτισμένου ηλεκτροδίου-ηλεκτρολυτικού διαλύματος και μεταβολές του δυναμικού και της επιφανειακής πυκνότητας φορτίου με την απόσταση από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια (Μουμτζής & Σαζού, 1997).

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με σύγχρονες απόψεις, στην πλευρά της μιας φάσης (μεταλλικός αγωγός) συσσωρεύεται ομώνυμο ηλεκτρικό φορτίο, ενώ στην περιοχή της άλλης φάσης (διάλυμα)

εμφανίζεται μια κατανομή ηλεκτρικών φορτίων σε περισσότερα του ενός στρώματα. Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.5, πλησιέστερα στο ηλεκτρόδιο βρίσκεται ένα μονομοριακό στρώμα από μόρια (δίπολα) του διαλύτη και από ειδικώς προσροφημένα συστατικά του διαλύματος. Το στρώμα αυτό καλείται «εσωτερικό επίπεδο Helmholtz». Μετά από αυτό υπάρχει ένα στρώμα από επιδιαλυτωμένα ιόντα με αντίθετο κυρίως φορτίο από αυτό της άλλης φάσης και ονομάζεται «εξωτερικό επίπεδο Helmholtz» (Μουμτζής & Σαζού, 1997).

Το εσωτερικό και εξωτερικό επίπεδο Helmholtz αποτελούν τη λεγόμενη σταθερή στιβάδα ή στιβάδα Helmholtz. Πέρα από αυτή τη στιβάδα και προς την κατεύθυνση του *bulk* εκτείνεται μια περιοχή όπου γενικά επικρατούν σε ποσότητα τα ιόντα με αντίθετο φορτίο προς το φορτίο της άλλης φάσης. Η περιοχή αυτή αποκαλείται διάχυτη στιβάδα. Στην ίδια απεικόνιση (β) δίνεται και η πτώση του εσωτερικού δυναμικού με την απόσταση από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια, που είναι γραμμική στην περιοχή της σταθερής και εκθετική στην περιοχή της διάχυτης στιβάδας (Μουμτζής & Σαζού, 1997).

2.2.2. Ηλεκτροχημικά και ηλεκτρολυτικά κελιά

Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι η διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ μετάλλου-ηλεκτρολύτη διαθέτει δύο σπουδαίες δυνατότητες:

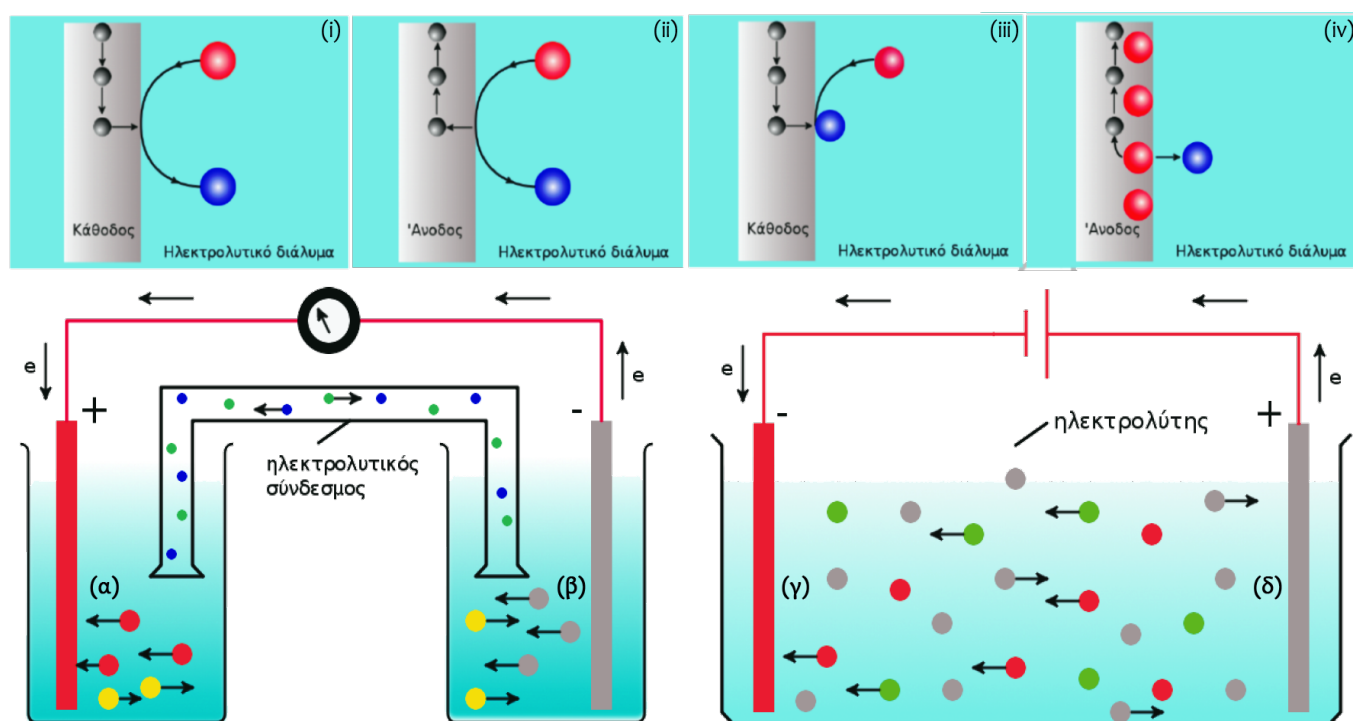
- Την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από την επιτέλεση χημικών αντιδράσεων
- Την επιτέλεση χημικών αντιδράσεων με τη δίοδο ηλεκτρικού ρεύματος

Σε περίπτωση που συνδέεται ο ηλεκτρολύτης σε σύστημα μετάλλου-ηλεκτρολύτη με ένα ακόμη μέταλλο (το ίδιο ή διαφορετικό) σε κλειστό σύστημα με ένα εξωτερικό κύκλωμα (Εικόνα 2.6), τότε θα φέρει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω χημικών αντιδράσεων, συνεπώς είτε πρόκειται για ένα ηλεκτροχημικό (ή γαλβανικό) στοιχείο, ή την παραγωγή χημικών ουσιών μέσω αντιδράσεων με την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας, οπότε πρόκειται για ένα ηλεκτρολυτικό κελί (Καραντώνης, 2014).

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

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

Οι ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες που μελετώνται στην παρούσα εργασία αποτελούν μία περίπτωση ηλεκτροχημικού κελιού, όπου μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων συντελούν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.



Εικόνα 2.6. Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (i) αναγωγή, (ii) οξείδωση, (iii) ηλεκτροαπόθεση και (iv) ηλεκτροδιάλυση. Οι γκριζες σφαίρες παριστάνουν ηλεκτρόνια ενώ οι κόκκινες και κυανές σφαίρες παριστάνουν χημικά είδη.

- Σχηματική παράσταση ενός **ηλεκτροχημικού κελιού** (κάτω αριστερά). (α) Κάθοδος Cu και (β) άνοδος Zn. Η ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος χρησιμοποιείται ώστε να αποτραπεί η ανάμιξη των διαλυμάτων. Ηλεκτρολυτικό διάλυμα: ιόντα Cu^{2+} (κόκκινες σφαίρες), ιόντα Zn^{2+} (γκρι σφαίρες), ιόντα SO_4^{2-} (κίτρινες σφαίρες).
- Σχηματική παράσταση ενός **ηλεκτρολυτικού κελιού** (κάτω δεξιά). (γ) Κάθοδος Cu και (δ) άνοδος Pt. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα περιέχει ιόντα Cu^{2+} (κόκκινες σφαίρες), ιόντα H^+ (πράσινες σφαίρες), ιόντα SO_4^{2-} (γκρι σφαίρες) (Καραντώνης, 2014)

2.3. Φωτοβολταϊκά Συστήματα

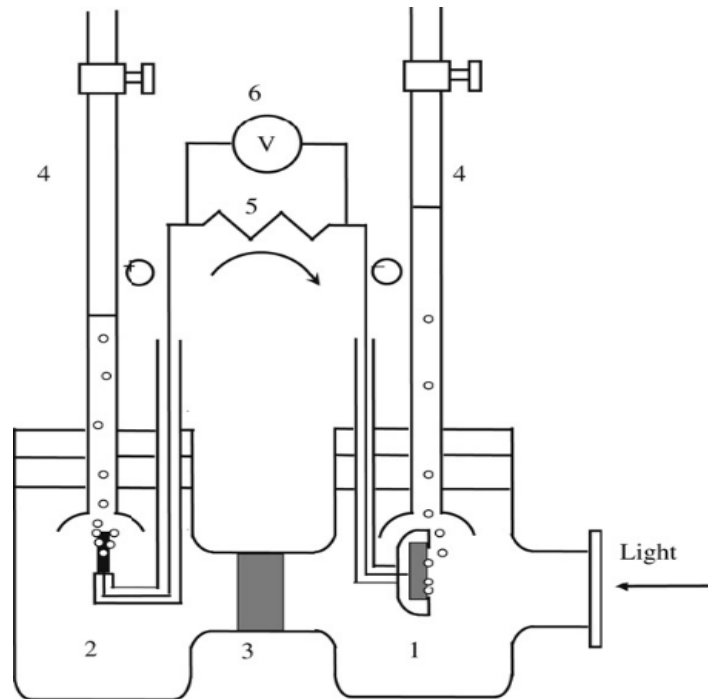
Το 1839 ο Γάλλος επιστήμονας Alexandre-Edmond Becquerel, μελετώντας τη συμπεριφορά των στερεών σε επαφή με ηλεκτρολυτικά διαλύματα, παρατήρησε την εμφάνιση μικρής τάσης και ρεύματος όταν μεταλλικό ηλεκτρόδιο αργύρου φωτιζόταν με ηλιακό φως. Η παρατήρηση αυτή αποτέλεσε την ανακάλυψη του φωτοβολταϊκού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

Η φωτοβολταϊκή μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, πραγματοποιείται ως επί το πλείστον από κυψελίδες στερεάς κατάστασης, κατασκευασμένες συνήθως από πυρίτιο. Το πυρίτιο παρουσιάζει ημιαγώγιμη συμπεριφορά και όταν εμπλουτιστεί με άλλα κατάλληλα στοιχεία (π.χ. βόριο ή φώσφορο) ενισχύεται η ροή ηλεκτρονίων. Ένα συμβατικό ηλιακό στοιχείο αποτελείται από μία επαφή p-n, δηλαδή επαφή δύο στρωμάτων πυριτίου, ενός με φορείς πλειονότητας σε ηλεκτρόνια και ενός με φορείς πλειονότητας σε οπές. Όταν το ηλιακό φως πέφτει πάνω στην επιφάνεια, απορροφάται ένα φωτόνιο ελευθερώνοντας ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο γίνεται φορέας με δυνατότητα κίνησης και ταυτόχρονα δημιουργείται μια οπή. Η κάθε επαφή p-n με το εντοπισμένο εσωτερικά ηλεκτρικό πεδίο, μπορεί να διαχωρίσει το ηλεκτρόνιο από την οπή, με αποτέλεσμα το δημιουργούμενο ηλεκτρικό ρεύμα να μπορεί να ρέει όταν η διάταξη συνδεθεί σε ένα κύκλωμα. Συνεπώς, ένα συμβατικό φωτοβολταϊκό στοιχείο πρέπει να είναι ικανό να απορροφάει το ηλιακό φως, μετατρέποντας τα φωτόνια σε αρνητικά και θετικά φορτισμένους φορείς (ηλεκτρόνια και οπές αντίστοιχα), να διαχωρίζει τα ηλεκτρόνια από τις οπές μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου και τελικά να άγει τους φορείς αυτούς στους συλλογείς ρεύματος. Οι λειτουργίες που λαμβάνουν χώρα είναι αλληλένδετες και για να γίνουν όλα αυτά ταυτόχρονα είναι απαραίτητο όλα τα υλικά που συντελούν τη φωτοβολταϊκή διάταξη, να είναι πολύ υψηλής καθαρότητας χωρίς κρυσταλλικές ατέλειες, κάτι που συνεπάγεται μεγάλο κόστος κατασκευής (Κονοφάος, 2005).

2.3.1. Ευαισθητοποιημένες φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες

Το φαινόμενο της μεταφοράς ηλεκτρονίων από φωτοευαίσθητες χρωστικές σε ημιαγώγιμα υλικά έχει παρατηρηθεί εδώ και περισσότερα από 100 χρόνια. Το 1887 στο Πανεπιστήμιο της Βιέννης ο επιστήμονας James Moser ανακάλυψε ότι το φωτοβολταϊκό φαινόμενο σε ηλεκτρόδια Ag/AgX (X = αλογόνο) ενισχύεται παρουσία μορίων ενός αζωχρώματος, της ερυθροζίνης (Moser, 1887). Με άλλα λόγια, η ερυθροζίνη «ευαισθητοποιεί» το ηλεκτρόδιο στο φως. Λίγα χρόνια πριν, το 1883 στο Βερολίνο ο επιστήμονας και φωτογράφος Hermann Wilhelm Vogel είχε ήδη εκμεταλλευτεί το φαινόμενο αυτό για να βελτιώσει την οπτική απόκριση αλογονιδίων του αργύρου (Vogel, 1873). Την ίδια επισήμανση έκανε αργότερα και ο Henri Rigollot για ηλεκτρόδια Cu/CuO (Rigollot, 1893). Αυτές οι έρευνες αποτέλεσαν τις πρώτες απόπειρες για την ανάπτυξη ευαισθητοποιημένων φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων, οι οποίες οδήγησαν ταυτόχρονα και στην ανάπτυξη της έγχρωμης φωτογραφίας. Ωστόσο, η ξεκάθαρη αναγνώριση του παραλληλισμού μεταξύ των δύο διεργασιών (φωτογραφία και φωτοηλεκτροχημεία) άργησε πολύ να έρθει. Μόλις το 1964, στο Διεθνές Συνέδριο Φωτοευαίσθητοποίησης Στερεών στο Σικάγο έγινε παραδεκτή η χρήση χρωστικών παρόμοιας χημικής δομής και στις δύο διεργασίες από τους Susumu Namba και Yasushi Hishiki (Namba & Hishiki, 1965). Αργότερα αποδείχτηκε ότι η μεταφορά ηλεκτρονίων από τη χρωστική στον ημιαγωγό είναι ο επικρατέστερος μηχανισμός για τις διαδικασίες ευαισθητοποίησης στη φωτογραφία και στις φωτοηλεκτροχημικές κυψελίδες (Hauffe et al., 1970). Στη συνέχεια, η επιστημονική κοινότητα ενδιαφέρθηκε να αποδείξει ότι η χλωροφύλλη (σύμπλοκη ένωση πορφυρίνης με το ιόν του μαγνησίου) συμπεριφέρεται ως μόριο-ευαισθητοποιητής κατά τη διεργασία της φωτοσύνθεσης, για την φωτοηλεκτροχημική αναπαραγωγή των ηλεκτρονίων μέσα σε μια βιολογική πρωτεϊνική αλυσίδα. Αυτό το βιολογικό μοντέλο εφαρμόστηκε από τον Helmut Tributsch το 1971 ώστε να παρασκευαστούν πρότυπες ηλιακές κυψελίδες με χλωροφύλλη ή παράγωγα της. Η διαδικασία προσπαθούσε να μιμηθεί σε απόλυτο βαθμό και να αναπαράγει τις διεργασίες μετατροπής ενέργειας που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης. Σε αυτή τη μιμητική διαδικασία, ένα ημιαγώγιμο ηλεκτρόδιο αντικατέστησε την πρωτεϊνική αλυσίδα, όμως η πρώτη απόπειρα κατασκευής ενός τέτοιου τύπου κυψελίδας κατέληξε σε πολύ μικρή απόδοση, περίπου 0.01% (Tributsch, 1972). Οι πρώτες αποδοτικές ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες παρασκευάστηκαν μόλις έγινε αντιληπτό ότι η χρωστική μπορεί να δράσει πιο αποτελεσματικά όταν χημειοροφηθεί ισχυρά στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Αυτές παρήγαγαν ολική απόδοση μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική της τάξης του 0.5% (Fujishima & Honda, 1972).

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ένα από τα σημαντικότερα επιτεύγματα μιας σειρά μελετών σχετικά με την δυνατότητα αξιοποίησης εναλλακτικών μορφών ενέργειας: Το 1972 οι A. Fujishima και K. Honda παρουσίασαν τη φωτοσυνθετική κυψελίδα της Εικόνας 2.7, στην προσπάθεια φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού στα στοιχεία του με βάση το οξείδιο του τιτανίου, το οποίο έμελλε να είναι αργότερα το υλικό που κυριάρχησε στις κυψελίδες “Grätzel” (Desilvestro et al., 1985).



Εικόνα 2.7. Διάταξη Fujishima & Honda: (1) φωτοάνοδος TiO_2 , (2) αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας, (3) πορώδης μεμβράνη, (4) ογκομετρικός κύλινδρος, (5) αντίσταση και (6) βολτόμετρο.

Σχεδόν 20 χρόνια μετά τις πρώτες απόπειρες, το 1985 η εργαστηριακή ομάδα του καθηγητή Michael Grätzel στο Πολυτεχνείο της Λωζάννης κατασκεύασε την πρώτη ευαισθητοποιημένη φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα με απόδοση μετατροπής 1.2%, χάρη στην ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας (M. Grätzel, 2001; Vlachopoulos et al., 1988). Η καινοτομία ήταν η χρήση ενός υμενίου νανοκρυσταλλικού ημιαγωγικού οξειδίου (TiO_2) με διάμετρο σωματιδίων περίπου 20 nm. Το υμένιο αυτό είχε αυξημένη τραχύτητα (roughness), ισχυρό μορφοκλασματικό χαρακτήρα και μεγάλο ανάπτυγμα επιφάνειας (M. Grätzel, 2001), με αποτέλεσμα τη σημαντική ενίσχυση της απορρόφησης του φωτός μέσω της χημειοροφημένης χρωστικής. Η χρήση νανοδομημένης τιτανίας σε συνδυασμό με ένα σύμπλοκο του δισθενούς ρουθηνίου που προσδέθηκε ισχυρά στην επιφάνειά της, αποτέλεσαν τους δύο σημαντικούς παράγοντες της υψηλότερης μέχρι τότε απόδοσης. Το συγκεκριμένο σύμπλοκο είχε παρόμοια δομή με αυτό που χρησιμοποιήθηκε το 1980 (Dara-Edwards et al., 1980) αλλά και ακόμα παλαιότερα (Tributsch, 1977). Εντούτοις, σε εκείνες τις

κυψελίδες είχε χρησιμοποιηθεί υδατικός ηλεκτρολύτης, με αποτέλεσμα την ασθενή χημική προσρόφηση του συμπλόκου στο οξείδιο. Η ομάδα του M. Grätzel, λαμβάνοντας αυτό το λεπτό σημείο υπ' όψιν της, έπειτα από χρήση οργανικών ηλεκτρολυτών και στη συνέχεια τη σύνθεση ενός συμπλόκου με εξαιρετικές φωτοβολταϊκές ιδιότητες, οδηγήθηκε το 1991 στη σημαντικότερη πρόοδο στο χώρο των ευαισθητοποιημένων φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων. Έκτοτε, το εργαστήριο του M. Grätzel πραγματοποίησε συνεχή και ιδιαίτερα σημαντική πρόοδο στο χώρο των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων με αποδόσεις να υπερβαίνουν το 10%.

Αυτό το άλμα στην αύξηση της απόδοσης ήταν που ώθησε έκτοτε πολλές ερευνητικές ομάδες, να προσπαθήσουν να βελτιώσουν την απόδοση και να κατανοήσουν καλύτερα τη λειτουργία των φωτο-ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων.

Συμπερασματικά λοιπόν για τις φωτο-ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες:

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

Φωτοευαισθητοποιημένα ηλιακά κύτταρα

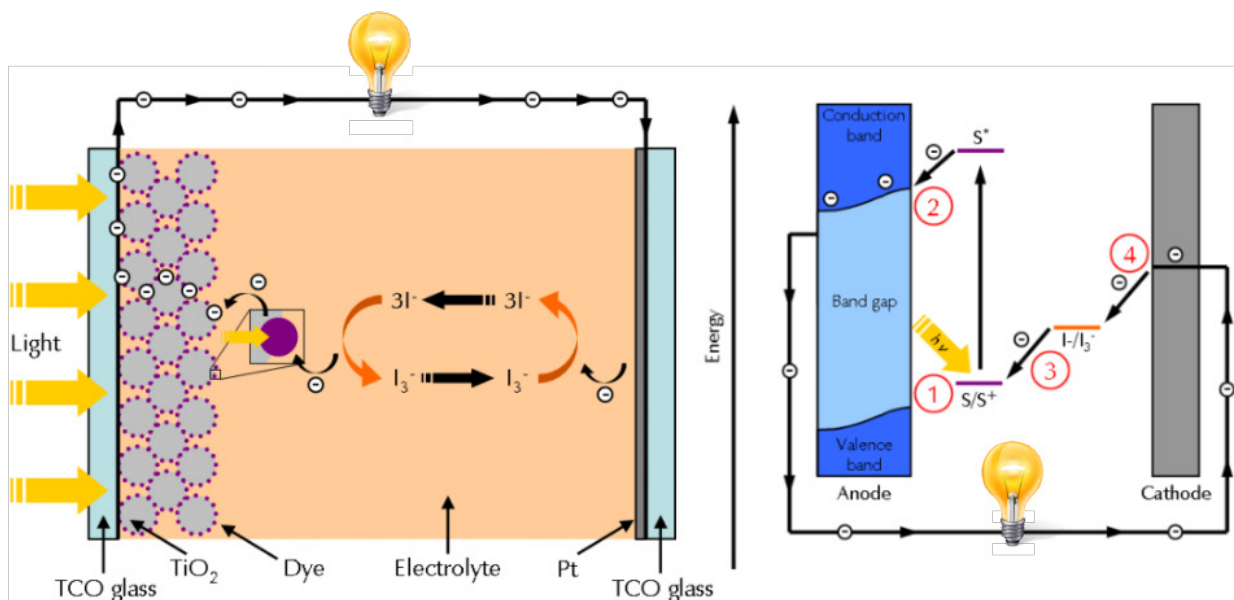
3. ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ

3.1. Μηχανισμός λειτουργίας φωτοευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας

Μία τυπική φωτοευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα αποτελείται από τα παρακάτω μέρη:

1. Φωτοάνοδος ημιαγώγιμου λεπτού υμενίου αποτελούμενο από ένα δίκτυο νανοσωματιδίων TiO_2 , τα οποία έπειτα από θερμική επεξεργασία σχηματίζουν μια μεσοπορώδη ηλεκτρική επαφή μεταξύ τους, αλλά και με το υπόστρωμα στο οποίο εναποτίθενται. Το πάχος του υμενίου κυμαίνεται στα 10 μm , το μέγεθος των νανοσωματιδίων TiO_2 κυμαίνεται από 20 ως 400 nm και το πορώδες είναι ιδανικά 50-60%. Η εναπόθεση της τιτανίας γίνεται πάνω σε διαφανές υλικό (συνήθως γυαλί), το οποίο διαθέτει στην πλευρά εναπόθεσης αγωγίμο υπόστρωμα λεπτού υμενίου διαφανές αγωγίμο οξειδίου περίπου 100 nm, όπως του φθοριούχο οξειδίου του κασσιτέρου $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO). Το ηλεκτρόδιο της τιτανίας αποτελεί το αρνητικό ηλεκτρόδιο της κυψελίδας (άνοδος).
2. Προσροφημένα μόρια χρωστικής από τα νανοσωματίδια TiO_2 , τα οποία αποσκοπούν στην απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας και τη μετάδοση ηλεκτρονίων στο ημιαγωγίμο μεσοπορώδες δίκτυο της τιτανίας.
3. Λεπτό υμένιο λευκόχρυσου (Pt), η εναπόθεση του οποίου γίνεται σε παρόμοιο διάφανο αγωγίμο υπόστρωμα όπως του υμενίου της τιτανίας. Το ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου ονομάζεται αντίθετο ηλεκτρόδιο και αποτελεί το θετικό ηλεκτρόδιο της κυψελίδας (κάθοδος).
4. Υγρό ή στερεό ηλεκτρολύτη που περιέχει κάποιο οξειδοαναγωγικό ζεύγος, όπως το ζεύγος I^-/I_3^- , και παρεμβάλλεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Ο ηλεκτρολύτης εισχωρεί μέσω των πόρων και διαβρέχει όλο τον όγκο του υμενίου της τιτανίας.

Η δομή μια τέτοιας διάταξης φαίνεται στην Εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.1. Σχηματική απεικόνιση μηχανισμού λειτουργίας της φωτοεναισθητοποιημένης ηλεκτροχημικής κυψελίδας (Gamry, 2017)

Η απορρόφηση ενός φωτονίου από ένα μόριο χρωστικής (S) έχει ως αποτέλεσμα την έγχυση ενός ηλεκτρονίου από τη διεγερμένη χρωστική (S^*) στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού (TiO_2), με αποτέλεσμα την οξείδωση της χρωστικής (S^+) (M. Grätzel, 2004). Μάλιστα έχει προσδιοριστεί ότι κάθε μόριο χρωστικής απορροφά ένα φωτόνιο κάθε ένα δευτερόλεπτο και η ροή έγχυσης ηλεκτρονίων είναι περίπου 600 s^{-1} (A. Hagfeldt et al., 2010). Ο χρόνος για την έγχυση των ηλεκτρονίων είναι μερικές τάξεις μεγέθους πιο μικρός από το χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης της χρωστικής, με αποτέλεσμα η πιθανότητα επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων να είναι πολύ μικρή. Για να ολοκληρωθεί το κύκλωμα η χρωστική αναγεννάται με τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη (αναγωγή της χρωστικής), πιο συγκεκριμένα από τα ιόντα ιωδιδίου (I^-) και επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση (S). Τα ιόντα τριϊωδιδίου (I_3^-) που παράγονται στην άνοδο, διαχέονται μέχρι την κάθοδο, όπου και ανάγονται μέσω των ηλεκτρονίων από το εξωτερικό κύκλωμα. Ο ρόλος της πλατίνης (Pt) στην κάθοδο είναι η κατάλυση ακριβώς της αντίδρασης αυτής. Η συνολική επομένως διαδικασία μπορεί να περιγραφεί σχηματικά από τις παρακάτω εξισώσεις, όπου φαίνεται ότι η λειτουργία της κυψελίδας είναι πλήρως ανανεώσιμη από την φύση της, αφού καμία χημική ουσία δεν καταναλώνεται ή παράγεται κατά τη λειτουργία της.

1. Φωτοδιέγερση μορίων χρωστικής (S):



2. Έγχυση ηλεκτρονίων (e^-) στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού και οξείδωση της χρωστικής (S^+):



3. Αναγέννηση της οξειδωμένης χρωστικής από το ανοιγμένο OA ζεύγος του ηλεκτρολύτη (I^-):



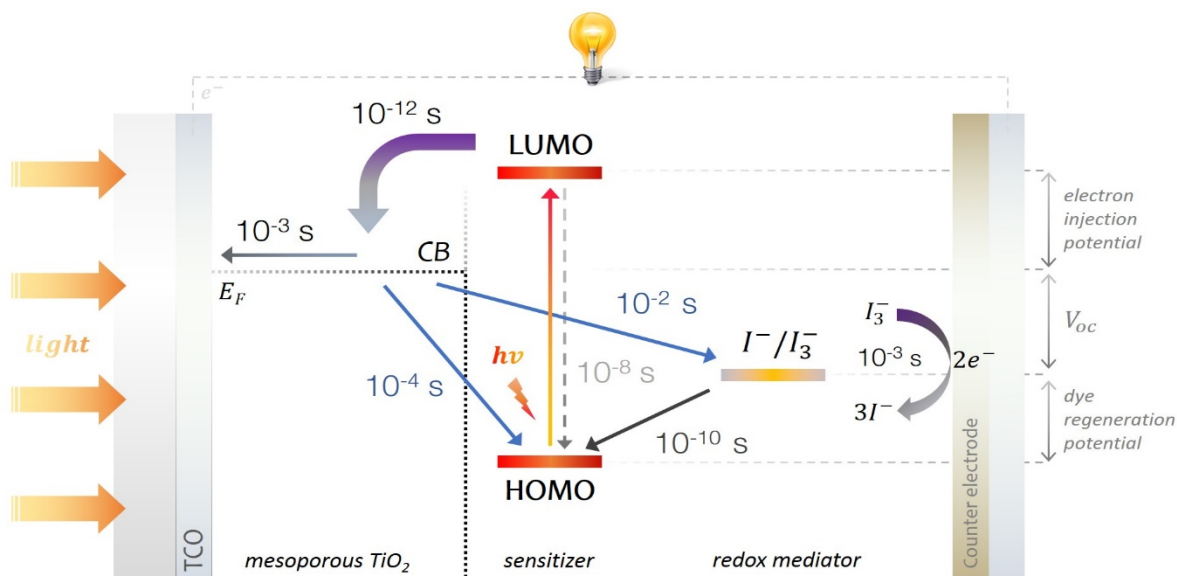
4. Αναδημιουργία ιωδιδίου με την αναγωγή της οξειδωμένης μορφής τριϊωδιδίου (I_3^-) του OA ζεύγους στην κάθοδο:



Η μέγιστη διαφορά δυναμικού σε συνθήκες φωτισμού και ανοικτού κυκλώματος (V_{OC}) δίνεται από την διαφορά μεταξύ της ενέργειας Fermi του ημιαγωγού σε συνθήκες φωτισμού (E_{Fn}) και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του οξειδοαναγωγικού ζεύγους του ηλεκτρολύτη (Cahen et al., 2000; M. Grätzel, 2004). Οποιαδήποτε μεταβολή της στάθμης της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγίου υμενίου (TiO_2) ή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της τάσης ανοικτού κυκλώματος και του ρεύματος. Το ρεύμα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως από τις φασματικές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες της χρωστικής, από το πόσο αποτελεσματική είναι η έγχυση των φορέων και τέλος από τις ιδιότητες του ημιαγωγού όσο αφορά τη συλλογή και τη μεταφορά των φορέων.

Γενικά, η τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{OC}) και η πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώσεως (I_{SC}) αποτελούν τις κρίσιμες παραμέτρους που καθορίζουν την απόδοση μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας. Το ρεύμα βραχυκυκλώσεως ρυθμίζεται κυρίως από την ικανότητα της έγχυσης των φορτίων από τη χρωστική στον ημιαγωγό καθώς και της συλλογής των φωτοδιεγειρόμενων ηλεκτρονίων στο αγωγίμο υπόστρωμα (Στεργιόπουλος, 2006).

Τα ηλεκτρόνια τα οποία εγχέονται στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 θα πρέπει να μεταφερθούν μέχρι το αγωγίμο υπόστρωμα χωρίς να επανασυνδεθούν. Στην Εικόνα 3.2 παρουσιάζονται οι κυριότεροι μηχανισμοί επανασύνδεσης, καθώς και οι αντίστοιχοι χρόνοι μέσα στους οποίους ολοκληρώνονται οι διεργασίες που περιγράφονται παραπάνω (Hagfeldt et al., 2010)



Εικόνα 3.2. Κυριότεροι μηχανισμοί επανασύνδεσης ηλεκτρονίων και αντίστοιχοι χρόνοι για όλες τις διεργασίες της φωτοενυσιθητοπυημένης ηλεκτροχημικής κυψελίδας (Hagfeldt et al., 2010; Hagfeldt & Grätzel, 2000)

Η έγχυση των ηλεκτρονίων από την διεγερμένη χρωστική είναι μια πολύ γρήγορη διαδικασία με χρόνο μερικών εκατοντάδων femtoseconds ($\sim 10^{-12}$ s), ενώ η αναγέννηση της χρωστικής από τα οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη διαρκεί μόλις 10^{-10} s. Επομένως, η έγχυση γίνεται πριν προλάβει η χρωστική να αποδιεγερθεί. Τυπικές τιμές των σταθερών αποδιέγερσης κυμαίνονται από 10^3 ως 10^{-7} s⁻¹, αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από τη σταθερά της έγχυσης των ηλεκτρονίων. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται εσωτερικά του TiO₂ σε χρόνο 10^{-2} - 10^{-4} s και μάλιστα έχει υπολογιστεί ότι απαιτείται χρόνος περίπου 10^{-3} s για τη μεταφορά τους μέσα από ένα υμένιο με πάχος 10 μ m (M. Grätzel, 2005).

Ο σημαντικότερος μηχανισμός επανασύνδεσης, και κατά συνέπεια απωλειών της μονάδας DSSC, είναι όταν τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂ ανάγουν τα ιόντα τριϊωδιδίου (I_3^-) του ηλεκτρολύτη, όπου η επιθυμητή αναγωγή των ιόντων είναι μόνο όταν γίνεται στο αντίθετο ηλεκτρόδιο. Αυτή η διαδικασία χαρακτηρίζεται ως ανάστροφο ρεύμα κόρου ή ρεύμα σκότους (dark current). Ο χρόνος σε αυτή την περίπτωση είναι της τάξεως 10^{-2} s. Ένας άλλος σημαντικός μηχανισμός επανασύνδεσης είναι όταν τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂ ανάγουν την οξειδωμένη χρωστική (recombination), όμως ο μηχανισμός αυτός είναι πιο αργός από το μηχανισμό αναγέννησης της χρωστικής από τα ιόντα ιωδιδίου. Ο χρόνος είναι της τάξεως 10^{-4} s και εξαρτάται από την συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό και κατά επέκταση

από την ένταση της ακτινοβολίας. Επομένως το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη θα πρέπει να αναγεννά την χρωστική πολύ γρήγορα, έτσι ώστε να μην επανασυνδέονται τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού με την οξειδωμένη χρωστική, αλλά και για να μην διαλύεται η χρωστική. Η επανασύνδεση των φορέων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ρεύματος της κυψελίδας, αλλά και τη μείωση της τάσης (Cahen et al., 2000).

Η τάση ανοικτού κυκλώματος V_{OC} σε μια μονάδα DSSC περιγράφεται από τον τύπο:

$$V_{OC} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_{inj}}{I_{dark}} + 1 \right) \quad (3.5)$$

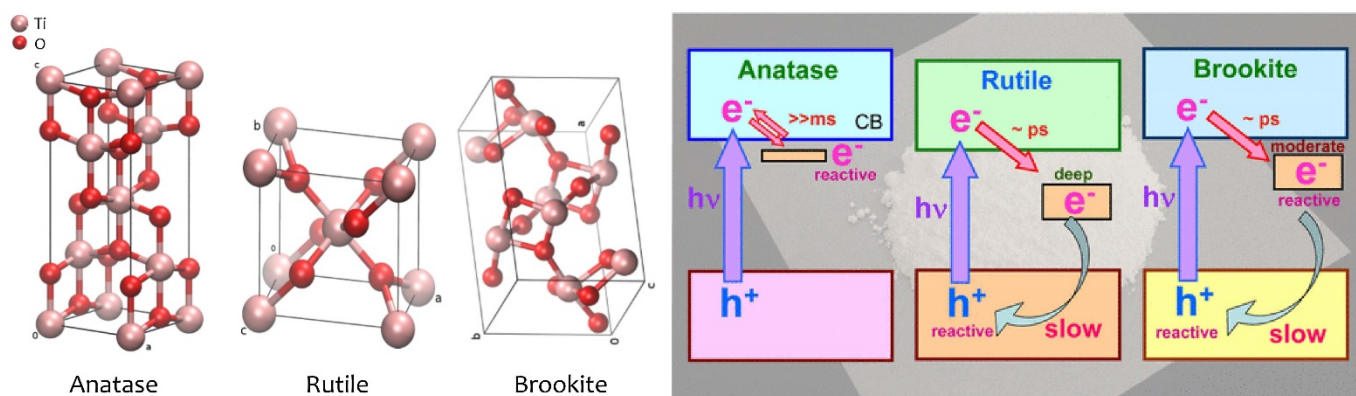
όπου k_B η σταθερά Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία, q το φορτίο των ηλεκτρονίων, I_{inj} η πυκνότητα ρεύματος εξόδου/έγχυσης (injection) και I_{dark} η πυκνότητα ρεύματος σκότους/ανάστροφου ρεύματος κόρου (dark current).

3.2. Το ημιαγώγιμο υπόστρωμα

Το ημιαγώγιμο υπόστρωμα που χρησιμοποιείται σε φωτοηλεκτροχημικές ηλιακές κυψελίδες, εναποτίθεται υπό μορφή λεπτού υμενίου πάνω σε ένα διαφανές αγώγιμο υπόστρωμα το οποίο είναι συνήθως είτε οξείδιο του κασσιτέρου με πρόσμιξη φθορίου, $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO), είτε συνδυασμός οξειδίων του ινδίου και του κασσιτέρου, In_2O_3 και SnO_2 (ITO). Κατά κανόνα το υμένιο αποτελείται από νανοσωματίδια μεγέθους λίγων δεκάδων nm (~20nm). Η εναπόθεση γίνεται με διάφορους τρόπους όπως είναι η τεχνική spin-coating (που χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία), screen printing, doctor-blade, ενώ ακολουθεί πυροσυσσώματωση των σωματιδίων πάνω στο υπόστρωμα, με στόχο την καύση των οργανικών ουσιών οι οποίες χρησιμοποιούνται σαν μοριακά εκμαγεία για τη διαμόρφωση των νανοσωματιδίων, τη μετατροπή του άμορφου υλικού σε κρυσταλλική φάση και τη διαμόρφωση του δικτύου ηλεκτρικής επικοινωνίας μεταξύ των νανοσωματιδίων. Ως αποτέλεσμα, σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο δίκτυο με αλληλοσυνδεόμενους πόρους, νανοκρυσταλλική πολύπλοκη μορφολογία, υψηλό παράγοντα τραχύτητας και μεγάλη ενεργό επιφάνεια.

Οι ημιαγωγοί που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της φωτοανόδου είναι ημιαγωγοί ευρέως ενεργειακού χάσματος όπως: TiO_2 , ZnO , SnO_2 κ.α. Ο πιο διαδεδομένος ημιαγωγός είναι το TiO_2 . Το διοξείδιο του τιτανίου είναι μη τοξικό, φθηνό, άφθονο και παρασκευάζεται εύκολα σε νανοκρυσταλλική δομή και μάλιστα υπό τη μορφή λεπτών υμενίων. Έχει υψηλό δείκτη διάθλασης ($n=2.4-2.5$) ενώ χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας (τρόφιμα, χρώματα κ.α.).

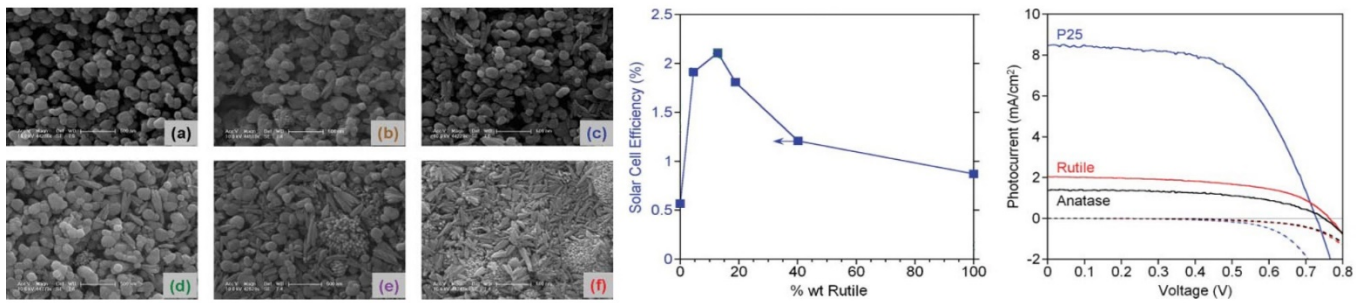
Το TiO_2 , κρυσταλλογραφικά συναντάται σε τρεις δομές: ανατάσης, ρουτίλιο και μπρουκίτης (Εικόνα 3.3) (Moellmann et al., 2012). Το ρουτίλιο είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερό αλλά στα φωτο-εναισθητοποιημένα ηλιακά κύτταρα χρησιμοποιείται κυρίως ο ανατάσης επειδή έχει καταλληλότερο ενεργειακό χάσμα, $3,2 \text{ eV}$ έναντι $3,0 \text{ eV}$ του ρουτιλίου, γεγονός που διαμορφώνει υψηλότερο επίπεδο της ενέργειας Fermi και συνεπώς υψηλότερη τάση ανοικτού κυκλώματος V_{OC} (A. Hagfeldt et al., 2010).



Εικόνα 3.3. Κρυσταλλικές δομές TiO_2 (ανατάσης, ρουτίλιο και μπρουκίτης) και σχηματική αναπαράσταση θέσεων δέσμευσης ηλεκτρονίων (Moellmann et al., 2012; Vequizo et al., 2017)

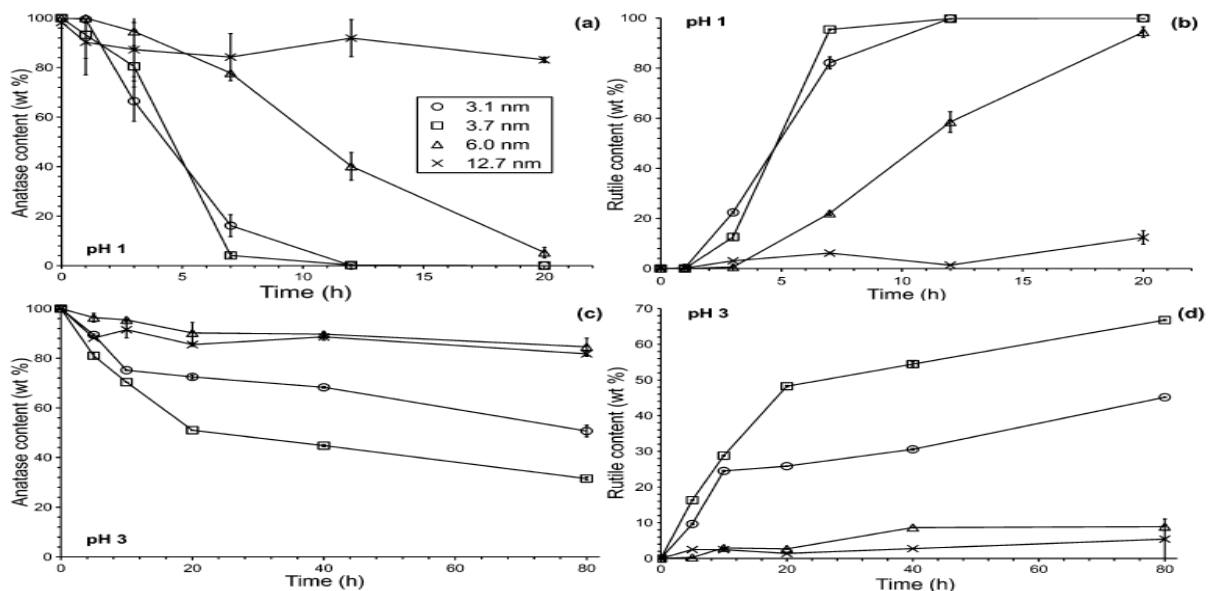
Μια ενδιαφέρουσα συνεργιστική επίδραση συναντάται με τη ταυτόχρονη χρήση ανατάσης και ρουτιλίου σε νανοςύνθετα TiO_2 μεικτής φάσης ως φωτοκαταλύτες. Συγκεκριμένα, η προσθήκη σχετικά ανενεργού ρουτιλίου ενισχύει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ανατάσης. Το εμπορικά διαθέσιμο προϊόν Degussa P25 (το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία), αποτελείται από 85% ανατάση και 15% ρουτίλιο. Σε μελέτη των Hurum et al., αναφέρεται ότι η διαφορά φορτίου μεταξύ των διεπιφανειών των ανατασικών και ρουτιλικών νανოსωματιδίων, αναστέλλει σημαντικά τον επιβλαβή ανασυνδυασμό (recombination) οπών-ηλεκτρονίων (Hurum et al., 2003).

Σε εφαρμογή νανοςύνθετου TiO_2 σε DSSCs, διαπιστώθηκε υψηλότερη απόδοση ηλιακής μετατροπής σε σχέση με αντίστοιχες μονάδες καθαρού ανατάσης ή ρουτιλίου. Το ρουτίλιο που εμπεριέχεται στη μικτή φάση του TiO_2 , καθιστά το νανοςύνθετο περισσότερο σταθερό ενώ ο ανατάσης ενισχύει την τάση ανοικτού κυκλώματος V_{OC} (G. Li et al., 2009).

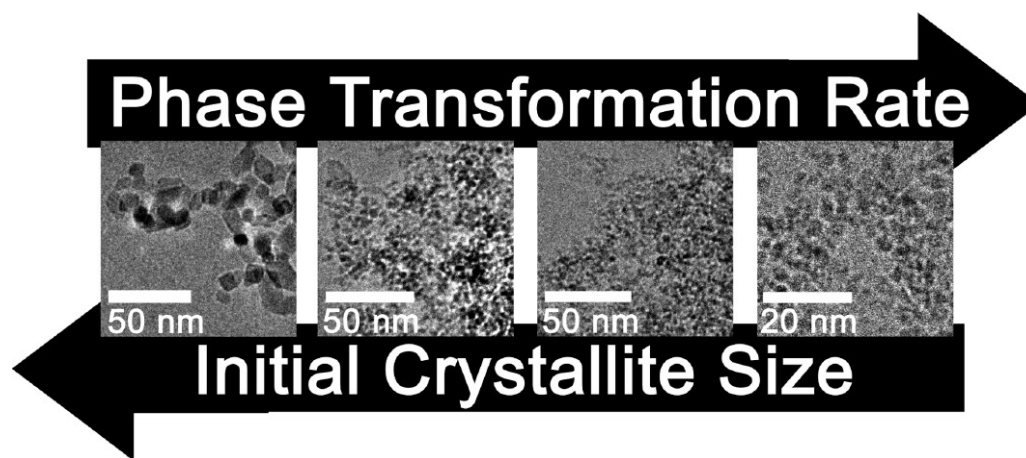


Εικόνα 3.4. (i) Εικόνες SEM TiO₂ μικτής φάσης ανατάση και περιεκτικότητας ρουτίλιου: (a) 0%, (b) 5%, (c) 13%, (d) 19%, (e) 40% και (f) 100%, (450 °C για 2 ώρες). (ii) Αποδόσεις των DSSCs και η εκπομπή THz των αντίστοιχων DSSCs συναρτήσεως του εμπεριεχόμενου ποσοστού βάρους σε ρουτίλιο. (iii) Καμπύλες τάσης-ρεύματος ευαισθητοποιημένων DSSCs με τη χρωστική N719, με τη χρήση νανοσωματιδίων TiO₂ Degussa P25, ρουτίλιου και ανατάση, σε ένταση φωτός 1000 W/m² (οι διακεκομμένες γραμμές απεικονίζουν το ρεύμα σκότους) (G. Li et al., 2009).

Όσο αφορά το μετασχηματισμό φάσης των σωματιδίων TiO₂ από ανατάση σε ρουτίλιο, σε έρευνα των Sabyron et al., μελετήθηκαν καθαροί νανοκρύσταλλοι ανατάση με διαφορετικά αρχικά μεγέθη οι οποίοι υποβλήθηκαν σε υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία 250 °C και pH από 1 έως 3. Αναφέρεται ότι ο μετασχηματισμός φάσης από ανατάση σε ρουτίλιο και ο ρυθμός ανάπτυξης των σωματιδίων παρατηρήθηκε ότι εξαρτάται από το μέγεθος αυτών, καθώς όσο μικρότερο είναι το μέγεθος τόσο μεγαλύτερος ο ρυθμός μετασχηματισμού φάσης. Επιπλέον, σε μικρότερα pH παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού μετασχηματισμού, συνεπώς η αύξηση της οξύτητας συμβάλλει στην αύξηση του μετασχηματισμού, πιθανώς λόγω της αυξημένης ικανότητας διάλυσης (Sabyron, Burrows & Penn, 2013).



Εικόνα 3.5. Ο ρυθμός μετασχηματισμού φάσης του ανατάση (a,c) σε ρουτίλιο (b,d) με την πάροδο του χρόνου για δείγματα σε 250 °C και pH:1 (a,b) ή pH:3 (c,d) (Sabyron, Burrows & Penn, 2013).



Εικόνα 3.6. Ο ρυθμός μετασχηματισμού φάσης συναρτῆσει του μεγέθους των σωματιδίων TiO_2 (Sabyrov, Burrows & Penn, 2013).

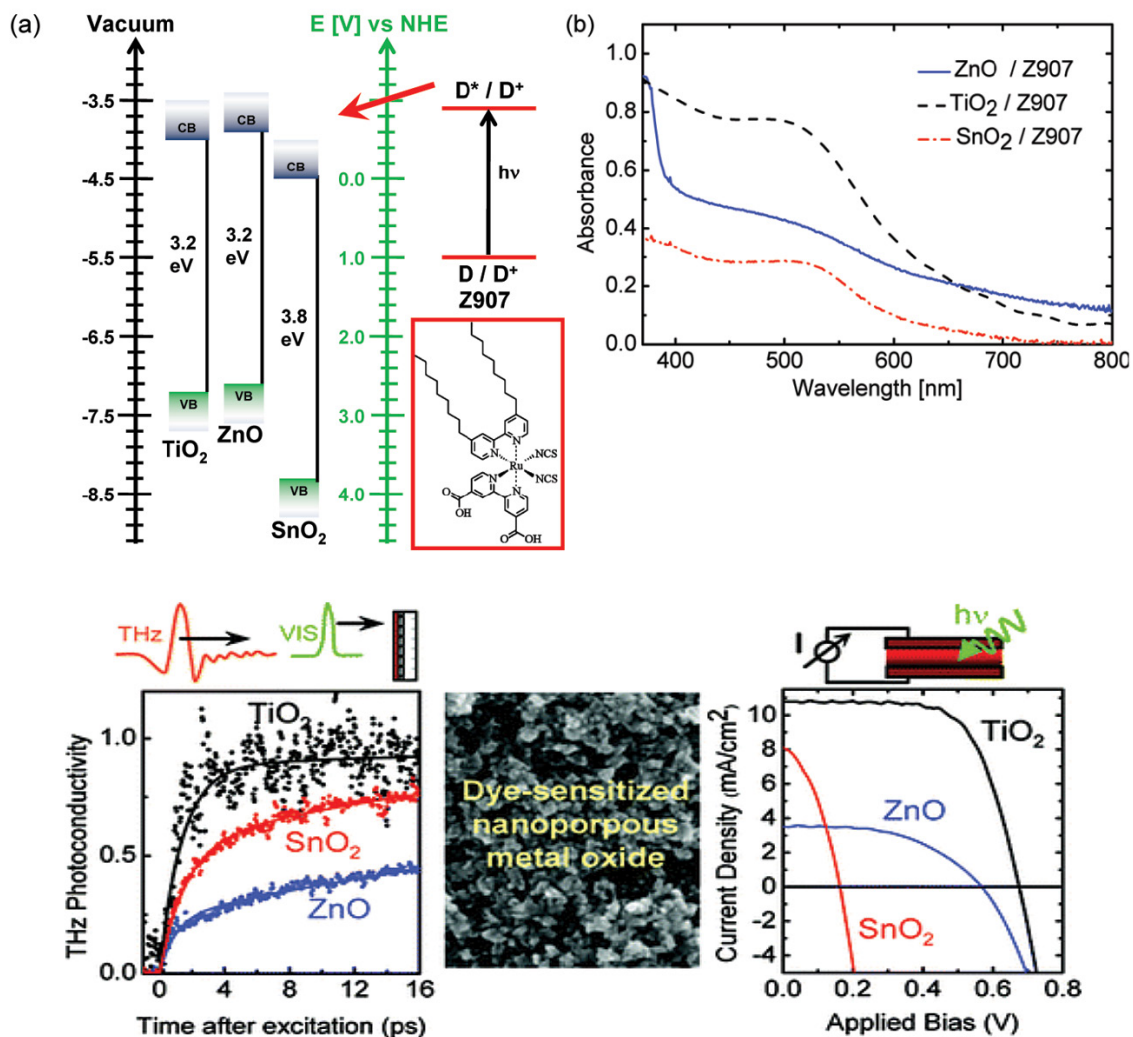
Η ανάπτυξη DSSCs υψηλής απόδοσης συνήθως περιλαμβάνει την επεξεργασία των υμενίων TiO_2 με ένα αραιό διάλυμα TiCl_4 πριν από την ευαισθητοποίηση με κάποια χρωστική. Σε έρευνα των Li et al., μελετήθηκαν ποικίλα υμένα TiO_2 , τα οποία υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με TiCl_4 σε θερμοκρασία δωματίου, όπου σε όλα τα δείγματα παρατηρήθηκε σημαντική βελτίωση στη φωτοβολταϊκή τους απόδοση, καθώς μειώνει την εμπέδηση (impedance) που σχετίζεται με τη μεταφορά φορτίων εντός του TiO_2 και αυξάνει το χρόνο ζωής των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 μειώνοντας τις επανασυνδέσεις (recombinations) με αποτέλεσμα την αύξηση του φωτορεύματος. Ως αποτέλεσμα αναφέρεται η αύξηση κατά 0,95% για το κύτταρο με P25 και κατά 0,54-0,63% για άλλα κύτταρα. Ωστόσο, η επεξεργασία με TiCl_4 μειώνει ελαφρώς την τάση λόγω του αυξημένου πληθυσμού των επιφανειών παγίδευσης (Πίνακας 3.1) (G. Li et al., 2009).

Πίνακας 3.1. Παράμετροι ρεύματος-τάσης [$I - V$] DSSCs με διαφορετικές φωτοανόδους TiO_2 υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός 1000 W/m^2)

Φωτοάνοδος	V_{OC} (V)	I_{SC} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	ff	Απόδοση η (%)
R0	0.75 (0.72)	1.37 (2.74)	0.55 (0.56)	0.57 (1.11)
R5	0.78 (0.76)	4.31 (6.66)	0.57 (0.48)	1.91 (2.45)
R13	0.71 (0.70)	5.84 (7.96)	0.51 (0.49)	2.11 (2.72)
R19	0.70 (0.67)	5.26 (7.42)	0.49 (0.47)	1.81 (2.34)
R40	0.66 (0.61)	4.00 (6.25)	0.46 (0.46)	1.21 (1.75)
R100	0.76 (0.70)	2.05 (4.08)	0.56 (0.51)	0.87 (1.47)
P25	0.73 (0.72)	8.47 (13.23)	0.59 (0.48)	3.64 (4.59)

Οι παράμετροι $I - V$ των DSSCs με τη χρήση $TiCl_4$ παρατίθενται στις παρενθέσεις.

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) επίσης έχει χρησιμοποιηθεί επανειλημμένα στα ευαισθητοποιημένα ηλιακά κύτταρα. Το ενεργειακό του χάσμα και το κάτω άκρο της ζώνης αγωγιμότητας είναι παρόμοιο με αυτό του διοξειδίου του τιτανίου στη δομή του ανατάση. Σε σχέση με την τιτανία, το ZnO είναι χημικά πιο ασταθές καθότι διαλύεται τόσο σε όξινα όσο και σε βασικά περιβάλλοντα. Σημαντικότερες αποδόσεις με τη χρήση του ZnO έχουν σημειωθεί της τάξεως του 6,6% (Saito & Fujihara, 2008). Επιπλέον, στη βιβλιογραφία αναφέρεται και το διοξείδιο του κασσίτερου (SnO_2) σε εφαρμογές φωτο-ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων, με σημαντικές αποδόσεις της τάξης του 2,8% (Onwona-Agyemana & Nakao, 2010).



Εικόνα 3.7. (α) Σχηματικό διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων TiO_2 , ZnO και SnO_2 και το κατά προσέγγιση δυναμικό οξειδοαναγωγής της Z907 χρωστικής με βάση το ρουθίνιο. (β) Φάσματα απορρόφησης που μετρήθηκαν για ευαισθητοποιημένα υμένα ZnO (0,6 μm), SnO_2 (1 μm) και TiO_2 (3 μm) χρησιμοποιώντας σφαίρα ολοκλήρωσης. (γ) Χαρακτηριστικά φωτοαγωγιμότητας και

τάσης-ρεύματος υπό προσομοιωμένες ηλιακές συνθήκες που μετρήθηκαν για τρία τυπικά φωτοβολταϊκά κύτταρα με υγρό ηλεκτρολύτη κατασκευασμένα από νανοπορώδη υμένα TiO_2 , ZnO και SnO_2 πάχους 7 μm έκαστο, ευαισθητοποιημένα με τη χρωστική Z907 (Tiwana et al., 2011)

Πίνακας 3.2. Αντιπροσωπευτικές μελέτες φωτο-ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελίδων

Ημιαγωγίμο υπόστρωμα	Χρωστική	Απορρόφηση λ_{max} (nm)	Ηλεκτρολύτης	Απόδοση η (%)	Βιβλιογραφική Αναφορά
SnO_2	D149 ^{\$}	531	I^-/I_3^-	2.80	(B. Onwona, M. Nakao, 2010)
ZnO	N719	313	I^-/I_3^-	6.58	(Saito & Fujihara, 2008)
TiO_2	N719	313	I^-/I_3^-	7.13	(O'Regan & Grätzel, 1991)
TiO_2	Z907	526	I^-/I_3^-	7.30	(Sekar & Gehlot, 2010)
TiO_2	N3	340	I^-/I_3^-	8.03	(X. Zhang et al., 2013)
TiO_2	C219 ^{\$}	493	I^-/I_3^-	10.10	(Zeng et al., 2010)
TiO_2	N749	625	I^-/I_3^-	11.10	(Chiba et al., 2006)
TiO_2	C278 ^{\$}	565	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$	12.00	(Z. Yao, Zhang, Li, et al., 2015)
TiO_2	C275 ^{\$}	536	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$	12.50	(Z. Yao, Zhang, Wu, et al., 2015)
TiO_2	SM315	454	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$	13.00	(Mathew et al., 2014)
TiO_2	N3	340	I^-/I_3^- in polymer gel*	7.22	(J. H. Wu et al., 2007)
TiO_2	MD-153 ^{\$}	534	TEMPO polymer gel*	10.10	(Suzuka et al., 2016)
TiO_2	N719	313	PVA-PMMA comb copolymer**	5.50	(D. H. Kim, et al., 2017)
TiO_2	Y123 ^{\$}	530	Amorphous Cu(II/I) **	11.00	(Cao et al., 2017)

* ημιστερεός (quasi-solid) ηλεκτρολύτης, ** στερεός ηλεκτρολύτης, \$οργανική χρωστική

3.2.1. Άκαμπτα υποστρώματα

Συνήθως, η παρασκευή ηλεκτροδίων και αντιηλεκτροδίων γίνεται πάνω στην επιφάνεια αγωγίμων γυαλιών, στη μια πλευρά των οποίων έχει προηγηθεί εναπόθεση κάποιου κατάλληλου

διάφανου αγώγιμου οξειδίου (πχ ITO ή FTO). Το FTO φαίνεται να προτιμάται μιας και παρουσιάζει καλύτερη χημική σταθερότητα και μικρότερη ηλεκτρική αντίσταση (Halme, 2002).

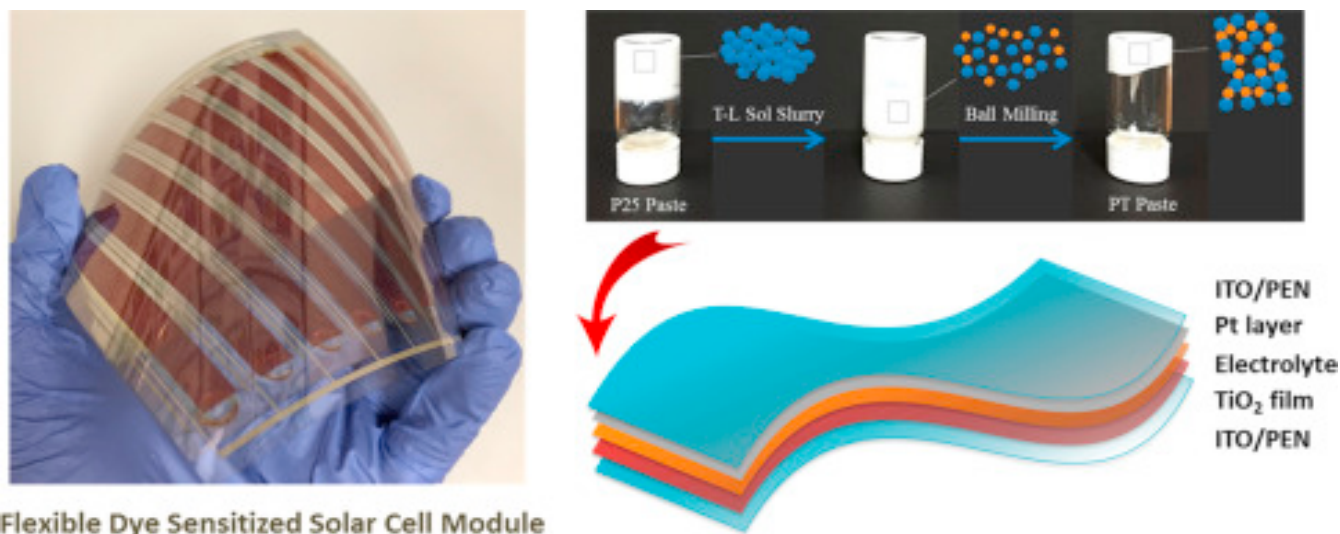
3.2.2. Εύκαμπτα υποστρώματα

Τα εύκαμπτα υποστρώματα που έχουν χρησιμοποιηθεί σε DSSCs, είναι συνήθως πολυμερή υμένα όπως το ITO/PEN (PEN = poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate), με εναπόθεση ITO). Για την παρασκευή των συγκεκριμένων υμενίων, επιβάλλεται οι θερμοκρασίες να μην υπερβαίνουν τους 150 °C, καθώς πάνω από αυτή τη θερμοκρασία το πολυμερές υποβαθμίζεται (thermal degradation) μειώνοντας την οπτική του διαπερατότητα (X. Li et al., 2008). Συγκεκριμένα, η χρήση πολυμερικών υποστρωμάτων παρουσιάζει μια σειρά από μειονεκτήματα:

- διαπερατότητα από το οξυγόνο και από την υγρασία του περιβάλλοντος,
- αστάθεια κατά την επαφή του πολυμερούς με τον ηλεκτρολύτη,
- γρήγορη υποβάθμιση αντιηλεκτροδίου (λόγω της εναπόθεσης της πλατίνας με τη μέθοδο γαλβανισμού σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τις απαιτούμενες), συνεπώς γρήγορη υποβάθμιση της λειτουργίας της κυψελίδας.

Κατά καιρούς έχουν γίνει προσπάθειες για τη βελτίωση της απόδοσης των ευκάμπτων κυψελίδων. Σε μελέτη των Yamaguchi et al., με τη χρήση titanium (IV) isopropoxide, ιοντικού υγρού (1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide), της χρωστικής N719 και ITO/PEN, σημειώθηκε απόδοση 7.6% (Yamaguchi et al., 2010).

Η ανάπτυξη των ευκάμπτων υποστρωμάτων είναι ένας τομέας που χρήζει περαιτέρω βελτίωση, καθώς πλεονεκτήματα όπως η μικρή ευθραυστότητα, η ευκολία στην παρασκευή και το χαμηλό κόστος, τα καθιστούν ως κατάλληλα υλικά για να καλύψουν τις ανάγκες μιας μαζικής παραγωγής.



Εικόνα 3.8. Εύκαμπτη μονάδα DSSC (C. Wu, Chen, et al., 2016)

3.3. Ο ηλεκτρολύτης

Ο ηλεκτρολύτης αποτελεί ένα από τα πιο κρίσιμα συστατικά των DSSCs και είναι υπεύθυνος για τη μεταφορά του εσωτερικού φορέα φόρτισης μεταξύ των ηλεκτροδίων, καθώς αναγεννά συνεχώς τη χρωστική κατά τη λειτουργία της κυψελίδας και συνδράμει σημαντικά στην απόδοση φωτοηλεκτρικής μετατροπής και στη μακροπρόθεσμη σταθερότητα των συσκευών.

Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται σε DSSCs ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες:

- υγρούς ηλεκτρολύτες
- ημιστερεούς ηλεκτρολύτες (quasi-solid state)
- στερεούς ηλεκτρολύτες

Ο πιο συνηθισμένος και λειτουργικός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στα φωτοενεωσιδητοποιημένα ηλιακά κύτταρα είναι υγρής μορφής και περιέχει το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- , ενώ τα τελευταία χρόνια έχει αναδειχθεί το ζεύγος Co^{2+}/Co^{3+} ως ένας πολλά υποσχόμενος οξειδοαναγωγικός μεσολαβητής, λόγω της μεγάλης διαφοράς του δυναμικού οξειδοαναγωγής του με την ενέργεια Fermi του TiO_2 , γεγονός που προσδίδει ιδιαιτέρως υψηλές τιμές φωτοτάσης (έως και 1 V), εξ'ού και οι υψηλότερες αποδόσεις σε υγρές ηλιακές κυψελίδες έχουν επιτευχθεί με το συγκεκριμένο ΟΑ ζεύγος. Ωστόσο, η χαμηλή του διαλυτότητα δυσκολεύει την χρήση του σε ηλιακές κυψελίδες με ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών ή μη πτητικούς, καθώς και σε στερεοποιημένους ηλεκτρολύτες.

Προκειμένου να είναι αποδοτικός ένας ηλεκτρολύτης θα πρέπει να εμπίπτει σε μια σειρά από προϋποθέσεις:

- Θα πρέπει να υφίσταται σε ικανή συγκέντρωση ώστε να αναγεννά με υψηλή ταχύτητα την οξειδωμένη χρωστική και να μεταφέρει τους φορείς φόρτισης μεταξύ της φωτοανόδου και του αντίθετου ηλεκτροδίου.
- Θα πρέπει να εγγυάται τη γρήγορη διάχυση των φορέων φορτίου (υψηλή αγωγιμότητα) και να παράγει καλή διεπιφανειακή επαφή με το μεσοπορώδες ημιαγώγιμο στρώμα και το αντίθετο ηλεκτρόδιο, κάτω από συνθήκες ισχυρής ακτινοβολήσης, χωρίς περιορισμούς λόγω διάχυσης ή σημαντικές ωμικές απώλειες. Επιπλέον, για τους υγρούς ηλεκτρολύτες, ο διαλύτης ενδείκνυται να παρουσιάζει χαμηλό ποσοστό διαρροής ή εξάτμισης ώστε να αποτρέπεται η απώλεια του υγρού ηλεκτρολύτη.
- Θα πρέπει να παρουσιάζει μακροπρόθεσμη σταθερότητα, συμπεριλαμβανομένης της χημικής, θερμικής, οπτικής, ηλεκτροχημικής και διεπιφανειακής σταθερότητας, καθώς και να μην προκαλεί εκρόφηση και αποδόμηση (degradation) τόσο των μορίων της προσροφημένης χρωστικής όσο και του ημιαγώγιμου στρώματος.
- Θα πρέπει να μην εμφανίζει σημαντική απορρόφηση στην περιοχή του ορατού φωτός, ώστε να μην αυξάνεται το ποσοστό απωλειών ανάστροφου ρεύματος κόρου (dark current).
- Το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ζεύγους οξειδοαναγωγής ενδείκνυται να έχει όσο το δυνατόν πιο αρνητική τιμή σε σχέση με την HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) της οξειδωμένης χρωστικής ώστε να μπορεί να λάβει χώρα η αναγωγή της. Ταυτόχρονα, το ηλεκτροχημικό δυναμικό θα πρέπει να έχει όσο πιο θετική τιμή σε σχέση με την ενέργεια Fermi του ημιαγωγού προκειμένου να μεγιστοποιείται η τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{OC}) (J. Wu et al., 2015).

3.3.1. Ηλεκτρολύτες οργανικών διαλυτών

Το 1991, οι O'Regan και Gratzel, χρησιμοποιώντας έναν πολύ υποτυπώδη υγρό ηλεκτρολύτη που αποτελείται από έναν οργανικό διαλύτη και ένα διαλυμένο ζεύγος οξειδοαναγωγικού ιωδιδίου/τριϊωδιδίου I^-/I_3^- , χωρίς επιπλέον πρόσθετα, πρωτοστάτησαν σε ένα αποδοτικό DSSC με απόδοση 7,1% (O'Regan & Grätzel, 1991). Οι υγροί ηλεκτρολύτες διαθέτουν κάποια σημαντικά χαρακτηριστικά, όπως η εύκολη προετοιμασία, η υψηλή αγωγιμότητα, το χαμηλό ιξώδες και η καλή διαβροχή μεταξύ των ηλεκτρολυτών και των ηλεκτροδίων, συνεπώς αποσκοπούν σε υψηλή απόδοση μετατροπής. Μέχρι και σήμερα, οι υγροί ηλεκτρολύτες εξακολουθούν να είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο μέσο μεταφοράς στα DSSCs.

Γενικά, ένας υγρός ηλεκτρολύτης αποτελείται από τρία κύρια συστατικά: (i) τον διαλύτη, (ii) τον ιοντικό αγωγό και (iii) τα επιπλέον πρόσθετα.

Το ακετονιτρίλιο (*AN*) θεωρείται ως κατάλληλος διαλύτης λόγω του χαμηλού του ιξώδους, της καλής διαλυτότητάς του και της εξαιρετικής χημικής σταθερότητας με ηλεκτροχημικό δυναμικό (electrochemical window) $> 4\text{ V}$ (J. Wu et al., 2015). Για παράδειγμα, σε μελέτη των Hauch και Georg, καθορίστηκε η σταθερά διάχυσης τριϊωδιδίου σε διάφορους διαλύτες και κατιόντα, έχοντας ως διαπίστωση την καλύτερη σταθερά διάχυσης με *AN* και Li^+ (Hauch & Georg, 2001). Ωστόσο, το χαμηλό σημείο ζέσεως ($82\text{ }^\circ\text{C}$) και η σχετικά υψηλή τοξικότητα περιορίζουν τη χρήση του σε παραγωγή ηλιακών κυττάρων. Συνήθως χρησιμοποιούνται τα μίγματα νιτρίλιου με στόχο το υψηλότερο σημείο βρασμού, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν τα προβλήματα εξάτμισης και σφράγισης των κυττάρων. Παρόλα αυτά, το *AN* είναι ένας προτιμώμενος διαλύτης για εργαστηριακές έρευνες σε νέους ευαίσθητοποιητές, ιδιαίτερα όταν επιθυμείτε η μεγιστοποίηση της απόδοσης των κυττάρων, αφού οι φωτοχημικές διεργασίες συμβαίνουν χωρίς περιορισμούς μαζικής μεταφοράς σε αυτόν τον διαλύτη. Χρησιμοποιώντας το *AN* ως κύριο διαλύτη, έχει σημειωθεί η υψηλότερη απόδοση σε DSSC της τάξεως του 13% (Mathew et al., 2014).

Μια άλλη κατηγορία νιτρίλιων που περιέχουν μεθοξυομάδες χαμηλής τοξικότητας και υψηλού σημείου ζέσεως, όπως μεθοξακετονιτρίλιο (*MAN*) και 3-μεθοξυπροπιονιτρίλιο (*MPN*), έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα ως ηλεκτρολύτες σε DSSCs. Το *MPN* έχει σημείο τήξης στους $-63\text{ }^\circ\text{C}$, σημείο ζέσεως στους $164\text{ }^\circ\text{C}$ και ιξώδες $2,5\text{ cP}$ και αποτελεί έναν από τους συνηθέστερους διαλύτες ηλεκτρολυτών σε εφαρμογές. Το *MPN* έχει καλή χημική σταθερότητα ώστε να καθιστά μακροπρόθεσμη τη διάρκεια απόδοσης σε ποσοστό 98% της αρχικής του (απόδοση $\geq 8\%$) μετά από 1000 ώρες λειτουργίας σε θερμική καταπόνηση $80\text{ }^\circ\text{C}$ (M. Grätzel, 2003).

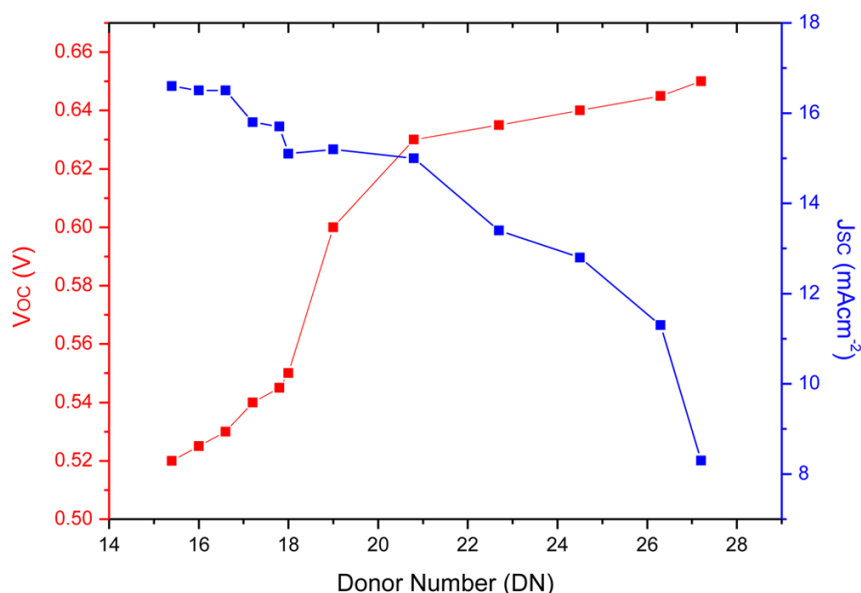
Οι ενώσεις εστέρων και λακτονών, όπως το ανθρακικό αιθυλένιο (*EC*), ανθρακικό προπυλένιο (*PC*), γ-βουτυρολακτόνη (*GBL*) και Ν-μεθυλοξαζολιδινόνη (*NMO*), έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ευρέως σε έρευνες DSSCs. Συνήθως, αυτές οι ενώσεις εμφανίζουν υψηλά σημεία ζέσεως και τήξεως. Τα σημεία τήξης των *EC* και *NMO* είναι 36 και $15\text{ }^\circ\text{C}$ αντίστοιχα, γεγονός που καθιστά απαραίτητη την προσθήκη ενός διαλύτη με χαμηλότερο σημείο τήξης (*PC*, $-49\text{ }^\circ\text{C}$, *AN*, $-44\text{ }^\circ\text{C}$). Στην έρευνα των O'Regan και Gratzel, ο ηλεκτρολύτης περιείχε ένα μείγμα *EC* – *AN* ως διαλύτη (80%: 20% vol) (O'Regan & Grätzel, 1991).

Ένας άλλος διαλύτης που χρησιμοποιείται σε μελέτες DSSCs, ιδίως για μακροχρόνιες εξωτερικές δοκιμές, είναι η *GBL*, με ευνοϊκό ιξώδες και σημεία ζέσης / τήξης ($1,7\text{ cP}$, $204\text{ }^\circ\text{C}$, $-44\text{ }^\circ\text{C}$, αντίστοιχα).

Για παράδειγμα, σε μελέτη των Kato et al., αναφέρεται ότι με τη χρήση του διαλύτη *GBL*, παρατηρήθηκε λειτουργική σταθερότητα για μονάδα DSSC υπό συνθήκες εξωτερικού χώρου σε διάρκεια 2,5 χρόνων (Kato et al., 2009). Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας άλατα ιμιδαζολίου χωρίς διαλύτη, ο χρόνος ζωής του DSSC για εξωτερική χρήση εκτιμήθηκε σε πάνω από 15 χρόνια με απόδοση ~4% (Kato et al., 2011).

Η αλληλεπίδραση οξέος-βάσης (ή δότη-δέκτη) μεταξύ διαλυτών και άλλων συστατικών είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την φωτοβολταϊκή απόδοση των DSSC. Ο αριθμός δότη Gutmann (Gutmann donor number-*DN*) του διαλύτη είναι μια χαρακτηριστική παράμετρος που υποδεικνύει την ικανότητα δότη του διαλύτη (Gutmann, 1976). Ο αριθμός δότη ενός μεικτού διαλύτη μπορεί να εκτιμηθεί ως ο σταθμισμένος μέσος όρος του μοριακού κλάσματος των αριθμών δότη: $D_{mix} = (D_X \times X \text{ vol } \%) + (D_Y \times Y \text{ vol } \%)$ (Hara et al., 2001). Υψηλότερο *DN* σημαίνει ισχυρότερη δόνηση ηλεκτρονίων ή ισχυρότερη βασικότητα.

Σε μελέτη των Fukui et al., αναφέρεται ότι η τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{OC}) αυξήθηκε και η πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώματος (J_{SC}) μειώθηκε με την αύξηση του *DN* του διαλύτη σε μονάδες DSSCs (Fukui et al., 2006; J. Wu, Lan, et al., 2008)



Εικόνα 3.9. Τα V_{OC} και J_{SC} των DSSCs ως συνάρτηση των αριθμών δότη των μικτών οργανικών διαλυτών. (Ο αριθμός δότη του μεικτού διαλύτη ελέγχεται με τη ρύθμιση της αναλογίας των διαλυτών *GBL*, *NMP* και *PC*) (Wu et al., 2008).

Το αποτέλεσμα της βασικότητας του διαλύτη μπορεί να αδιαστατοποιηθεί (rationalized) λαμβάνοντας υπόψη την κατάσταση των επιφανειών του ηλεκτροδίου TiO_2 . Έχει υποστηριχθεί ότι ένας διαλύτης που δίδει ηλεκτρόνια (βασικός), μειώνει την ποσότητα των επιφανειακά

δεσμευμένων πρωτονίων, οδηγώντας σε μια πιο αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια TiO_2 , αυξάνοντας το δυναμικού επίπεδης ζώνης (flatband potential - V_{fb}) της επιφάνειας του TiO_2 (Hong et al., 2002). Συνεπώς, η κινητήρια δύναμη για η μεταφορά ηλεκτρονίων από τη διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής προς το TiO_2 μειώνεται, με αποτέλεσμα μια χαμηλότερη J_{SC} , ενώ η δυναμική διαφορά μεταξύ του V_{fb} και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη αυξάνεται, με αποτέλεσμα υψηλότερη V_{oc} . Δηλαδή, ένας διαλύτης που δίδει ηλεκτρόνια θα δεσμεύεται πιο έντονα σε θέσεις του TiO_2 που δέχονται ηλεκτρόνια παγιδεύοντάς τον. Αυτό έχει σαν συνέπεια την παρεμπόδιση τόσο της έγχυσης ηλεκτρονίων από τη χρωστική όσο και του ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του TiO_2 στα οξειδωμένα συστατικά του μεσολαβητή οξειδοαναγωγής, δίνοντας χαμηλότερη J_{SC} και υψηλότερη V_{oc} .

Οι ηλεκτρολύτες οργανικών διαλυτών προκύπτουν από τη διάλυση του οξειδοαναγωγικού ζεύγους σε έναν διαλύτη και την προσθήκη ουσιών που βελτιώνουν τα χαρακτηριστικά της κυψελίδας. Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος και ο διαλύτης πρέπει να φέρουν τα χαρακτηριστικά που προαναφέρθηκαν. Η μεταφορά μάζας των φορέων φορτίου, που συμβαίνει μέσω διάχυσης, αποτελεί σημαντική παράμετρο του ηλεκτρολύτη για την σταθερή λειτουργία της κυψελίδας, μια διαδικασία που εξαρτάται από το συντελεστή διάχυσης των ιόντων και το ιξώδες του διαλύτη, αλλά και από τη δομή του πορώδους ημιαγωγίμου υμενίου. Για παράδειγμα ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων τριϊωδιδίου σε ακετονιτρίλιο χρησιμοποιώντας υμένιο τιτανίας με πορωσιμότητα 55% είναι περίπου $3.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Kebede & Lindquist, 1998). Γενικότερα, συντελεστής διάχυσης ενός υγρού ηλεκτρολύτη, εκπροσωπείται από την εξίσωση Einstein-Stokes (J. Wu et al., 2015),

$$D \propto \mu k_B T / \mu R_{ion} \quad (3.6)$$

όπου μ είναι το ιξώδες του διαλύτη και το R_{ion} είναι η σφαιρική ακτίνα των ιόντων διάχυσης. Συνεπώς, η μεγάλη ακτίνα ιόντων και η υψηλή ρευστότητα ($1/\mu$) αναμένεται να προκαλέσουν υψηλή κινητικότητα ιόντων.

Η αντίστοιχη τιμή της ελεύθερης διάχυσης του I_3^- στον ίδιο διαλύτη είναι μία τάξη μεγέθους μικρότερη, γεγονός που υποδεικνύει την παρεμπόδιση που ασκεί το πορώδες υμένιο στα κινούμενα φορτία. Η επίδραση αυτή είναι ιδιαίτερα καθοριστική σε υψηλές εντάσεις φωτός, όπου η πυκνότητα ρεύματος είναι μεγάλη, αποτέλεσμα που καθιστά τις φωτο-ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες πολύ πιο αποδοτικές σε ήπια ηλιακή ακτινοβολία. Ο πιο συνηθισμένος υγρός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στα DSSCs είναι το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- διαλυμένο

σε έναν κοινό οργανικό ηλεκτρολύτη (συνήθως ακετονιτρίλιο). Το απλό και ιδιαίτερα διαδεδομένο ζεύγος δείχνει να ικανοποιεί τις κυριότερες από τις παραπάνω προϋποθέσεις:

- το I^- αναγεννά τη χρωστική μέσα σε χρόνο ns (Haque et al., 1998),
- επιδεικνύει ικανό ηλεκτροχημικό δυναμικό, αν και παρουσιάζει απόκλιση κατά περίπου 500 mV από την ιδανική τιμή του δυναμικού Nernst (K. Kalyanasundaram, 2010)
- η αναγωγή του τριϊωδιδίου στο αντίθετο ηλεκτρόδιο είναι εξαιρετικά γρήγορη, την ίδια στιγμή που η ίδια αντίδραση εμφανίζεται εξαιρετικά αργή στη φωτοάνοδο TiO_2 (επίσης εμφανίζει μικρό ρεύμα ανταλλαγής απευθείας στο αγώγιμο υπόστρωμα) (Peter & Wijayantha, 2000).

Επιπλέον, σημειώνεται πως δεν εμφανίζει ιδιαίτερα αδρανή και σταθερή συμπεριφορά ζεύγους, καθώς η πολύ δραστική ρίζα I^- αλλά και το ιόν-ρίζα I_2^- που σχηματίζονται ως ενδιάμεσα των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, μπορούν να προκαλέσουν ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις με την χρωστική, τον διαλύτη ή την πλατίνα στο αντίθετο ηλεκτρόδιο (Nasr, Hotchandani & Kamat, 1998). Επιπρόσθετα, τα ιόντα I_2^- καθώς εμφανίζονται ελαφρώς χρωματισμένα, έχουν ως αποτέλεσμα την απορρόφηση μέρους της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, κυρίως μεταξύ 400 και 500 nm (J. I. Steinfeld, 1993). Επίσης, το ζεύγος δεν αποτελεί ένα τόσο ισχυρό αναγωγικό μέσο για να αναγεννήσει ικανώς την οξειδωμένη μορφή κάποιων χρωστικών, όπως πολυπυριδινικών συμπλόκων του οσμίου (Alebbi et al., 1998). Εναλλακτικά οξειδοαναγωγικά ζεύγη έχουν χρησιμοποιηθεί, τα οποία περιλαμβάνουν διαδικασίες ανταλλαγής ενός ηλεκτρονίου και παρουσιάζουν ταχείες κινητικές όπως τα ζεύγη κοβαλτίου, χαλκού, νικελίου και φερροκενίου (J. Wu et al., 2015).

Αυτή η κατηγορία ηλεκτρολυτών φέρει ως αποτέλεσμα κάποια τεχνικά προβλήματα που σχετίζονται κυρίως με τη σταθερότητα της κυψελίδας έχοντας ως σκοπό μια ικανοποιητική απόδοση. Επιπλέον, υπάρχει ο κίνδυνος εξάτμισης ή διαρροής του διαλύτη, συνεπώς επιτάσσεται πλήρη στεγανοποίηση με κάποιο συνδετικό υλικό, το οποίο σαφώς θα πρέπει να είναι χημικά αδρανές ως προς τον ηλεκτρολύτη.

3.3.2. Ιοντικά υγρά

Ως ιοντικά υγρά αναφέρονται τα άλατα σε υγρή κατάσταση σε μία περιοχή θερμοκρασιών από $-85\text{ }^\circ\text{C}$ έως $223\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ τα συνηθισμένα άλατα είναι υγρά μόνο στη θερμοκρασία τήξεώς τους, η οποία είναι αρκετά υψηλή (πχ, NaCl $801\text{ }^\circ\text{C}$). Για τις περισσότερες εφαρμογές χρησιμοποιούνται

ιοντικά υγρά στην περιοχή θερμοκρασιών από $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, αλλά μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ιοντικά υγρά που είναι υγρά κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μια σημαντική και εξαιρετική ιδιότητα των ιοντικών υγρών, είναι ότι εμφανίζουν αμελητέα τάση ατμών, γεγονός που αποτρέπει την εξάτμισή τους αλλά και την εκπομπή συστατικών στο περιβάλλον. Τα ιοντικά υγρά, θεωρούνται ιδανικοί διαλύτες, εμφανίζουν πολύ χαμηλή αστάθεια και μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών υγρής κατάστασης, είναι χημικά και φυσικά σταθερά, ανακυκλώσιμα και επαναχρησιμοποιήσιμα (Brennecke & Maginn, 2001).

3.3.2.1. Ιδιότητες ιοντικών υγρών

Αρχικά ξεκινώντας από τη δομή των ιοντικών υγρών, συνήθως συναντώνται αποτελούμενα από ένα μεγάλο οργανικό κατιόν και ένα μικρό ανόργανο ανιόν, ενώ σε σπάνιες περιπτώσεις το μικρό ανιόν είναι επίσης οργανικό. Συνεπώς, η τελική δομή είναι μη κρυσταλλική αφού δεν υπάρχει συμμετρική διάταξη, οπότε και τα συναντούμε σε υγρή φάση ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε αντίθεση με τα συνηθισμένα άλατα που είναι στερεά.

Το ανιόν (X^{-}) μπορεί να ανήκει σε μια ποικιλία ειδών ιμιδαζολίου, πυριδινίου, τεταρτοταγούς αμμωνίου, τετρααλκυλοφωσφονίου και πυρρολιδινίου, συμπεριλαμβανομένων νιτρικού [NO_3^{-}], οξικού [$\text{CH}_3\text{CO}_2^{-}$], τριφθοροξικού [$\text{CF}_3\text{CO}_2^{-}$], τετραφθοροβορικού [BF_4^{-}], τριφλικό [$\text{CF}_3\text{SO}_3^{-}$], εξαφθοροφωσφορικό [PF_6^{-}], και δις (τριφθορομεθυλοσουλφονυλ) ιμιδίου [$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^{-}$].

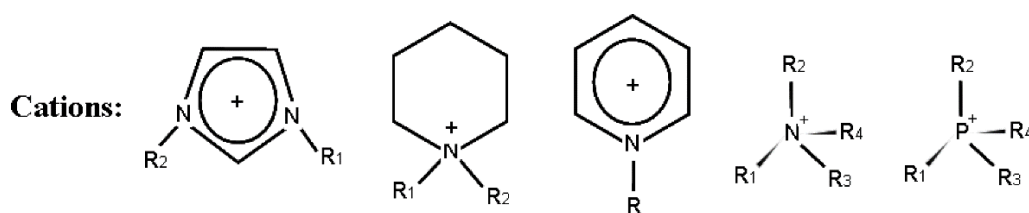
Τα περισσότερα κοινά κατιόντα είναι βασισμένα στα παράγωγα ιμιδαζολίου, πυριδινίου, πυρρολιδινίου, αμμωνίου και φωσφονίου. Τα ανιόντα (X^{-}) μπορεί να ανήκουν σε μια ποικιλία ειδών ιμιδαζολίου, πυριδινίου, τεταρτοταγούς αμμωνίου, τετρααλκυλοφωσφονίου και πυρρολιδινίου, συμπεριλαμβανομένων νιτρικού [NO_3^{-}], οξικού [$\text{CH}_3\text{CO}_2^{-}$], τριφθοροξικού [$\text{CF}_3\text{CO}_2^{-}$], τετραφθοροβορικού [BF_4^{-}], τριφλικό [$\text{CF}_3\text{SO}_3^{-}$], εξαφθοροφωσφορικό [PF_6^{-}], και δις (τριφθορομεθυλοσουλφονυλο) ιμιδίου [$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^{-}$], να αποτελούνται είτε από πολυπυρηνικά ιόντα, όπως [$\text{Al}_2\text{Cl}_7^{-}$], [$\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^{-}$], είτε από μονοπυρηνικά ιόντα, όπως [BF_4^{-}], [PF_6^{-}], [SbF_6^{-}], [ZnCl_3^{-}], [CuCl_2^{-}] (Brennecke & Maginn, 2001).

Δεδομένου ότι στα ιοντικά υγρά οι περιοχές θερμοκρασιών υγρής φάσης είναι πολύ μεγαλύτερες από ότι στους κοινούς μοριακούς διαλύτες, το χαμηλότερο όριο θερμοκρασίας στο οποίο βρίσκονται στην υγρή φάση διαμορφώνεται από το σημείο τήξης ή το σημείο υαλώδους

μετάπτωσης, ενώ η θερμοκρασία θερμικής αποσύνθεσης διαμορφώνει το αντίστοιχο ανώτερο όριο θερμοκρασίας. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο τήξης των ιοντικών υγρών είναι το φορτίο, το μέγεθος και η κατανομή του φορτίου στα αντίστοιχα ιόντα. Η κυρίαρχη δύναμη για το σχηματισμό στερεής κατάστασης είναι η έλξη Coulomb μεταξύ των ιόντων, συνεπώς καθώς αυξάνεται το μέγεθος των ιόντων, το σημείο τήξης ελαττώνεται. Το σχήμα των ιόντων είναι επίσης σημαντικός παράγοντας. Η αύξηση της συμμετρίας στα ιόντα αυξάνει τα σημεία τήξης, καθώς επιτρέπει ισχυρότερους δεσμούς μεταξύ ιόντων. Η συμμετρία των κατιόντων καθορίζεται συνήθως από το μήκος αλυσίδων των αλκυλομάδων.

Τα ιοντικά υγρά έχουν μεγαλύτερο ιξώδες από τους συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες. Σε θερμοκρασία δωματίου, τα ιξώδη των ιοντικών υγρών κυμαίνονται από 10 cP ως 500 cP. Ο τύπος του ανιόντος έχει μεγαλύτερη επίδραση στο ιξώδες, ενώ ο τύπος του κατιόντος έχει μικρότερη επιρροή, όμως το μέγεθος του ανιόντος δεν επηρεάζει το ιξώδες. Οι πυκνότητες των ιοντικών υγρών ποικίλλουν μεταξύ $1,1 \text{ g/cm}^3$ και $2,4 \text{ g/cm}^3$. Όσο μεγαλύτερη η μοριακή μάζα του ανιόντος, τόσο μεγαλύτερη είναι και η πυκνότητα του. Με την εισαγωγή μεθυλενομάδων CH_2 στην αλκυλική αλυσίδα του κατιόντος επιτυγχάνεται μείωση της πυκνότητας.

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



Anions: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, PF_6^- , BF_4^- , CF_3COO^- , CF_3SO_3^- , *etc*

Εικόνα 3.10. Παραδείγματα κατιονικών και ανιονικών τμημάτων ιοντικών υγρών (J. Wu et al., 2015)

Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες είναι αποτέλεσμα της σύστασης των ιοντικών υγρών, που αποτελούνται εξ ολοκλήρου από ιόντα. Τα ιοντικά υγρά έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και μεγάλο εύρος ηλεκτροχημικών δυναμικών παραθύρων (η σειρά των τάσεων πέρα από την οποία

ο διαλύτης είναι ηλεκτροχημικά αδρανής, επιτρέποντας έτσι την ελεύθερη και ασφαλή πραγματοποίηση ηλεκτροχημικών αντιδράσεων εντός των ορίων της). Το πλάτος των ηλεκτροχημικών παραθύρων των ιοντικών υγρών, καθορίζεται από τους τύπους των ανιόντων και κατιόντων και μπορεί να είναι από 4.5 V έως 1.2 V στους υδατικούς ηλεκτρολύτες και η αγωγιμότητα ποικίλλει μεταξύ 0,5 και 25 mS/cm, η οποία δείχνει να εξαρτάται λιγότερο από το μέγεθος και τον τύπο του κατιόντος. Όσο αυξάνεται το μέγεθος των κατιόντων, η αγωγιμότητα μικραίνει, γεγονός που οφείλεται πιθανότατα στη μικρότερη κινητικότητα των μεγαλύτερων κατιόντων (Holbrey & Seddon, 1999).

Τα ιοντικά υγρά μπορούν να υποστούν αμέτρητες δομικές παραλλαγές καθώς αποτελούνται από οργανικά ιόντα. Συνεπώς, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα είδη αλάτων για να σχεδιαστεί ένα ιοντικό υγρό, το οποίο θα έχει συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες για δεδομένες εφαρμογές (Brennecke & Maginn, 2001).

Τα μοναδικά χαρακτηριστικά των ιοντικών υγρών τα καθιστούν ως καθοριστικά υλικά για την έρευνα και την ανάπτυξη ενός εύρους νέων τεχνολογιών, καθιστώντας εφαρμόσιμες διαδικασίες που αποτυγχάναν, ή είναι ακόμα και αδύνατες με τους συμβατικούς διαλύτες. Για παράδειγμα, μέταλλα ή ημιαγωγοί που εμφανίζουν ευρωστία στο νερό και που προηγουμένως δεν μπορούσαν να εναποτεθούν, με την ανάπτυξη των ιοντικών υγρών δύναται να ηλεκτροαποτεθούν απευθείας πάνω σε υποστρώματα. Επιπλέον, καθίστανται δυνατές οι έρευνες σε ενεργειακές διατάξεις, όπως τα DSSCs ημιστερεάς ή στερεάς κατάστασης, οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών, οι μπαταρίες λιθίου και οι υπερπυκνωτές, οι οποίες βρίσκονται στο επίκεντρο των επιστημονικών ερευνών προκειμένου να αντιμετωπιστεί η πρόκληση της ολοένα αυξανόμενης ζήτησης της ενέργειας συναρτήσει των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, μπορούν να ευνοηθούν ιδιαίτερα από την ανάπτυξη ηλεκτρολυτών με βάση τα ιοντικά υγρά, οι οποίοι θα είναι μη εύφλεκτοι, μη πτητικοί και μη τοξικοί.

3.3.2.2. Εφαρμογές ιοντικών υγρών σε DSSCs

Με τη χρήση των ιοντικών υγρών αίρεται το μειονέκτημα της κρυστάλλωσης που μπορούν να υποστούν τα ανόργανα άλατα του ιωδίου, ενώ ταυτόχρονα εξασφαλίζεται η χημική σταθερότητα και η υψηλή αγωγιμότητα. Επιπλέον, παρουσιάζουν μεγάλο εύρος ηλεκτροχημικού παραθύρου, δεν είναι πτητικά, δεν είναι εύφλεκτα και εμφανίζουν εξαιρετική θερμική σταθερότητα (Kubo et al., 2002). Ωστόσο, οι αποδόσεις των κυψελίδων με ιοντικά υγρά, παραμένουν χαμηλότερες των

αντίστοιχων με συμβατικούς οργανικούς διαλύτες. Αυτό αποδίδεται κατά ένα ποσοστό στο μεγάλο ιξώδες. Σύμφωνα με την εξίσωση Stokes- Einstein, ο συντελεστής διάχυσης D συνδέεται με το κινηματικό ιξώδες η και την υδροδυναμική ακτίνα r (ακτίνα του επιδιαλυτωμένου ιόντος) ως εξής:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (3.7)$$

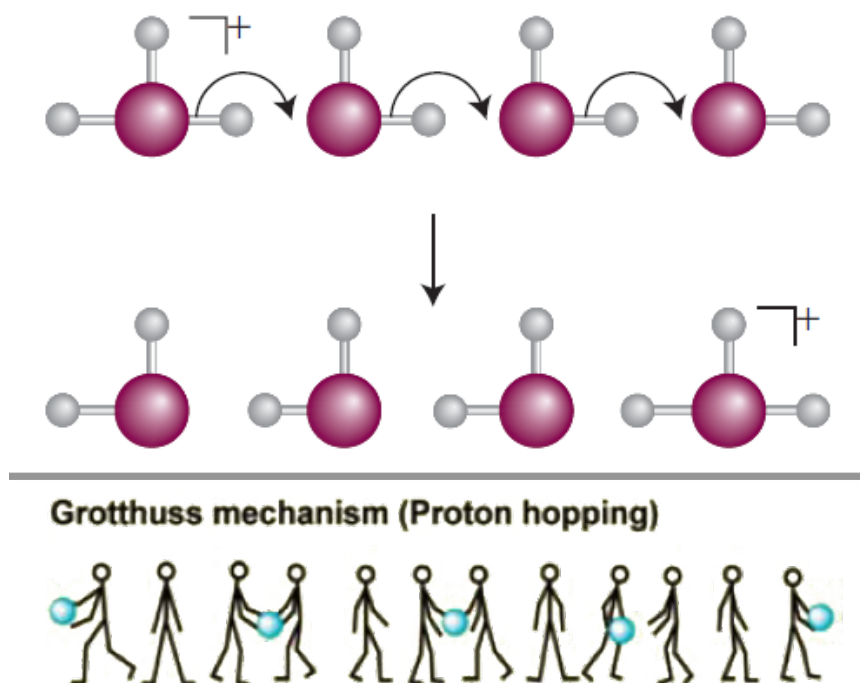
Ένα ιοντικό υγρό που εμφανίζει χαμηλό ιξώδες, το τετρακυανοβορικό άλας του 1-αιθυλο-3-μεθυλο ιμιδαζολίου (1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate, EMImTCB) έχει ιξώδες $\eta=22\text{cP}$ στους $20\text{ }^\circ\text{C}$, 10 φορές υψηλότερο από έναν ηλεκτρολύτη με διαλύτη μεθοξυπροπιονιτρίλιο (MPN).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

Αποδεικνύεται ότι το μέγιστο ιξώδες του ηλεκτρολύτη πρέπει να είναι $\eta=5\text{cP}$ κατά τη λειτουργία της κυψελίδας ($T>40\text{ }^\circ\text{C}$) σε συνθήκες ενός ήλιου και συγκέντρωση τριϊωδιδίου $0,2\text{ M}$. Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις τριϊωδιδίου, πράγμα που θα εξασφαλίζει υψηλότερη φωτοτάση, το ιξώδες θα πρέπει να είναι ακόμα χαμηλότερο (Kubo et al., 2002). Συμπεραίνεται ότι οι υψηλές αποδόσεις κάποιων ηλεκτρολυτών με ιοντικά υγρά αποδίδονται στο μηχανισμό “Grotthuss”, όπου αυξάνεται ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης των ιόντων τριϊωδιδίου στο τήγμα (Kubo et al., 2002).

Σύμφωνα με το μηχανισμό “Grotthuss”, ο οποίος περιγράφει την αγωγή των πρωτονίων σε ιοντικά αγωγικά συστήματα όπου τα πρωτόνια μεταφέρονται διαμέσου δεσμών υδρογόνου από το ένα μόριο στο άλλο, θεωρεί πως τα μόρια του ηλεκτρολύτη είναι πολικά με θετικά και αρνητικά φορτισμένα άκρα. Ένα εφαρμοζόμενο πεδίο τα ευθυγραμμίζει σε μια αλυσίδα και στη συνέχεια λόγω του πεδίου τα πρωτόνια στο τέλος της αλυσίδας αναγκάζονται να χωριστούν από τα μόρια τους. Για να συνεχιστεί η αγωγιμότητα, πρέπει τα μόρια να περιστραφούν κατά τέτοιο τρόπο ώστε να επανασχηματίσουν την αρχική προσανατολισμένη αλυσίδα (Ueki & Watanabe, 2008).

Για παράδειγμα, στην περίπτωση που το μόριο είναι το νερό, όταν ένα πρωτόνιο φτάνει σε αυτό, με τη στιγμιαία δημιουργία ενός υδροξωνίου $[H_3O^+]$ ένα άλλο πρωτόνιο από το ίδιο το H_3O^+ αποσπάται και πηγαίνει στην επόμενη κενή θέση. Με αυτόν τον τρόπο το πρωτόνιο μεταφέρεται μέσα στο διάλυμα, μετατρέποντας όλα τα μόρια H_2O στιγμιαία σε H_3O^+ και δίνοντας την εντύπωση πως το ίδιο το H_3O^+ μετακινείται. Η μεταφορά πρωτονίου σταματά εκτός αν τα

μοριακά δίπολα είναι ελεύθερα να περιστραφούν σε μια νέα θέση δεσμού όπου μπορούν να αντικαταστήσουν ένα πρωτόνιο.



Εικόνα 3.11. Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει την κίνηση ενός πρωτονίου στο νερό με το μηχανισμό Grotthuss (Atkins & De Paula, 2010; Ueki & Watanabe, 2008)

Σημειώνεται ότι τα DSSCs με ιοντικά υγρά παρουσιάζουν υψηλό παράγοντα πλήρωσης (fill factor- ff), ο οποίος συνήθως μειώνεται κατά την προσθήκη συμβατικών οργανικών διαλυτών. Αυτή η ιδιαίτερη συμπεριφορά με τη χρήση ιοντικών υγρών, ενδεχομένως οφείλεται σε μια αποτελεσματικότερη παγίδευση των φορτίων μέσα στο μεσοπορώδες υμένιο του TiO_2 , λόγω της υψηλής πυκνότητας ιόντων μέσα στη μάζα των υγρών αλάτων. Σχετικά με τη στεγανοποίηση της κυψελίδας, τα ιοντικά υγρά προσφέρουν το σημαντικό πλεονέκτημα της χαμηλής πτητικότητας, ωστόσο λόγω της υγρής κατάστασης, επισημαίνεται η προσεκτική σφράγιση ώστε να μην υπάρχουν διαρροές. Επιπλέον, τα ιοντικά υγρά συνήθως εμφανίζουν αρκετά υδρόφοβη συμπεριφορά, γεγονός που ελαχιστοποιεί το ποσοστό προσλαμβάνουσας υγρασίας, η οποία είναι καταστροφική για την κυψελίδα (Holbrey & Seddon, 1999; Kumar & Kumar, 2017; Sommeling et al., 2004).

3.3.3. Ημιστερεοί ηλεκτρολύτες (Quasi-solid state)

Λόγω της υγρής κατάστασης των παραπάνω ηλεκτρολυτών, η χρήση τους σε ηλιακές κυψελίδες προκαλεί ορισμένα πρακτικά προβλήματα, όπως διαρροή και πτητικοποίηση του διαλύτη, η φωτοαποικοδόμηση και εκρόφηση της βαφής, η διάβρωση του αντίθετου ηλεκτροδίου και η αναποτελεσματική σφράγιση των κυττάρων για μακροχρόνιες εφαρμογές.

Μία από τις μεθόδους για την επίλυση αυτών των προβλημάτων είναι η χρήση ηλεκτρολυτών οιονεί-στερεάς κατάστασης (quasi-solid state). Αν και οι αποδόσεις των DSSCs με ημιστερεούς ηλεκτρολύτες είναι συχνά χαμηλότερες από ότι με υγρούς ηλεκτρολύτες, οι ημιστερεοί ηλεκτρολύτες ενδέχεται να αποβούν βιώσιμες εναλλακτικές λύσεις λόγω βελτιωμένης σταθερότητας και καλύτερης ικανότητας σφράγισης.

Η ημιστερεά κατάσταση αποτελεί την ειδική κατάσταση μιας ουσίας μεταξύ στερεάς και υγρής κατάστασης. Ο οιονεί-στερεός ηλεκτρολύτης είναι ένα μακρομοριακό ή υπερμοριακό σύστημα νανοσυσσωματωμάτων που χαρακτηρίζεται από αξιοσημείωτη ιοντική αγωγιμότητα, συνήθως υψηλότερη από $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Y. Wang, 2009). Οι ημιστερεοί ηλεκτρολύτες διαθέτουν τόσο τη συνεκτική ιδιότητα του στερεού όσο και τη διαχυτική ιδιότητα του υγρού, εμφανίζοντας ως αποτέλεσμα μια καλύτερη μακροπρόθεσμη σταθερότητα από τους υγρούς ηλεκτρολύτες, ενώ ταυτόχρονα διατηρούν τα πλεονεκτήματα των υγρών ηλεκτρολυτών που περιλαμβάνουν την υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και την εξαιρετική ιδιότητα επαφής μεταξύ των επιφανειών.

Για την παρασκευή οιονεί-σταθερού ηλεκτρολύτη συνήθως χρησιμοποιούνται μια από τις τρεις παρακάτω μεθόδους:

- υγροί ηλεκτρολύτες στερεοποιούνται με οργανικούς πολυμερικούς συμπυκνωτές (gelators) ώστε να σχηματιστούν θερμοπλαστικοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες ή θερμοσκληρυνόμενοι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες
- υγροί ηλεκτρολύτες στερεοποιούνται με ανόργανους συμπυκνωτές, όπως σκόνη νανοκρυστάλλων SiO_2 , ώστε να σχηματιστούν σύνθετοι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες
- ιοντικά υγρά στερεοποιούνται με οργανικά πολυμερή ή ανόργανους συμπυκνωτές ώστε να σχηματιστούν ημιστερεοί ηλεκτρολύτες ιονικών υγρών (Gorlov & Kloo, 2008; Zakeeruddin & Gratzel, 2009)

Σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά, τους μηχανισμούς σχηματισμού και τις φυσικές καταστάσεις των ηλεκτρολυτών, οι ημιστερεοί ηλεκτρολύτες κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις κατηγορίες:

1. Θερμοπλαστικοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (J. Wu, S. Hao, et al., 2007)

2. Θερμοσκληρυνόμενοι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (J. Wu, Z. Lan, et al., 2007)
3. σύνθετοι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (Editorial, 2011)
4. ημιστερεοί ηλεκτρολύτες ιονικών υγρών (Gorlon & Kloo, 2008)

3.3.3.1. Θερμοπλαστικοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (TPPE)

Γενικά, ένας πολυμερικός συμπυκνωμένος ηλεκτρολύτης, αποτελείται από ένα πολυμερές ή ολιγομερές, τον οργανικό διαλύτη, και τα ανόργανα άλατα (μερικές φορές εμπεριέχουν και πρόσθετα). Οι κύριες λειτουργίες του πολυμερούς ή ολιγομερούς δρουν ως μήτρα για τη γέλη/πήκτωμα, τη στερεοποίηση, την απορρόφηση, τη διόγκωση, τη συγκράτηση και την αλληλεπίδραση με τον υγρό ηλεκτρολύτη (που περιέχει διαλύτες και άλατα). το πολυμερές συνήθως ονομάζεται πηκτωματοποιητής ή προσροφητής (gelator or adsorber) (Nogueira, Longo & Paoli, 2004; J. Wu et al., 2008) Ο διαλύτης, που συνήθως ονομάζεται πλαστικοποιητής (plasticizer), παρέχει το χώρο και το περιβάλλον για τη μετακίνηση των ιόντων ενώ μειώνει την κρυσταλλοποίηση και τη θερμοκρασία υαλώσεως του ηλεκτρολύτη, και αυξάνει τον ελεύθερο όγκο και την τμηματική κινητικότητα του συστήματος. Όταν η πολυμερική μήτρα αναμιγνύεται με υγρό ηλεκτρολύτη, το σύστημα μετατρέπεται βαθμιαία από ένα αραιό ετερογενές σύστημα σε ένα ιξώδες ομογενές σύστημα ή από ένα διάλυμα (solution) σε κατάσταση πηκτώματος (gel). Σε αυτή τη διαδικασία σχηματισμού πηκτώματος, λαμβάνεται ένας πολυμερικός συμπυκνωμένος ηλεκτρολύτης. Οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δεσμών εξαρτάται από τη θερμοκρασία, συνεπώς η κατάσταση αυτού του είδους ηλεκτρολύτη μπορεί να αλλάζει αντιστρέψιμα από την κατάσταση του διαλύματος σε κατάσταση πηκτώματος με την αλλαγή της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με αυτό το χαρακτηριστικό, αυτού του είδους οι ηλεκτρολύτες ονομάζονται "θερμοπλαστικοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες" (TPPE) (Wu et al., 2008).

Οι TPPE παρουσιάζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, χαμηλή ρευστότητα, καλή διεπιφανειακή διαβροχή και πλήρωση.

Τα γραμμικά πολυμερή που συνήθως χρησιμοποιούνται ως πηκτωματοποιητές, είναι το πολυ (αιθυλενοξείδιο) (*PEO* ή *PEG*), πολυ (ακρυλονιτρίλιο) (*PAN*), πολυ (βινυλοπυρρολιδινόνη) (*PVP*), πολυστυρένιο (*PS*), πολυ (βινυλιδενοεστέρας) (*PVE*), πολυ (χλωριούχο βινύλιο) (*PVC*), πολυ (βινυλιδενοφθορίδιο) (*PVDF*), πολυ (μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (*PMMA*), κλπ. (Wu et al., 2008).

Ως τυπικό παράδειγμα TPPE, αναφέρεται το σύστημα $PEG/PC/KI + I_2$. (J. Wu, S. Hao, et al., 2007). Ο συγκεκριμένος ημιστερεός ηλεκτρολύτης παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας PEG (40% κ.β.) ως πολυμερές, PC (60% κ.β.) ως οργανικό διαλύτη, KI (0.65M) και I_2 (0,065 M) ως ιοντικούς αγωγούς. Παρατηρήθηκε αγωγιμότητα $2,61 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-2}$ και ιξώδες $0,76 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 50°C , όπου δύναται η διείσδυση στο μεσοπορώδες φιλμ TiO_2 με επαρκή σχηματισμό επαφής ηλεκτρολύτη / ηλεκτροδίου, ενώ σε θερμοκρασία κάτω των 20°C , εμφάνισε κατάσταση πηκτώματος με ιξώδες $2,17 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Η μονάδα QS-DSSC βασιζόμενη σε αυτόν τον ηλεκτρολύτη παρουσίασε απόδοση 7,22%, παρόμοια με το DSSC υγρού ηλεκτρολύτη 7,60%, ενώ ταυτόχρονα βελτιώθηκε κατά 25% η μακροπρόθεσμη σταθερότητα του QS-DSSC (J. Wu, S. Hao, et al., 2007).

Η αναστρέψιμη θερμοπλαστική συμπεριφορά των TPPE αναδεικνύεται εξαιρετικά επωφελής για την κατασκευή και τη μακροπρόθεσμη σταθερή λειτουργία των QS-DSSCs.



Εικόνα 3.12. Εικόνες θερμοπλαστικού πολυμερικού ηλεκτρολύτη (TPPE) $PEG/PC/KI + I_2$ (a) στους 50 και (b) στους 20°C (Wu et al., 2008).

3.3.3.2. Θερμοσκληρυνόμενοι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (TSPE)

Ένα άλλο είδος ημιστερεού ηλεκτρολύτη είναι οι θερμοσκληρυνόμενοι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (TSPE), στους οποίους ο ηλεκτρολύτης λαμβάνεται με χημική ή ομοιοπολική

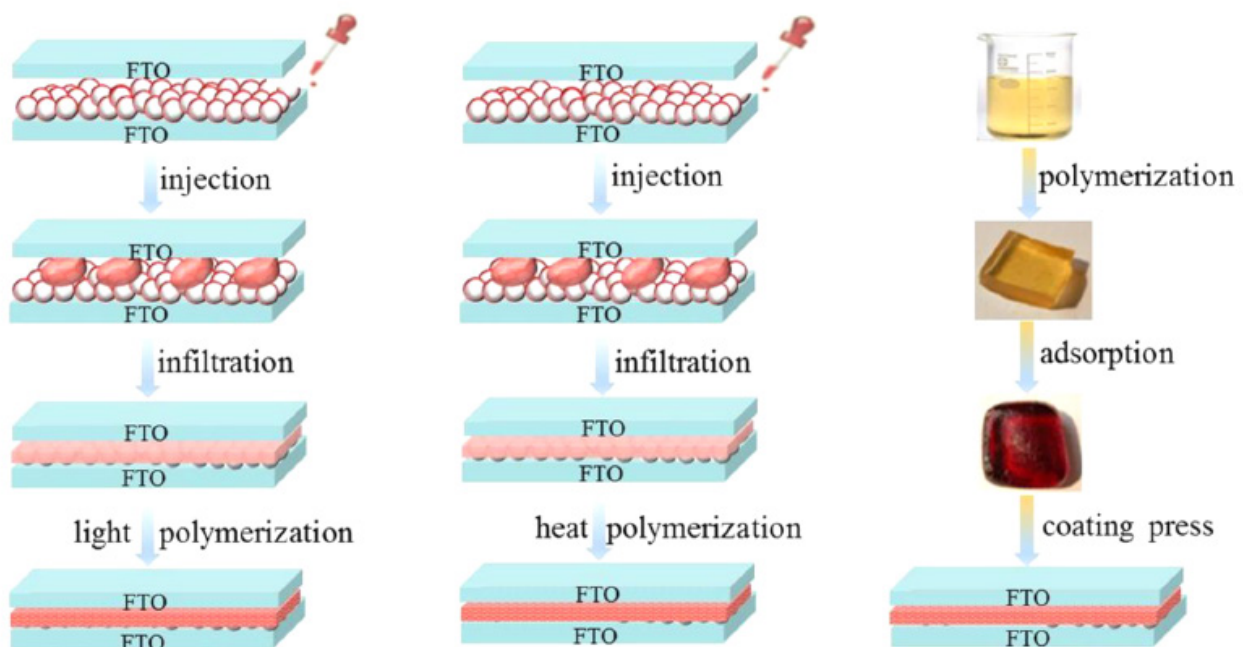
διασταυρούμενη σύνδεση με οργανικό μόριο, οδηγώντας στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου πολυμερικού δικτύου περιτυλίγοντας εσωτερικά τον υγρό ηλεκτρολύτη (Nogueira, Longo & Paoli, 2004). Δεδομένου ότι οι καταστάσεις αυτού του είδους των συμπυκνωμένων πολυμερικών ηλεκτρολυτών δεν εμφανίζουν αναστρέψιμη συμπεριφορά με τη θερμοκρασία, αποκαλούνται "θερμοσκληρυνόμενοι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες" (J. Wu, Z. Lan, et al., 2007). Οι TSPEs ουσιαστικά εμφανίζονται ως στερεοί ηλεκτρολύτες, ωστόσο, επειδή εξακολουθούν εσωτερικά να περικλείουν υγρούς ηλεκτρολύτες, ταξινομούνται ως ηλεκτρολύτες οιονεί-στερεάς κατάστασης. Αν και οι TSPEs έχουν χαμηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από τους υγρούς ηλεκτρολύτες και τους TPPEs, παρουσιάζουν καλύτερες φυσικές, χημικές και θερμικές σταθερότητες, ιδιότητες που τους καθιστούν ικανούς για υψηλή φωτοβολταϊκή απόδοση και καλή μακροπρόθεσμη σταθερότητα στη λειτουργία των DSSCs (J. Yum et al., 2012).

Οι TSPEs συνήθως παράγονται με τρεις μεθόδους (Εικόνα 3.13):

- με επαγόμενη δέσμη φωτός επί τόπου (in situ) πολυμερισμού
- με επαγόμενης θερμότητας in situ πολυμερισμού
- με προσρόφηση υγρού ηλεκτρολύτη

Το 2001, σε μελέτη των Matsumoto et al., χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ηλεκτρολύτης θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς με φωτοεπεξεργασμένο in situ πολυμερισμό α-μεθακρυλοϋλ-ω-μεθοξυοκτά (οξυαιθυλένιο) σε πορώδες υμένιο TiO_2 (Matsumoto et al., 2002). Το DSSC με βάση αυτό το TSPE ανέδειξε αγωγιμότητα ίση με $2,67 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ και απόδοση 2,62%, προσεγγίζοντας το 86,4% της απόδοσης της συσκευής με τη χρήση υγρού ηλεκτρολύτη.

Σε έρευνα των Parvez et al., χρησιμοποιήθηκε PEG και PEGDA [πολυ (αιθυλενο γλυκολο) διακρυλικό] μονομερές διάλυμα ηλεκτρολύτη στην πορώδη μεμβράνη του TiO_2 . Το PEGDA είναι ένα ολιγομερές, το οποίο μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό διασταυρωμένων δικτύων υπό ακτινοβολία. Έπειτα από δέσμη υπεριώδους (UV) φωτός $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ για 20 λεπτά, η απόδοση του DSSC αυξήθηκε από 2,58% σε 4,18% λόγω του σχηματισμού διασταυρούμενης δομής PEG/PEGDA, επιδεικνύοντας ταυτόχρονα καλύτερη μακροπρόθεσμη σταθερότητα σε σύγκριση με μονάδες που περιείχαν μόνο PEG ηλεκτρολύτες (Parvez et al., 2011).



(a) In situ light polymerization (b) In situ heat polymerization (c) Liquid electrolyte adsorption

Εικόνα 3.13. Προετοιμασία θερμοσκληρυνόμενων πολυμερικών ηλεκτρολυτών και κατασκευή ημιστερέων φωτοευαίσθητοποιημένων ηλιακών κυττάρων (J. Wu et al., 2015)

Αξίζει να αναφερθεί η μελέτη των Park et al., οι οποίοι ανέπτυξαν μια in situ επιφανειακά διεγερόμενη μέθοδο πολυμερισμού, όπου αναδεικνύεται ότι ο διασταυρούμενος πολυμερισμός είχε σαν αποτέλεσμα την εγκαψούλωση των νανοσωματιδίων TiO_2 . Η ενθυλάκωση βελτίωσε τη σταθερότητα και αύξησε την φωτοβολταϊκή απόδοση του DSSC. Αυτό το είδος QS-DSSC έδωσε απόδοση 8.1% και εξαιρετική σταθερότητα σε θερμοκρασία 65 °C για 30 ημέρες (S. Park et al., 2012). Στη συνέχεια, οι Park et al., συνέθεσαν ένα πολυμερικό νανοπορώδες δίκτυο μέσω του επιφανειακού πολυμερισμού με σταυροειδείς δεσμούς μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) και διακρυλικής 1,6-εξανοδιόλης (HDDA) στις επιφάνειες των νανοσωματιδίων TiO_2 , όπου διαπιστώθηκε αξιοσημείωτη καταστολή του σκοτεινού ρεύματος (dark current), επιτυγχάνοντας απόδοση μετατροπής 10.6%, σημειώνοντας αύξηση κατά 20% σε σύγκριση με τη μονάδα DSSC υγρού ηλεκτρολύτη (S. Park et al., 2013).

Γενικά, τα QS-DSSCs με βάση συμπυκνωμένους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες, σε σύγκριση με τα DSSCs που βασίζονται σε υγρούς ηλεκτρολύτες, εμφανίζουν μικρότερη J_{SC} λόγω της δυσχερέστερης κινητικότητας των συστατικών του οξειδοαναγωγικού ζεύγους συνεπώς της χαμηλότερης αγωγιμότητας και υψηλότερη V_{OC} λόγω της καταστολής του ανάστροφου ρεύματος κόρου (dark current) από τις πολυμερικές αλυσίδες που καλύπτουν την επιφάνεια του ηλεκτροδίου TiO_2 .

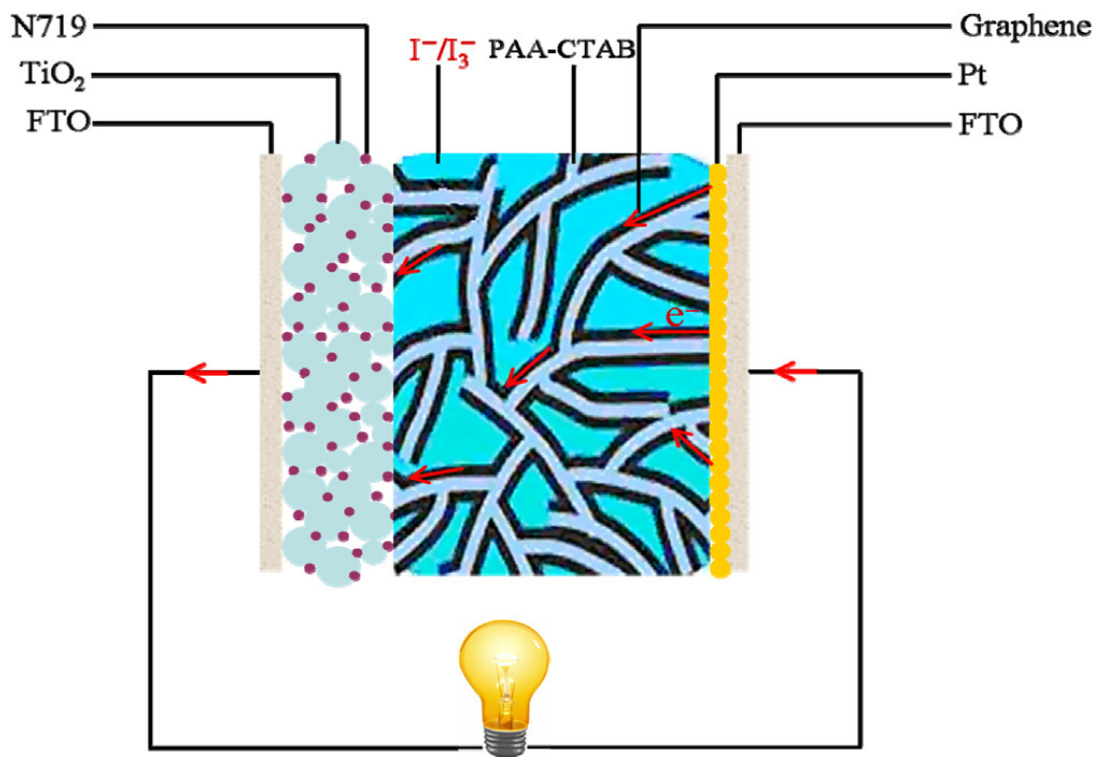
3.3.3.3. Σύνθετοι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (CPE)

Ως σύνθετοι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (CPE), γενικά χαρακτηρίζονται οι ηλεκτρολύτες όπου ένα υπερμοριακό σύστημα νοθεύεται με ιόντα (doping) και παρουσιάζει σημαντική αγωγιμότητα. Οι CPEs συνήθως λαμβάνονται με την προσθήκη ανόργανων υλικών όπως TiO_2 , SiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , κ.λπ. σε υγρούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες ώστε να σχηματιστούν ημιστερεοί ηλεκτρολύτες. Ο κύριος στόχος της ενσωμάτωσης ανόργανων νανοσωματιδίων στοχεύει στην ενίσχυση της μακροπρόθεσμης σταθερότητας και της ιοντικής αγωγιμότητας, αφού τα ανόργανα νανοσωματίδια δύναται να μετατρέψουν τον ηλεκτρολύτη από την υγρή κατάσταση στην οιονεί-στερεή κατάσταση ενισχύοντας τη μακροπρόθεσμη σταθερότητά του. Ωστόσο, πολλοί CPE εμφανίζουν χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα λόγω της πιθανής κρυστάλλωσης των πολυμερών (Editorial, 2011).

Η πιο συνηθισμένη προσέγγιση για την παρασκευή CPEs είναι η προσθήκη νανοσωματιδίων TiO_2 σε πολυμερείς ηλεκτρολύτες. Σε μελέτη των Stergiopoulos et al., διερευνήθηκε η προσθήκη νανοσωματιδίων TiO_2 (P25) σε πολυμερικό ηλεκτρολύτη που περιείχε πολυ(αιθυλενοξειδίο) [PEO], ιωδιούχο λίθιο [LiI] και I_2 . Η μονάδα QS-DSSC με αυτόν τον σύνθετο πολυμερικό ηλεκτρολύτη έδειξε απόδοση 4.2% (Stergiopoulos et al., 2002).

Σε μελέτη των Yuan et al., παρασκευάστηκε ηλεκτρολύτης σύνθετου πολυμερούς ενσωματώνοντας γραφένιο σε βρωμιούχο πολυ(ακρυλικό οξύ)-κετυλοτριμεθυλαμμόνιο (PAA – OTAB), με στόχο την αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής περιοχής των ιόντων I^-/I_3^- και τη μείωση της αντίστασης μεταφοράς φορτίου, σημειώνοντας απόδοση 7.06% (Yuan et al., 2014).

Σε έρευνα των Mohan et al., προετοιμάστηκε ηλεκτρολύτης σύνθετου πολυμερούς PAN/LiI/ενεργού άνθρακα με τη μέθοδο θερμικής πίεσης. Σε μεμβράνη φωτοηλεκτροδίου TiO_2 με πάχος 20 μm , ο ημιστερεός ηλεκτρολύτης επέδειξε αγωγιμότητα $8.67 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ και η μονάδα QS-DSSC παρουσίασε απόδοση μετατροπής 8.42% (Mohan et al., 2013).



Εικόνα 3.14. Σχηματικό διάγραμμα μιας συσκευής DSSC με σύνθετο πολυμερικό ηλεκτρολύτη *PAA – CTAB* / γραφενίου (Yuan et al., 2014).

3.3.3.4. Ημιστερεοί ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών

Με τη χρήση των ιοντικών υγρών ως ιοντικού αγωγού, δύναται η παρασκευή ιωδιούχων αλάτων σε ηλεκτρολύτες οιονεί-στερεάς η ακόμη και στερεάς κατάστασης. Συγκριτικά με τους υγρούς ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών, οι αντίστοιχοι οιονεί-στερεοί παρουσιάζουν γενικά χαμηλότερη αγωγιμότητα αλλά καλύτερη μακροπρόθεσμη σταθερότητα.

Το 2002, οι Wang et al., παρασκεύασαν έναν ημιστερεό ηλεκτρολύτη ιοντικών υγρών με ανάμιξη πολυ (φθοριούχο βινυλιδένιο-συν-εξαφθοροπροπένιο) *PVDF – HFP* (10% κ.β.) σε ηλεκτρολύτη ιοντικού υγρού που περιείχε ιώδιο και N-μεθυλβενζιμιδαζόλιο [*NMBI*] σε ιωδιούχο 1-μεθυλ-3-προπυλιμιδαζολίου [*MPII*] πετυχαίνοντας απόδοση 5,3%, σημειώνοντας πανομοιότυπα αποτελέσματα συγκριτικά με όμοια συσκευή υγρού ηλεκτρολύτη (χωρίς το *PVDF – HFP*) (P. Wang et al., 2002).

Σε μελέτη των Shi et al., χρησιμοποιήθηκε ένας ηλεκτρολύτης με βάση το ευτηκτικό τήγμα *DMII/EMImI/EMImB (CN)₄ /I₂/NBB/GNCS* (μοριακή αναλογία 12/12/16 /1,67/3,33/0,67) για την παρασκευή ενός QS-DSSC και τη χρωστική C103, σημειώνοντας απόδοση 8,5%. Επιπλέον, η

συσκευή διατήρησε το 90% της αρχικής απόδοσής για 1000 ώρες στους 60 °C υπό ηλιακή ακτινοβολία (Shi et al., 2008).

Συνοπτικά, η εφαρμογή ηλεκτρολύτη οιονεί-στερεάς κατάστασης βελτιώνει τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα των DSSCs. Ωστόσο, οι αποδόσεις των QS-DSSCs εμφανίζονται χαμηλότερες μέχρι στιγμής από εκείνες των συσκευών DSSCs με υγρούς ηλεκτρολύτες, ως αποτέλεσμα της μικρότερης ταχύτητας μεταφοράς μάζας των ζευγών οξειδοαναγωγής στο ιξώδες μέσο, αλλά και της υψηλής αντίστασης ηλεκτρομεταφοράς στις διεπαφές ηλεκτρολύτη / ηλεκτροδίου λόγω ατελούς διαβροχής των πόρων των ηλεκτροδίων με τον ηλεκτρολύτη.

Με τη βελτιστοποίηση και το σχεδιασμό των DSSCs βασισμένων σε ημιστερεούς ηλεκτρολύτες, εκτός από την καλύτερη μακροπρόθεσμη σταθερότητα, μπορεί επίσης να επιτευχθούν υψηλές φωτοβολταϊκές επιδόσεις. Συνεπώς, οι ηλεκτρολύτες οιονεί-στερεάς κατάστασης αποτελούν ένα αξιόλογο πεδίο έρευνας για την βελτιστοποίηση της σταθερότητας και της απόδοσης των DSSCs.

3.3.4. Στερεοί ηλεκτρολύτες

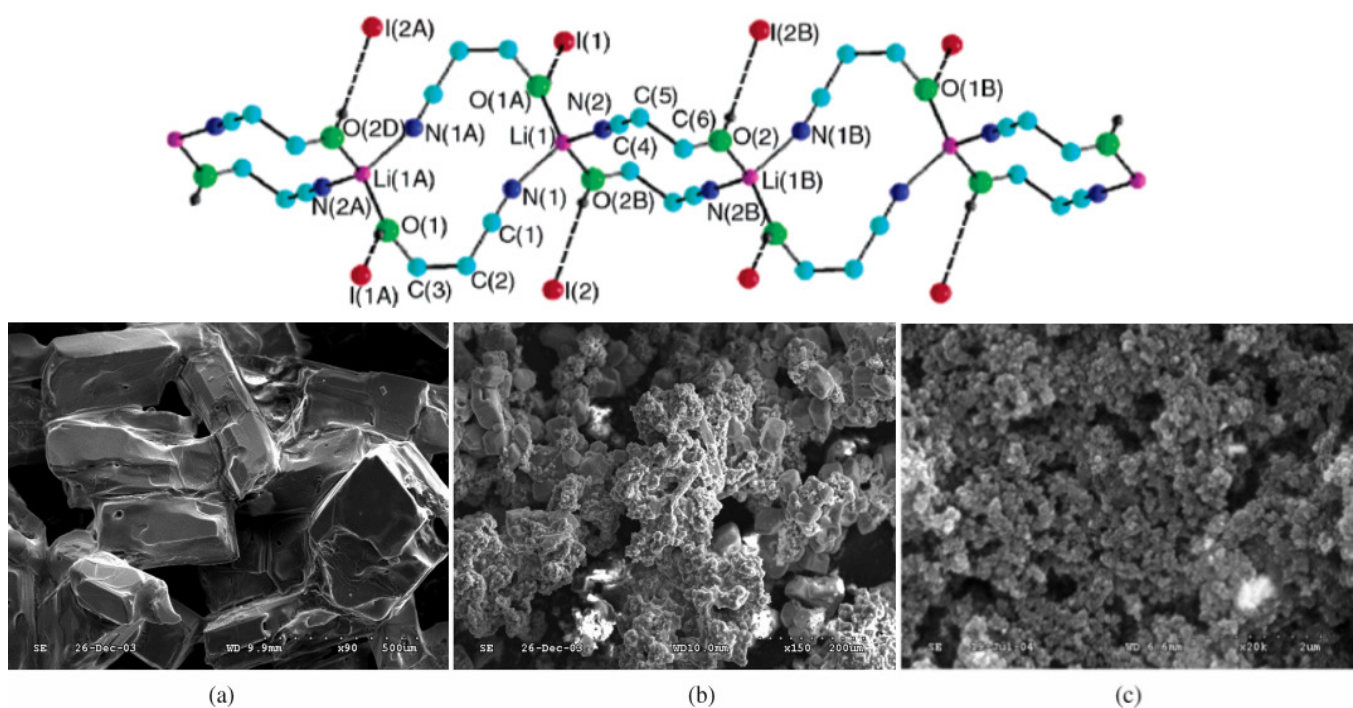
Στους ηλεκτρολύτες οιονεί-στερεάς κατάστασης, ένα σημαντικό πρόβλημα παραμένει η μακροπρόθεσμη σταθερότητα, δεδομένου ότι στις περισσότερες περιπτώσεις οι ηλεκτρολύτες εξακολουθούν να περιέχουν διαλύτες με αποτέλεσμα να είναι θερμοδυναμικά ασταθείς. Υπό συνθήκες εξωτερικού περιβάλλοντος, η έκλυση του διαλύτη είναι αναπόφευκτη σε μακροχρόνια έκθεση. Από την άποψη αυτή, τα υλικά στερεάς κατάστασης μεταφοράς φορτίων έχουν περισσότερα πλεονεκτήματα έναντι των ηλεκτρολυτών υγρής και οιονεί-στερεάς κατάστασης, ειδικά σε πραγματικές συνθήκες εξωτερικού περιβάλλοντος για την εφαρμογή των DSSCs.

3.3.4.1. Ιονικοί αγωγοί στερεάς κατάστασης

Οι ιονικοί αγωγοί στερεάς κατάστασης, αποτελούνται από φορτισμένες κατιονικές ή ανιονικές ομάδες οι οποίες συνδέονται χημικά με μία μακρομοριακή αλυσίδα, ενώ τα αντίθετα ιόντα τους είναι ελεύθερα να κινούνται και να εκτελούν μεταφορά φορτίων.

Το 2000, οι Nogueira et al., παρασκεύασαν έναν ηλεκτρολύτη ελαστομερούς πολυμερούς βασιζόμενο στο συμπολυμερές πολυ(αιθυλενοξειδίου-συν-επιχλωρυδρίνη) [$P(EO - EPI)$] με άλατα ιωδιούχου λιθίου, προσδίδοντας απόδοση 2,6% σε μονάδα SS-DSSCs χωρίς σφράγιση (Nogueira & De Paoli, 2000).

Σε μελέτη των Wang et al., αναπτύχθηκε ένα είδος σύνθετου ηλεκτρολύτη στερεάς κατάστασης με βάση τις αντιδράσεις ιωδιούχου λιθίου [LiI] και οργανικών μορίων (μεθανόλη, αιθανόλη, 3-υδροξυπροπιονιτρίλιο [HPN]), κατασκευάστηκε μονοκρυσταλλικός ηλεκτρολύτης στερεάς κατάστασης $LiIC_6H_{10}N_2O_2$ [$LiI(HPN)_2$] + I^-/I_3^- . Μέσω των δεσμών υδρογόνου, των ιονικών συστάδων [$Li^+ I^-$], και της σύνδεσης με τα μόρια HPN , δημιουργήθηκε ένα τρισδιάστατο πλέγμα ικανό για τη μεταφορά των ιόντων. Το SS-DSSC με τον ηλεκτρολύτη $LiI(HPN)_4/SiO_2$ (15 nm, 15% κ.β.) έλαβε απόδοση 5,48%. Επιπλέον, έπειτα από 30 ημέρες, η απόδοση του SS-DSSC, διατηρήθηκε κατά 70% της αρχικής τιμής (χωρίς σφράγιση), υποδεικνύοντας καλύτερη μακροπρόθεσμη σταθερότητα από τους υγρούς ηλεκτρολύτες (H. Wang et al., 2005)



Εικόνα 3.15. Σχηματική απεικόνιση του $LiI(HPN)_2$ και εικόνες SEM (a) του LiI/HPN (b) του LiI/HPN με εμπεριεχόμενο SiO_2 -μm (~2 μm) 20% κ.β. και (c) του LiI/HPN με εμπεριεχόμενο SiO_2 -nm (~15 nm) 15% κ.β. (H. Wang et al., 2005).

3.3.4.2. Μεταφορείς οπών (Hole-Transporting Materials)

Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας των DSSCs, η μεσοπορώδης στιβάδα του TiO_2 και το ζεύγος οξειδοαναγωγής I^-/I_3^- μπορούν να θεωρηθούν ως στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων και στρώμα μεταφοράς οπών, αντίστοιχα. Επομένως, το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I^-/I_3^- μπορεί να αντικατασταθεί από υλικό ημιαγωγού θετικού τύπου (p -type) ως υλικό μεταφοράς οπών (HTM).

Σύμφωνα με τον ορισμό, το HTM δεν είναι ηλεκτρολύτης αλλά ημιαγωγός αφού η μεταφορά φορτίου είναι από ηλεκτρόνια ή οπές και όχι από ιόντα. Στα HTM, η μεταφορά φορτίων πραγματοποιείται μέσω της αναπήδησης οπών (hole-hopping) μεταξύ γειτονικών μορίων ή τμημάτων (τυπική μεταφορά ηλεκτρονίων), σε αντίθεση με τους ηλεκτρολύτες όπου η μεταφορά φορτίων οφείλεται στην κίνηση ιόντων (τυπική μεταφορά ιόντων). Στα SS-DSSCs, τα HTM ενδείκνυται να περιέχουν άλατα και ιοντική αγωγιμότητα, η οποία αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την τοπική αντιστάθμιση φορτίων (A. Hagfeldt et al., 2010).

Ένα κατάλληλο HTM για την κατασκευή SS-DSSC, θα πρέπει να ικανοποιεί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- να είναι σε θέση να μεταφέρει επαρκώς τις οπές από την οξειδωμένη χρωστική ώστε να καταστέλλεται η επανασύνδεση φορτίων και ταυτόχρονα, το άνω άκρο της ζώνης σθένους του ημιαγωγού p -τύπου, θα πρέπει να βρίσκεται πάνω από το επίπεδο της θεμελιώδους κατάστασης της χρωστικής (ground-state) (Bach et al., 1998)
- να είναι δυνατή η εναπόθεσή του μέσα στο μεσοπορώδες υμένιο TiO_2 σε άμορφη κατάσταση, καθώς η κρυσταλλοποίησή θα εμπόδιζε την αποτελεσματική κάλυψη του μεσοπορώδους TiO_2 , το οποίο αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την απόδοση της συσκευής (Kroeze et al., 2006)
- θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλή κινητικότητα οπών (W. Zhang et al., 2011)
- θα πρέπει να έχει υψηλή διαφάνεια στο ορατό εύρος και να μην υποβαθμίζει ή αποδομεί τη χρωστική κατά τη διάρκεια της εναπόθεσής του (B. Li et al., 2006)

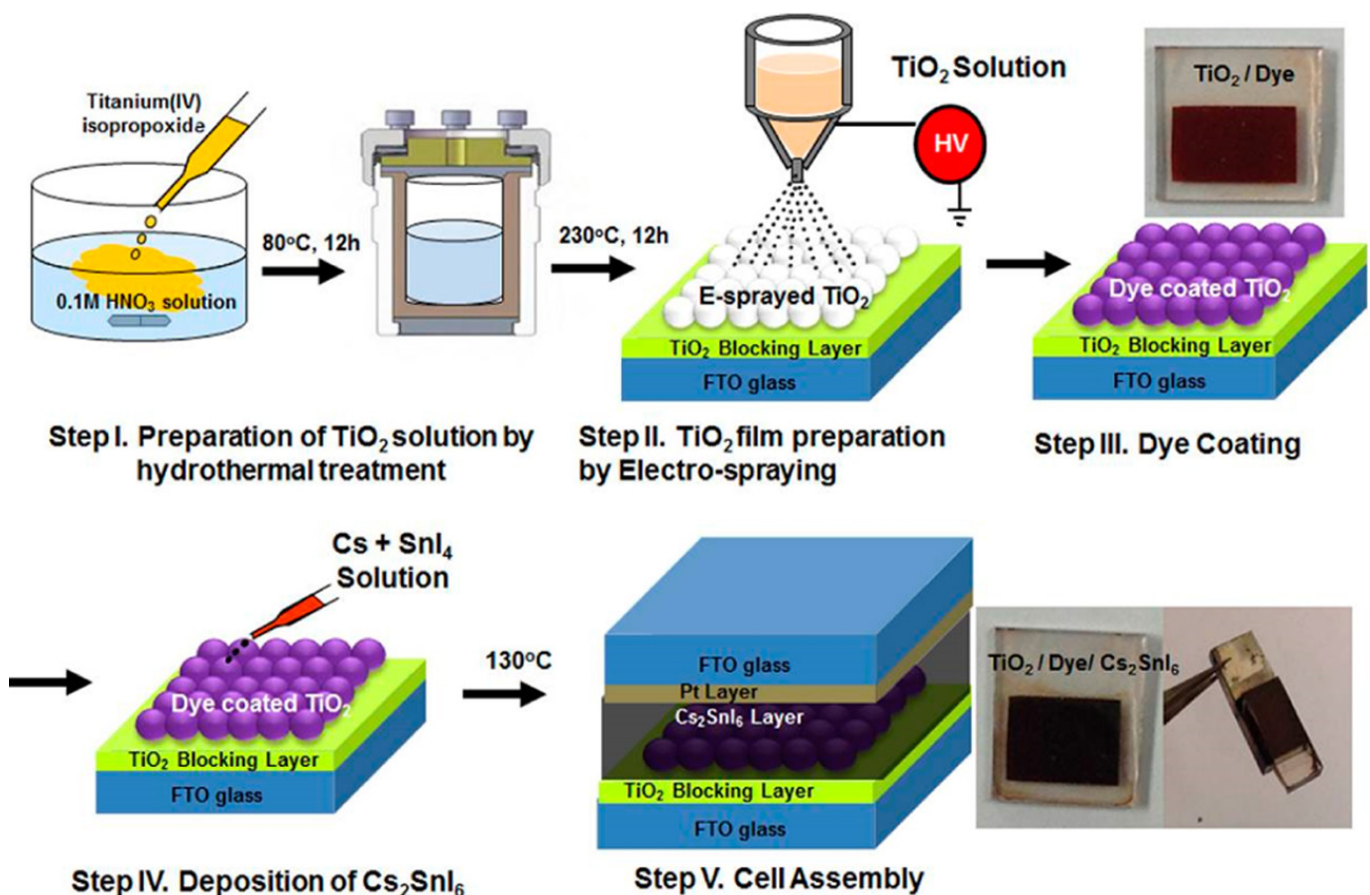
3.3.4.2.1. Ανόργανοι μεταφορείς οπών

Τα γνωστά ανόργανα HTM ευρείας ζώνης, όπως το SiC και το GaN , δεν είναι κατάλληλα για χρήση σε DSSCs, δεδομένου ότι η υψηλές θερμοκρασίες εναπόθεσης θα αποβαίνουν καταστροφικές για τη λειτουργία της χρωστικής.

Έπειτα από εκτεταμένες έρευνες, βρέθηκε ένας τύπος ανόργανου ημιαγωγού p -τύπου με βάση ενώσεις χαλκού όπως CuI , CuBr ή CuSCN . Αυτά τα υλικά μπορούν να χυτευθούν μέσω διαλύματος ή απόθεσης σε κενό ώστε να σχηματιστεί ένα πλήρες στρώμα μεταφοράς φορτίων, συγκεκριμένα το CuI εμφανίζει αγωγιμότητα οπών πάνω από $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Το 1995, οι Tennakone et al., παρουσίασαν αρχικά ένα SS-DSSC βασιζόμενο σε CuI HTM, με υποκατάσταση κυανιδίνης και σύμπλοκο ρουθηνίου-διπυριδυλίου (Ru-bipyridyl), το οποίο επέφερε απόδοση 2,4% (Tennakone et al., 1995). Ένας λόγος για χαμηλότερη απόδοση αναφέρεται ως η υπερβολικά γρήγορη κρυστάλλωση του CuI , που οδηγεί σε ατελή κάλυψη του μεσοπορόδους TiO_2 . Στη συνέχεια βρέθηκε ότι η προσθήκη μιας μικρής ποσότητας ($\sim 10^{-3}$ M) θειοκυανικού 1-μεθυλ-3-αιθυλιμιδαζολίου ($MEISCN$) ή υδροθειοκυανικής τριαιθυλαμίνης (THT) στο διάλυμα επικάλυψης θα μπορούσε να αναστείλει την ανάπτυξη του CuI και να βελτιώσει την επαφή μεταξύ του CuI και του επιχρωματισμένου TiO_2 , όπου η αντίστοιχη μονάδα DSSC εμφάνισε απόδοση 3,8% (Meng et al., 2003).

Σε μελέτη των Lee et al., σε προσπάθεια να συνθέσουν αερόβια ημιαγώγιμα άλατα ιωδίου, εισήχθησαν αλογονίδια κασσιτέρου-καισίου Cs_2SnI_6 σε DSSCs ως μεταφορείς οπών (όπου λόγω περιεκτικότητας κασσιτέρου $[Sn]$ σε κατάσταση οξειδωσης 4^+ , είναι δυνατή η επεξεργασία στον ατμοσφαιρικό αέρα), το οποίο με χρωστική Z907 έλαβε απόδοση 4,7% και με μικτές χρωστικές N719, YD2-o-C8 και RLC5 πέτυχε απόδοση 8% (Lee et al., 2014).



Εικόνα 3.16. Διαδικασία ανάπτυξης SS-DSSC με βάση το Cs_2SnI_6 (Lee et al., 2014)

3.3.4.2.2. Οργανικοί μεταφορείς οπών

Συγκριτικά με τα ανόργανα υλικά μεταφοράς οπών, τα οργανικά υλικά παρουσιάζουν ελκυστικά χαρακτηριστικά, όπως άφθονες πηγές, χαμηλό κόστος και εύκολη προετοιμασία. Τα περισσότερα από τα οργανικά HTM, είτε πολυμερή είτε μόρια, μπορούν να εφαρμοστούν με απλές μεθόδους όπως η επίστρωση με περιδίνηση (spin-coating), με in situ ηλεκτροχημικό ή φωτοχημικό πολυμερισμό επιτυγχάνοντας ικανοποιητική κάλυψη του μεσοπορώδους υμενίου TiO_2 .

Τα οργανικά HTM ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες: (i) οργανικά πολυμερικά HTM και (ii) οργανικά μοριακά HTM.

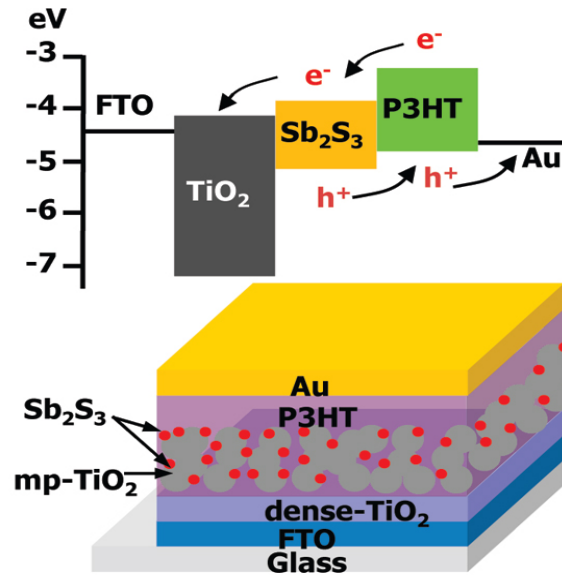
Το 1997, η ομάδα των Yanagida et al., χρησιμοποίησε για πρώτη φορά την πολυπυρρόλη (*PPy*) ως οργανικό HTM, η οποία εναποτέθηκε με in situ φωτοηλεκτροχημικό πολυμερισμό σε TiO_2 , όπου έλαβαν απόδοση 0,62%. Η χαμηλή απόδοση του κυττάρου οφειλόταν κυρίως στην απορρόφηση φωτός από την πολυπυρρόλη (Murakoshi et al., 1997).

Η ετεροεπαφή (heterojunction) του *P3HT/PCBM* ([6,6]-φαινυλ-C61-βουτυρικό-οξύ-μεθυλεστέρα) παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον στα οργανικά πολυμερικά HTM, όπου αναφέρεται σε έρευνες η αντικατάσταση του παραδοσιακού ηλεκτρολύτη με *P3HT/PCBM* για την ανάπτυξη DSSC στερεάς κατάστασης και συγκεκριμένα αναφέρεται ότι η διάταξη *TiO2/N719/PCBM/P3HT/PEDOT:PSS/carbon* σημείωσε απόδοση 4.11% (Yue, Wu, Lin, et al., 2011).

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι ετεροεπαφές *P3HT/PCBM* καθίστανται ικανές, πέρα από το να αντικαταστήσουν τους ηλεκτρολύτες, επιπρόσθετα να αντικαταστήσουν και τις ευαισθητοποιημένες χρωστικές στα DSSCs. Αυτοί οι μεταφορείς φορτίων χωρίς τη χρήση I^-/I_3^- , παρουσιάζουν ορισμένα πλεονεκτήματα, όπως η απλή κατασκευή και το χαμηλό κόστος συσκευών DSSCs (Yue, Wu, Xiao, et al., 2011).

Συγκριτικά με τα περισσότερα συζευγμένα πολυμερή HTMs τα οποία απορροφούν στο ορατό φως, μειώνοντας την απόδοση συγκομιδής φωτός από τη χρωστική, διακρίνεται το πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο) [*PEDOT*], το οποίο διαθέτει μεγάλη διαφάνεια στην ορατή περιοχή, υψηλή αγωγιμότητα μεταφορά οπών (μέχρι $550 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), και αξιοσημείωτη σταθερότητα σε θερμοκρασία δωματίου. Το 2011, σε μελέτη των Kim et al., χρησιμοποιήθηκε PEDOT και διαφανή διεπαφή μεσοπορώδους TiO_2 εμφανίζοντας σταθερότητα σε περιβάλλουσα ατμόσφαιρα δωματίου χωρίς σφράγιση, σημειώνοντας απόδοση 6,8% (J. Kim et al., 2011).

Πρόσφατα, ο συνδυασμός κβαντικών κουκκίδων (quantum dots) με HTM έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον. Χρησιμοποιώντας νανοκρυστάλλους τρισουλφιδίου του αντιμονίου Sb_2S_3 ως συλλέκτη φωτός, ένα SS-DSSC με βάση το πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο) $P3HT$ πέτυχε απόδοση μετατροπής 5% (Chang et al., 2010).



Εικόνα 3.17. Διάγραμμα ενεργειακής δομής και σχηματική διαμόρφωση των συσκευών SS-DSSCs με νανοκρυστάλλους Sb_2S_3 και $P3HT$ (Chang et al., 2010).

Ως οργανικό μοριακό HTM, χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1998 σε μελέτη των Bach et al., το spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-tetrakis(N,N-dimethoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene), νοθευμένο με $N(PhBr)_3SbCl_6$ και $Li[(CF_3SO_2)_2N]$, σε συνδυασμό με τη χρωστική N719 όπου λήφθηκε τιμή IPCE 33% και συνολική απόδοση 0,74%. Η χαμηλή απόδοση οφειλόταν στην έντονη επανασύνδεση φορτίου μεταξύ TiO_2 /spiro-MeOTAD και της σχετικά χαμηλής αγωγιμότητας του spiro-MeOTAD (Bach et al., 1998).

Μια αξιοσημείωτη βελτίωση επιτεύχθηκε αυξάνοντας την κινητικότητα οπών του spiro-MeOTAD περισσότερο από 1 τάξη μεγέθους μέσω νόθευσης (doping) με το σύμπλοκο κοβαλτίου $FK102 Co(III)$ (0,7%) και χρησιμοποιώντας τη χρωστική Y123, όπου σημειώθηκε σταθερή λειτουργία για 40 ημέρες σε συνθήκες $60^\circ C$, $1000 W m^{-2}$, με απόδοση 7,2% (Burschka et al., 2011).

Συνοπτικά, τα υλικά μεταφοράς φορτίων στερεάς κατάστασης, προσδίδουν καλή μακροπρόθεσμη σταθερότητα στις συσκευές DSSCs, ωστόσο εμφανίζουν χαμηλότερες αποδόσεις συγκριτικά με τις μονάδες DSSCs βασισμένες σε υγρούς ηλεκτρολύτες, λόγω του μικρότερου ποσοστού διεπιφανειακών επαφών.

Σε μετέπειτα έρευνα, χρησιμοποιώντας το HTM spiro-OMeTAD μαζί με αλογονούχου περοβσκίτη οργανικού μολύβδου (organolead halide perovskite), το ηλιακό κύτταρο πλήρους στερεάς κατάστασης πέτυχε απόδοση 20% (Service, 2014; Zhou et al., 2014).

3.3.4.3. Εισαγωγή περοβσκιτικών δομών

Στις μονάδες DSSC, προκειμένου να προσροφηθεί επαρκής χρωστική ουσία στα νανοσωματίδια TiO_2 ώστε να απορροφάται σημαντικό μέρος του προσπίπτοντος ηλιακού φωτός, απαιτείται πάχος ~ 10 μm του μεσοπορώδους υμενίου TiO_2 . Αυτό δεν είναι πρακτικό για ένα SS-DSSC, όπου ένας αριθμός παραγόντων συμπύκνουν ώστε το πάχος να περιορίζεται σε μικρότερο από 2 μm , όπως ότι με την αύξηση του πάχους του υμενίου αυξάνεται και η διαδρομή των φορτίων, πράγμα που οδηγεί σε μεγαλύτερη σειριακή αντίσταση αλλά και αυξημένες πιθανότητες επανασύνδεσης φορτίων εσωτερικά της κυψελίδας, συνεπώς μικρότερο πλήθος φορτίων στα ηλεκτρόδια. Αυτός ο συμβιβασμός μεταξύ συγκομιδής φωτονίων και σειριακής αντίστασης οδηγεί σε ένα βέλτιστο πάχος (λεπτότερα υμένια TiO_2 χαμηλότερο φωτορεύμα / παχύτερα υμένια TiO_2 μειωμένο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος και μικρότερο παράγοντα πλήρωσης) (L. Schmidt-Mende, 2005; H. J. Snaith & Schmidt-Mende, 2007).

Το 2009, οι Miyasaka et al., εμπνευσμένοι από τους φωτο-ευαισθητοποιητές κβαντικών σημείων σε συνδυασμό με έναν εξαιρετικά λεπτό απορροφητή με υψηλό συντελεστή αποσβέσεως, συνέθεσαν νανοκρυστάλλους περοβσκίτη υψηλού συντελεστή απορρόφησης ως φωτο-ευαισθητοποιητές σε DSSC με βάση ηλεκτρολύτη I^-/I_3^- και χρησιμοποιώντας αλογονίδιο μεθυλαμμώνιου μολυβδικού τριϊωδιδίου [$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$] έλαβαν απόδοση 3,8% (Kojima et al., 2009).

Το 2011, οι Im et al., χρησιμοποιώντας παρόμοιες δομές και διάλυμα περοβσκίτη επικαλυμμένου με περιδίνηση (spin-coating) (ισομοριακό $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ και PbI_2 σε διάλυμα γ-βουτυρολακτόνης) σε επιφάνεια νανοκρυσταλλικού TiO_2 σημειώθηκε απόδοση 6,5%. Εκ πρώτης, τα νανοσωματίδια περοβσκίτη παρουσίασαν καλύτερη απορρόφηση από τις τυπικές χρωστικές (πχ N719), αλλά λόγω της διάλυσής τους στον υγρό ηλεκτρολύτη, έχουν ως αποτέλεσμα την ταχεία υποβάθμιση της απόδοσης της συσκευής. Αυτό διεγείρει την αντικατάσταση των υγρών ηλεκτρολυτών με αυτούς της στερεάς κατάστασης. (Im et al., 2011).

Σε μελέτη των, Kim, Grätzel et al., εισάχθηκε το spiro-MeOTAD σε ηλιακό κύτταρο περοβσκίτη, όπου οι νανοκρυστάλλοι $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ προσροφήθηκαν σε υμένιο TiO_2 πάχους 0,6 μm ,

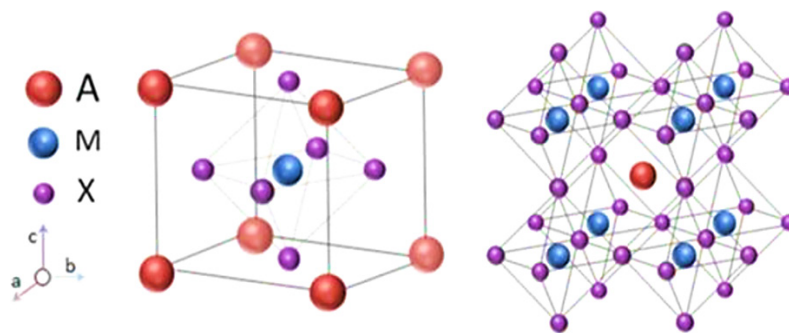
εμφανίζοντας απόδοση 9,7%. Η χρήση του spiro-OMeTAD βελτίωσε σημαντικά τη σταθερότητα της συσκευής η οποία σε θερμοκρασία και ατμόσφαιρα δωματίου χωρίς ενθυλάκωση διατηρούσε την φωτοβολταϊκή της απόδοση για πάνω από 500 ώρες (H. Kim et al., 2012).

Σχεδόν ταυτόχρονα (μέσα του 2012), οι Lee et al. διαπίστωσαν ότι το μείγμα-αλογονιδίου $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ επέδειξε καλύτερη σταθερότητα και μεταφορά φορτίων από το καθαρό ισοδύναμό του, όπου το περοβσκιτικό ηλιακό κύτταρο με spiro-MeOTAD απέδωσε τάση 1,1 V και απόδοση 10,9% (M. Lee et al., 2012).

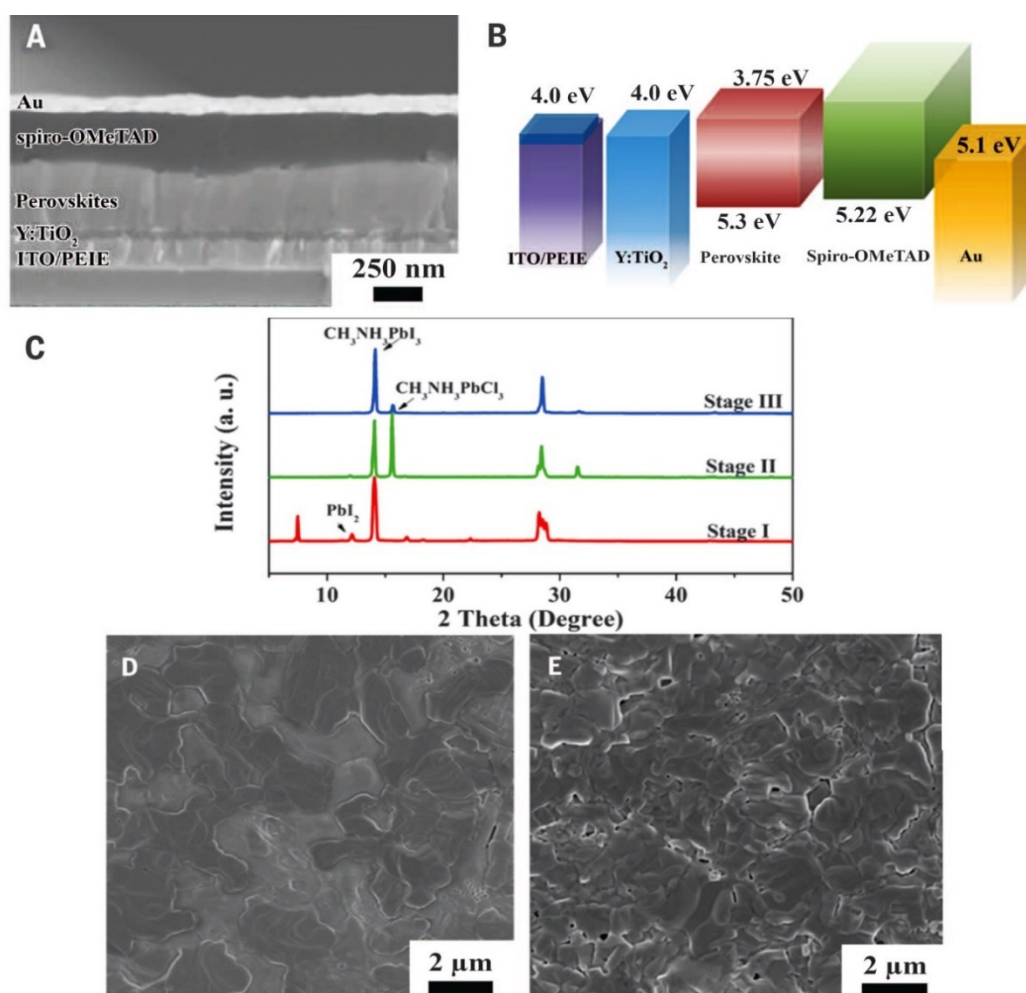
Η ερευνητική ομάδα των Snaith et al., ανέπτυξε μια επίπεδη κυτταρική αρχιτεκτονική χρησιμοποιώντας μια μέθοδο θερμικής εξάτμισης διπλής πηγής (dual-source thermal evaporation) ώστε να σχηματιστεί ένα ομοιόμορφο, συμπαγές και λεπτό επίπεδο στρώμα απορρόφησης $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ για το ηλιακό κύτταρο του περοβσκίτη και η απόδοση έφθασε το 15,4%.

Το 2014, η ερευνητική ομάδα των Zhou et al., ελέγχοντας τον σχηματισμό του στρώματος περοβσκίτη $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ και με εύλογη επιλογή υλικών για την ανάπτυξη της συσκευής, κατόρθωσε μια σημαντική καταστολή της επανασύνδεσης φορτίων στον απορροφητή, διευκολύνοντας την έγχυση ηλεκτρονίων και διατηρώντας μια καλή εξαγωγή φορέων στα ηλεκτρόδια. Η απόδοση μετατροπής ισχύος του περοβσκιτικού ηλιακού κυττάρου ενισχύθηκε σημαντικά, αποδίδοντας κατά μέσο όρο 16,6%, σημειώνοντας υψηλότερη απόδοση 19,3% (Zhou et al., 2014).

Σημαντική επισήμανση στην έρευνα των Zhou et al., αποτελεί ο παράγοντας σταθερότητας των συγκεκριμένων περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών κυττάρων κατά τη λειτουργία των συσκευών σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Αναφέρεται ότι οι συσκευές που λειτούργησαν σε αδρανή ατμόσφαιρα διατήρησαν το 80% της αρχικής τους απόδοσης μετά από 24 ώρες, αλλά μόλις το 20% μετά από 6 ημέρες. Επιπλέον, οι συσκευές που λειτούργησαν σε περιβάλλουσα ατμόσφαιρα δωματίου, διατήρησαν λιγότερο από το 20% της αρχικής τους απόδοσης μετά από 24 ώρες και μόλις το 5% μετά από 6 ημέρες. Αυτά τα αποτελέσματα προσδιορίζουν την αναγκαία βελτιστοποίηση της σταθερότητας στην απόδοση των συσκευών με προηγμένες τεχνικές ενθυλάκωσης για την πρακτική και λειτουργική χρήση αντίστοιχων περοβσκιτικών φωτοβολταϊκών κυψελών (Zhou et al., 2014).



Εικόνα 3.18. Κρυσταλλική δομή περοβσκίτη. Η χημική δομή του περοβσκίτη μπορεί να περιγραφεί ως AMX_3 . Συνήθως τα A κατιόντα είναι οργανικά ($CH_3NH_3^+$, $C_2H_5NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$), τα M κατιόντα είναι δισθενή μεταλλικά ιόντα (Pb_2^+ , Sn_2^+ , Fe_2^+ , Cu_2^+ κ.α.), ενώ τα ανιόντα X είναι αλογονίδια (Cl^- , Br^- , I^-).



Εικόνα 3.19. (Α) Εικόνα εγκάρσιας διατομής SEM της συσκευής. Τα στρώματα από τον πυθμένα είναι: (i) ITO/PEIE (polyethyleneimine ethoxylated), (ii) Y:TiO₂ (Yttrium-doped TiO₂), (iii) περοβσκίτης, (iv) spiro-OMeTAD και (v) Au. (Β) Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων λειτουργικών στρωμάτων της συσκευής. (C) Διαγράμματα XRD που αντιστοιχούν στην εξέλιξη υμενίου περοβσκίτη σε σχέση με το χρόνο ανόπτησης (στάδιο I: 20 λεπτά, στάδιο II: 60 λεπτά, στάδιο III: 85 λεπτά). (D & E) Εικόνες SEM κάτοψη περοβσκίτη στο στάδιο II (D) και στάδιο III (E) (Zhou et al., 2014).

Τα περοβσκιτικά ηλιακά κύτταρα παρουσιάζουν αξιοσημείωτη φωτοβολταϊκή απόδοση. Ωστόσο, επηρεάζονται καταστροφικά από την υγρασία, το οξυγόνο και το υπεριώδες φως. Μελέτες με ενίσχυση κατιόντων σε τρισδιάστατες περοβσκιτικές δομές οδήγησαν σε μειωμένη υποβάθμιση και επιπλέον διδιάστατες περοβσκιτικές στρώσεις Ruddlesden-Popper εμφάνισαν βελτιωμένη σταθερότητα.

Σε μελέτη των Wang et al., εισήχθηκαν κατιόντα n-βουτυλαμμωνίου σε μίγμα τρισδιάστατου περοβσκιτή αλογονιδίου του μολύβδου $FA_{0.83}Cs_{0.17}Pb(I_yBr_{1-y})_3$, όπου έπειτα από ενθυλάκωση διατηρήθηκε το 80% της απόδοσής τους σε διάρκεια 5,5 μηνών με μέση απόδοση 17,5%, σε περιβάλλουσα ατμόσφαιρα δωματίου (Z. Wang et al., 2017).

Εν κατακλείδι, ο ηλεκτρολύτης είναι ένα κρίσιμο στοιχείο στις μονάδες DSSCs και έχει μεγάλη επίδραση τόσο στις φωτοβολταϊκές επιδόσεις όσο και στη μακροπρόθεσμη σταθερότητα των συσκευών. Χρησιμοποιώντας υγρούς ηλεκτρολύτες, έχει επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση μετατροπής ισχύος 13% σε ένα παραδοσιακό DSSC. Ωστόσο, η μακροπρόθεσμη αστάθεια που προκαλείται λόγω της διαρροής και της πτητικότητας των οργανικών διαλυτών, περιορίζει την πρακτική εφαρμογή τους. Τα προβλήματα μπορούν εν μέρει να λυθούν χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά ως διαλύτες. Η εφαρμογή ηλεκτρολυτών οιονεί-στερεής κατάστασης, προφανώς βελτιώνει τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα των DSSCs, ωστόσο, λόγω της μικρότερης κινητικότητας των ιωδιδίων λόγω του αυξημένου ιξώδους και η ατελής διαβροχή των πόρων των ηλεκτροδίων με τους ηλεκτρολύτες, η μέγιστη απόδοση ενός QS-DSSC είναι περίπου 10% μέχρι στιγμής. Οι ηλεκτρολύτες στερεάς κατάστασης μπορούν να ικανοποιήσουν τις μακροπρόθεσμες απαιτήσεις σταθερότητας στα DSSCs, ωστόσο οι αποδόσεις για τα παραδοσιακά SS-DSSCs είναι της τάξεως του 8%, γεγονός που οφείλεται σε ατελής επαφές ηλεκτρολυτών/ηλεκτροδίων. Με τη χρήση του στερεού υλικού μεταφορέα οπών spiro-OMeTAD με περοβσκιτή, σημειώθηκε το ηλιακό κύτταρο με απόδοση μετατροπής ισχύος κοντά στο 20%.

Ο ηλεκτρολύτης ή το υλικό μεταφοράς οπών, ως βασικό συστατικό του DSSC, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο για την επίτευξη της σταθερότητας και της απόδοσής του. Οι μελλοντικές μελέτες θα πρέπει να εξεταστούν περαιτέρω τα θέματα των αλληλεπιδράσεων των ηλεκτρολυτών με τα ηλεκτρόδια και τις χρωστικές/ευαισθητοποιητές, την κατανόηση της επίδρασής τους στις διεργασίες φωτοηλεκτρικής μετατροπής και του σχεδιασμού εναλλακτικών υλικών ταχύτερης μεταφοράς φορτίων, για μείωση των απωλειών μέσω της επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων και τη βελτίωση της μακροπρόθεσμης σταθερότητας.

3.4. Ο ευαισθητοποιητής

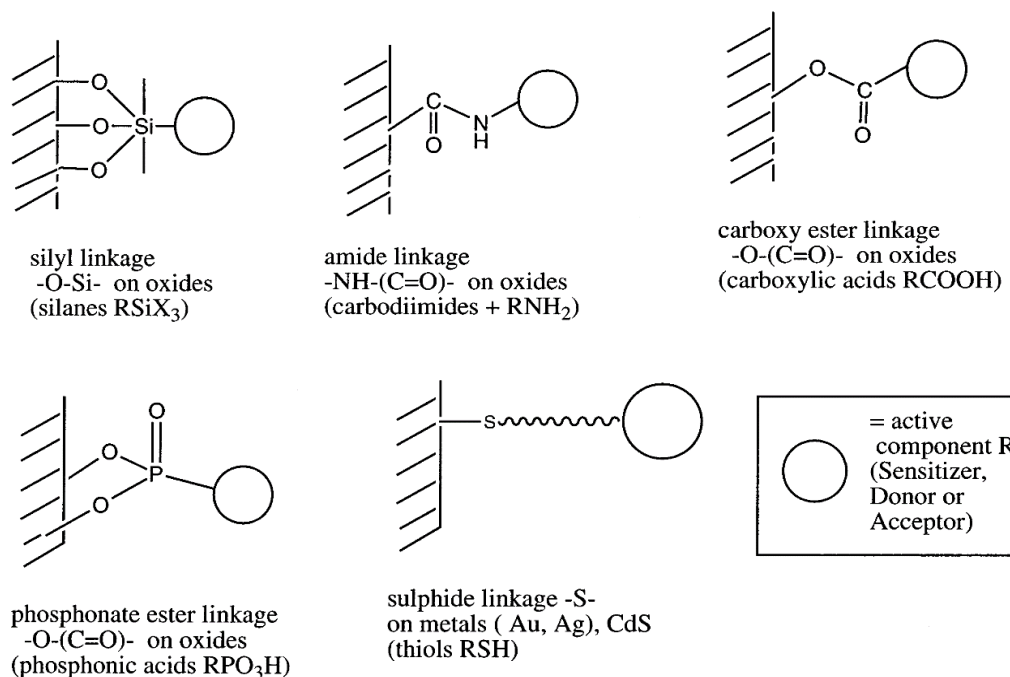
Τα ημιαγώγιμα υμένια που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια στα DSSCs, όπως το TiO_2 και το ZnO εμφανίζουν αμελητέα απορρόφηση φωτονίων στο ορατό φάσμα (απορροφούν ελάχιστα στην περιοχή του υπεριώδους), συνεπώς ο εμβαπτισμός σε κάποια χρωστική ουσία, η οποία θα έχει τη δυνατότητα απορρόφησης φωτονίων στο ορατό φάσμα, είναι ο τρόπος να δημιουργηθεί η κινητικότητα φορτίων από τη διεγερμένη χρωστική λόγω της απορρόφησης (η οποία έχει το ρόλο του ευαισθητοποιητή (sensitizer) στο ηλιακό κύτταρο), στο ημιαγώγιμο υπόστρωμα.

Οι απαιτούμενες ιδιότητες που θα πρέπει να διαθέτει μια χρωστική / ευαισθητοποιητής είναι:

- Το φάσμα απορρόφησης μιας χρωστικής θα πρέπει να καλύπτει ένα σημαντικό μέρος του ορατού φάσματος ακτινοβολίας ή/και μέρος του εγγύς υπεριώδους. Επιπλέον, θα πρέπει να έχει υψηλό μοριακό συντελεστή απορρόφησης (molar extinction coefficient) ώστε να επιτρέπει όσο το δυνατό περισσότερη συγκομιδή του φωτός για την εφαρμογή σε λεπτότερα ημιαγώγιμα στρώματα με σκοπό την ελαχιστοποίηση της σειριακής αντίστασης και της επανασύνδεσης των φορτίων.
- Το διεγερμένο επίπεδο κατάστασης της χρωστικής (LUMO) θα πρέπει να βρίσκεται πάνω από την περιοχή ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγώγιμου υποστρώματος n -τύπου, ώστε να επιτυγχάνεται η αύξηση της σύζευξης μεταξύ της χρωστικής και του ημιαγωγού, με σκοπό την ταχύτερη έγχυση ηλεκτρονίων στην άνοδο (Mishra, Fischer & Bauerle, 2009; Murakoshi et al., 1995).
- Η ενεργειακή στάθμη των υψηλότερα κατειλημμένων μοριακών τροχιακών (HOMO) θα πρέπει να βρίσκονται κάτω από την ενεργειακή στάθμη του οξειδοαναγωγικού ζεύγους ώστε να καθίσταται δυνατή η μετάπτωση του ηλεκτρονίου σε χαμηλότερη ενέργεια με σκοπό διενεργείται αποτελεσματικά η αναγέννηση της οξειδωμένης χρωστικής.
- Με σκοπό την καταστολή της επανασύνδεσης των φορέων μεταξύ των ηλεκτρονίων έγχυσης και της οξειδωμένης χρωστικής, το εναπομένον θετικό φορτίο έπειτα από την ηλεκτρονιακή έγχυση θα πρέπει να περιοριστεί στην περιοχή του δότη, μακριά από την επιφάνεια του ημιαγωγού.
- Η περιφέρεια της χρωστικής ενδείκνυται να είναι υδρόφοβη ώστε να ελαχιστοποιείται η άμεση επαφή μεταξύ ηλεκτρολύτη και ανόδου, ώστε να εμποδίζεται η εκρόφηση της χρωστικής από την επιφάνεια του TiO_2 , ενισχύοντας τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα.

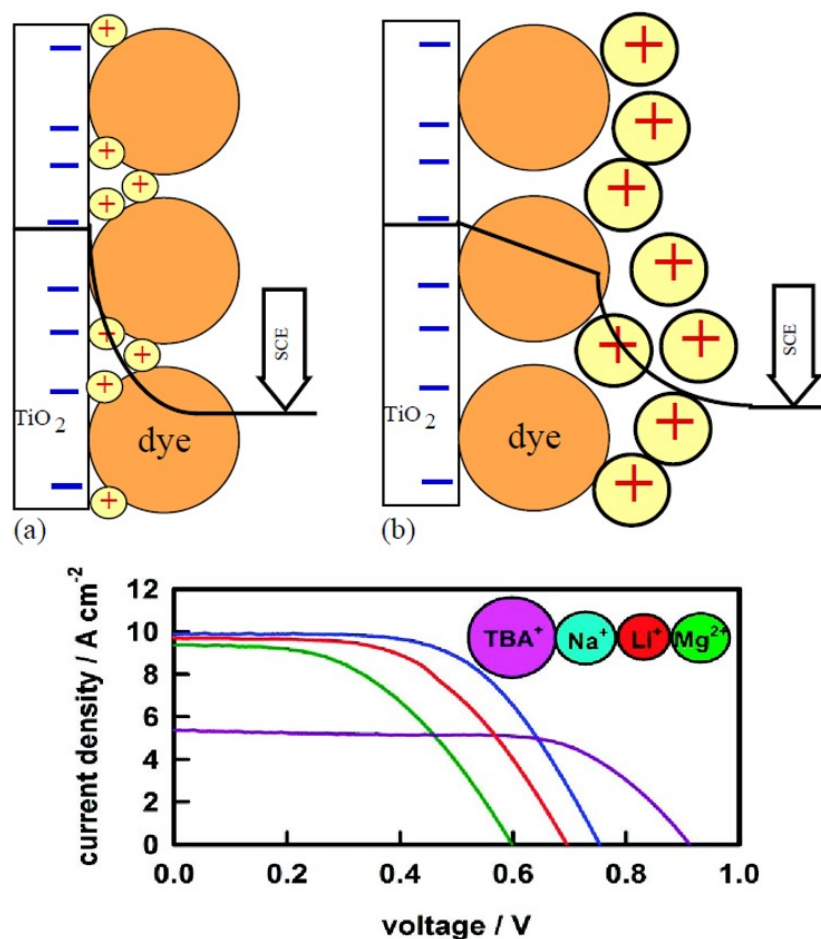
- Η χρωστική δεν θα πρέπει να εμφανίζει συσσωματώματα επί της επιφάνειας ημιαγωγού ώστε να αποφεύγεται ο ανασχηματισμός (recombination) της διεγερμένης κατάστασης στην θεμελιώδη κατάσταση (Mishra, Fischer & Bauerle, 2009). Εν τούτοις, σε περίπτωση που τα συσσωματώματα της χρωστικής μπορούν να ελεγχθούν (*hypsochromic aggregates* → H-aggregates), υπάρχει η δυνατότητα βελτίωσης της απόδοσης συγκριτικά με τις μονομερείς στρώσεις χρωστικής (Mann et al., 2008).
- Θα πρέπει να περιέχει κατάλληλες λειτουργικές ομάδες πρόσδεσης / σταθεροποίησης (anchoring group) για τη χημική προσρόφηση στην επιφάνεια του ημιαγωγού (Εικόνα 3.20) (K. Kalyanasundaram & Grätzel, 1998).

Different ways of anchoring molecules on surfaces



Εικόνα 3.20. Μερικοί από τους συνήθεις τρόπους σύνδεσης των μορίων σε επιφάνειες οξειδίων και μη οξειδίων (K. Kalyanasundaram & Grätzel, 1998).

Η επιλογή της χρωστικής/ευαισθητοποιητή επιβάλλει επιπλέον και την επιλογή του κατάλληλου ηλεκτρολύτη όσο αφορά τη βέλτιστη διεπαφή μεταξύ ημιαγωγού / χρωστικής / ηλεκτρολύτη. Σε μελέτη των Gregg και Wang, αναφέρεται ότι η παρουσία μικρών κατιόντων ικανών να διαπερνούν τα μόρια της χρωστικής και να προσεγγίζουν το ημιαγωγό υποστρώμα, τείνουν να τροποποιούν το δυναμικό του ημιαγωγού φορτίζοντας αρνητικά την επιφάνεια του ημιαγωγού αυξάνοντας την έγχυση φορτίων από τη χρωστική / ευαισθητοποιητή στον ημιαγωγό / TiO_2 , συνεπώς τη φωτοβολταϊκή απόδοση (Gregg, 2004; H. Wang & Peter, 2012).



Εικόνα 3.21. Απεικόνιση ηλεκτρικού δυναμικού διεπαφής TiO₂ / χρωστικής / ηλεκτρολύτη: (a) παρουσία μικρών κατιόντων [Li⁺], (b) παρουσία μεγάλων κατιόντων [TBA⁺] (SCE: Saturated calomel electrode) και αντίστοιχες καμπύλες J-V (Gregg, 2004; H. Wang & Peter, 2012).

Γενικά, οι τρόποι προσρόφησης των μορίων της χρωστικής στην επιφάνεια του ημιαγωγικού υποστρώματος μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- Μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης που πραγματοποιείται είτε με απευθείας σύνδεση των ομάδων (linking groups), είτε διαμέσου παραγόντων σύνδεσης (linking agents)
- Μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, οι οποίες έχουν προκύψει λόγω ανταλλαγής ιόντων, ιοντική σύζευξη ή αλληλεπιδράσεις δότη-αποδέκτη
- Μέσω δεσμών υδρογόνου
- Μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων οι οποίες οδηγούν σε αυτοσύνθεση παραγώγων λιπαρών οξέων μακράς αλυσίδας
- Μέσω δυνάμεων Van Der Waals που εμπλέκονται στη φυσική απορρόφηση των μορίων σε στερεές επιφάνειες
- Λόγω φυσικής παγίδευσης μέσα στις κοιλότητες ή το μεσοπορώδες του ημιαγωγού

Οι τρόποι προσρόφησης της χρωστικής επί της επιφάνειας επιφανειών του ημιαγωγών αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την απόδοση των DSSCs. Για την κατασκευή ενός λειτουργικού και αποδοτικού DSSC, η χρωστική θα πρέπει να είναι ισχυρά διασυνδεδεμένη επί της επιφάνειας του ημιαγωγού. Ως εκ τούτου απαιτείται η χρωστική να έχει μια ομάδα αγκίστρωσης / σταθεροποίησης (anchoring group), η οποία θα αλληλοεπιδρά με τις ομάδες υδροξυλίου της επιφάνειας του ημιαγωγού ώστε να σχηματίσει χημικούς δεσμούς. Τυπική ομάδα αγκίστρωσης στις χρωστικές αποτελεί το καρβοξυλικό οξύ [$-COOH$], ή παράγωγά του, όπως ο εστέρας, το χλωριούχο οξύ, ο οξικός ανυδρίτης, καρβοξυλικά άλατα κ.ά. (A. Hagfeldt et al., 2010).

Συνοπτικά, οι αποτελεσματικές χρωστικές που προορίζονται για εφαρμογές σε DSSCs, οφείλουν να διαθέτουν αρκετές ομάδες αγκίστρωσης επιτρέποντας την ισχυρή προσρόφησης τους στο ημιαγωγίμο υπόστρωμα οξειδίου μετάλλου, με σκοπό την απαιτούμενη έγχυση ηλεκτρονίων και την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος.

Πολλές χρωστικές έχουν συντεθεί και δοκιμαστεί σε DSSCs μέχρι στιγμής. Παρακάτω αναφέρονται κάποια συγκεντρωτικά στοιχεία σχετικά με την πρόοδο και τους κανόνες σχεδιασμού και επιλογής των κατάλληλων χρωστικών για την ανάπτυξη DSSCs.

- Για τις χρωστικές με βάση το ρουθίνιο (Ru-complexes), εμφανίζουν ισχυρή αγκύρωση στο TiO_2 καθώς και καλή σύζευξη μεταξύ της διεγερμένης κατάστασης της χρωστικής και της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 . Με στόχο την ενίσχυση της απορρόφησης, προτείνεται ένας επιπλέον συνδέτης διπυριδυλίου μεταξύ χρωστικής / TiO_2 .
- Οι οργανικές χρωστικές έχουν τεράστια ευελιξία, καθιστώντας δύσκολη την εφαρμογή μιας ενιαίας στρατηγικής για το σχεδιασμό τους. Γενικά όμως, ο συνδυασμός μιας ομάδας δότη και δέκτη με ένα άκαμπτο π-συζευγμένο σύστημα, δείχνει να οδηγεί σε πολλές χρήσιμες χρωστικές. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι ένας τέτοιος σχεδιασμός είναι πιθανό να αυξήσει τις πιθανότητες επανασύνδεσης ηλεκτρονίων στη χρωστική (recombination), η οποία επηρεάζει αρνητικά την απόδοση του DSSC.
- Οι ογκώδεις αλυσίδες στις σωστές θέσεις μιας οργανικής χρωστικής μπορεί να είναι κρίσιμες για την καλή απόδοση του DSSC. Στην ιδανική περίπτωση, η χρωστική θα πρέπει να σχηματίζει μια ισχυρά συνδεδεμένη μονοστιβάδα, εμποδίζοντας την επαφή μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του TiO_2 . Ταυτόχρονα, τα μόρια χρωστικής δεν θα πρέπει να λειτουργούν ως ξεχωριστές μονάδες και να μην σχηματίζουν ανενεργά συσσωματώματα.

- Η ευνοϊκή αλληλεπίδραση με τον μεσολαβητή οξειδοαναγωγής είναι ζωτικής σημασίας. Προτείνεται οι χρωστικές να είναι εξοπλισμένες με λειτουργικές ομάδες οι οποίες προωθούν την ταχεία μεταφορά φορτίων στο μεσολαβητή.
- Η ισχυρή αγκύρωση της χρωστικής είναι απαραίτητη για τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα του DSSC. Οι απογυμνωμένες χρωστικές οδηγούν στη μείωση της απόδοσης του αντίθετου ηλεκτροδίου και της συσκευής.
- Η χρωστική θα πρέπει να έχει μεγάλη διάρκεια ζωής στην οξειδωμένη κατάσταση, συνεπώς να είναι ανθεκτική σε υψηλές θερμοκρασίες (A. Hagfeldt et al., 2010)

3.4.1. Κατηγορίες ευαισθητοποιητών

Οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται ως ευαισθητοποιητές σε DSSCs χωρίζονται σε οργανικές και ανόργανες, ανάλογα με τη δομή τους. Οι ανόργανες χρωστικές περιέχουν σύμπλοκα μετάλλων, όπως για παράδειγμα σύμπλοκα ρουθενίου(Ru^{II}), οσμίου (Os^{II}), ρηνίου (Re^I), σιδήρου (Fe^{II}), πλατίνας (Pt^{II}) και χαλκού (Cu^I), μέταλλο-πορφυρίνη, φθαλοκυανίνες και ανόργανες κβαντικές τελείες. Οι οργανικές χρωστικές μπορούν να είναι είτε φυσικές, είτε συνθετικές (Sekar & Gehlot, 2010).

3.4.1.1. Χρωστικές με μεταλλικά σύμπλοκα

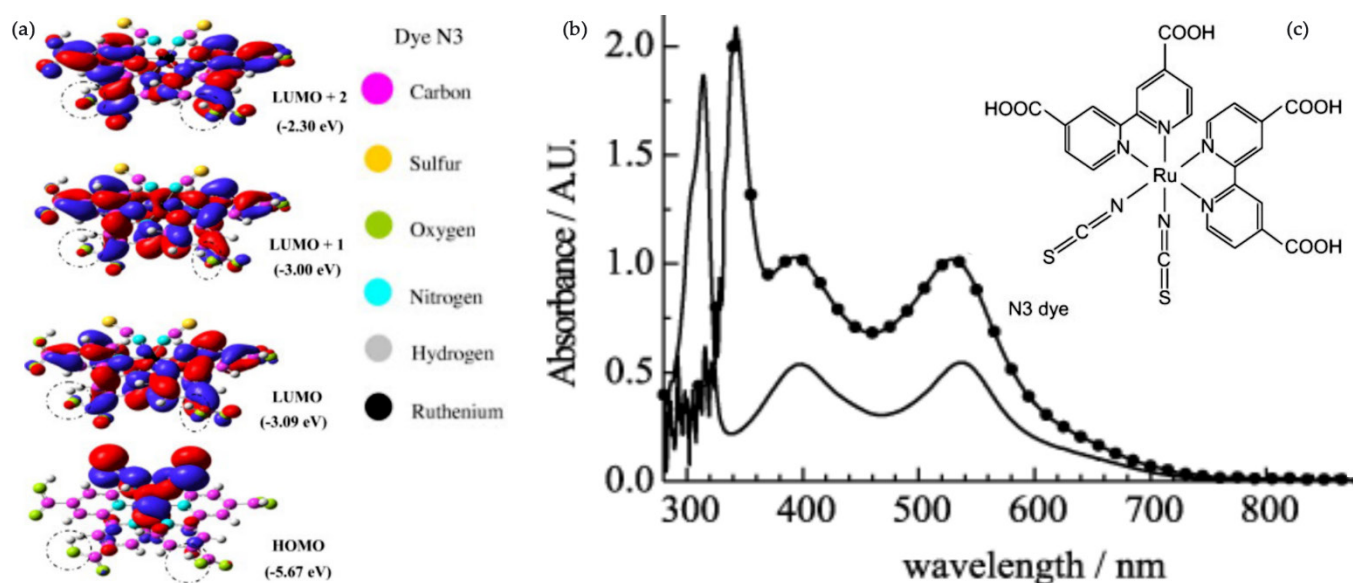
Οι ανόργανες χρωστικές, παρουσιάζουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα συγκριτικά με τις οργανικές. Μεταξύ αυτών αναδεικνύονται τα σύμπλοκα ρουθενίου λόγω της υψηλής τους σταθερότητας, των αξιοσημείωτων οξειδοαναγωγικών τους χαρακτηριστικών και της απόκρισής τους στην περιοχή του ορατού φάσματος ακτινοβολίας (Sekar & Gehlot, 2010).

Οι χρωστικές πολυπυριδυλίου του ρουθενίου διακρίνονται σε καρβοξυλικές (carboxylate polypyridyl ruthenium dyes), φωσφονικές (phosphonate polypyridyl ruthenium dyes) και πολυνυρηνικές (polynuclear bipyridyl ruthenium dyes).

Οι δύο πρώτοι τύποι διαφέρουν από τον τρίτο ως προς τον αριθμό των μεταλλικών κέντρων, ενώ η διαφορά μεταξύ των δύο πρώτων τύπων έγκειται στις ομάδες πρόσδεσης. Τα σύμπλοκα ρουθενίου σχηματίζονται από την αλληλεπίδραση του πολυπυριλιδικού συνδέτη (ligand) με τριχλωριούχο ρουθένιο. Τα πιο συνηθισμένα σύμπλοκα ρουθενίου που χρησιμοποιούνται είναι οι χρωστικές N3, N719, N749 και Z907 (Sekar & Gehlot, 2010).

i. Χρωστική N3 [$C_{26}H_{16}N_6O_8RuS_2$]

Η χρωστική N3, ή αλλιώς cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II), με χημικό τύπο $C_{26}H_{16}N_6O_8RuS_2$, είναι κρυσταλλική σκόνη με σκούρη μοβ απόχρωση και διαλύεται σε αιθανόλη. Αποτελείται από δύο διπυριδυλικούς [$C_{10}H_8N_2$] και δύο ισοθειοκυανικούς [$-N=C=S$] υποκαταστάτες. Παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση έπειτα από εμβάπτισμό σε TiO_2 , στα 340 και 518 nm ακτινοβολίας και θερμοκρασία ζέσης στους 300 °C. Ωστόσο, παρόλο που η χρωστική αυτή προδίδει υψηλό ρεύμα βραχυκύκλωσης J_{SC} , εμφανίζει περιορισμένη τάση ανοικτού κυκλώματος V_{OC} (Sekar & Gehlot, 2010). Με αποδόσεις της τάξεως του 8-9%, έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε φωτο-ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες και αποτελεί πρότυπο σύγκρισης σε πολλές έρευνες, καθώς θεωρείται ως κατάλληλη χρωστική για μελέτη σε συνθήκες παρασκευής υμενίων (Jang et al., 2009).

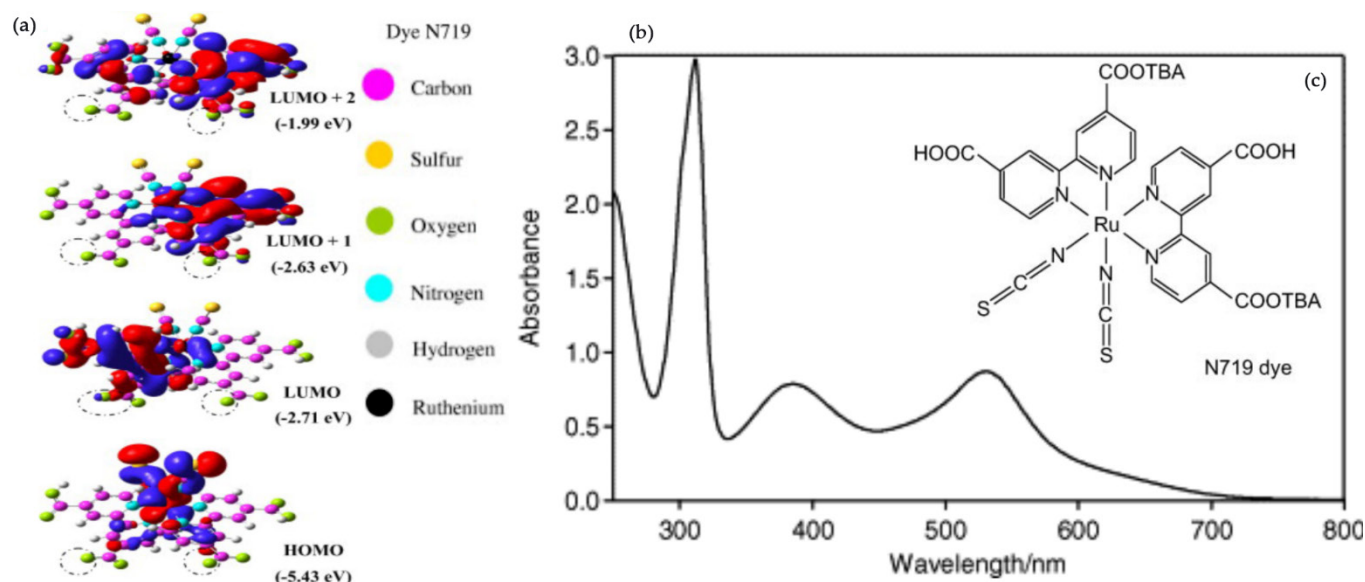


Εικόνα 3.22. (a) Ενεργειακά επίπεδα μοριακών τροχιακών HOMO-LUMO⁺², (b) το φάσμα απορρόφησης της χρωστικής N3 σε αιθανόλη (-) και εμβάπτισμένη σε νανοκρυσταλλικό TiO_2 (- • -) και (c) η μοριακή της δομή (Eithiraj & Geethalakshmi, 2013; Longo & De Paoli, 2003)

ii. Χρωστική N719 [$C_{58}H_{86}N_8O_8RuS_2$]

Η χρωστική N719, ή αλλιώς di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II), είναι κρυσταλλική σκόνη με καφέ-κόκκινη απόχρωση και διαλύεται σε αιθανόλη ή σε ακετονιτρίλιο. Έχει παρόμοια δομή με τη χρωστική N3 με τη διαφορά ότι έχει κατιόντα τετραβουτυλαμμωνίου (TBA^+ tetrabutylammonium) αντί για H^+ στις δύο καρβοξυλικές

ομάδες. Παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση στα 313 και 533 nm ακτινοβολίας και θερμοκρασία ζέσης στους 250 °C. Η χρωστική N719, επίσης έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε φωτοευαισθητοποιημένα ηλιακά κύτταρα με αποδόσεις που κυμαίνονται της τάξεως του 8% (O'Regan & Grätzel, 1991).



Εικόνα 3.23. (α) Ενεργειακά επίπεδα μοριακών τροχιακών HOMO-LUMO⁺², (b) το φάσμα απορρόφησης της χρωστικής N719 και (c) η μοριακή της δομή (Eithiraj & Geethalakshmi, 2013; Longo & De Paoli, 2003).

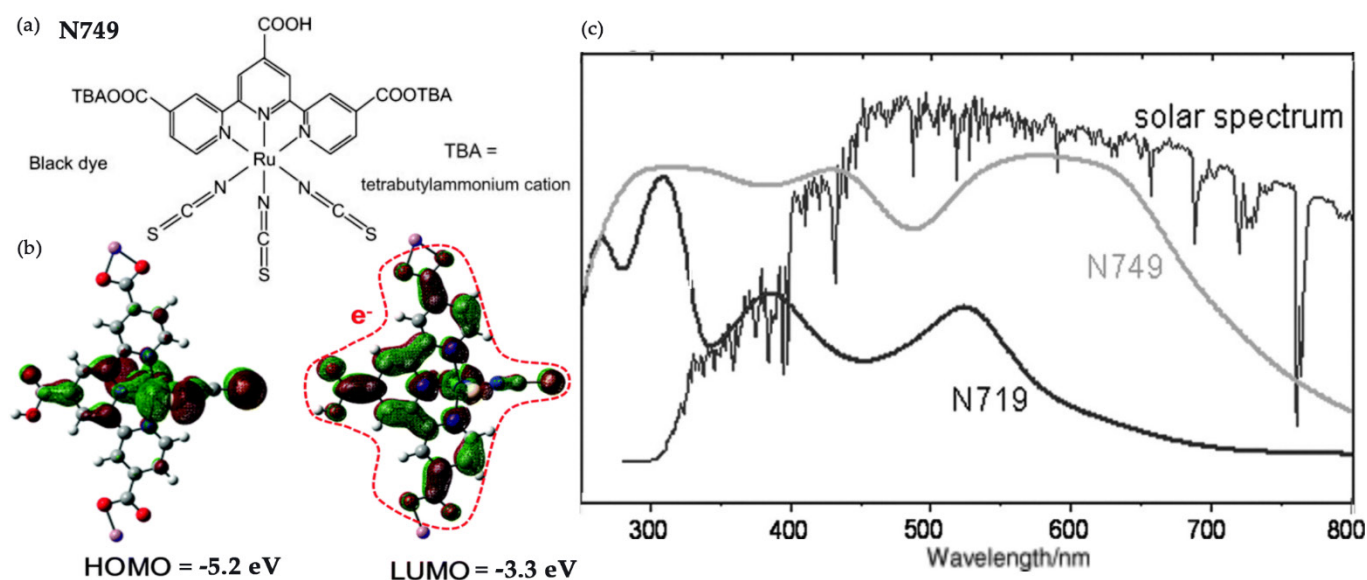
iii. Χρωστική N749 (black dye) [C₆₉H₁₁₇N₉O₆RuS₃]

Από το 1991, όπου αναφέρθηκαν οι πρώτες φωτοβολταϊκές ιδιότητες των χρωστικών με βάση το ρουθίνιο, αρκετές έρευνες διεξήχθησαν με σκοπό τη σύνθεση νέων χρωστικών / ευαισθητοποιητών που να βελτιώνουν την απόδοση των DSSCs. Πάνω από 1000 καινούργια μόρια παρασκευάστηκαν από τα οποία μόνο ένα εξ' αυτών παρουσίασε καλύτερες φασματοσκοπικές ιδιότητες – δηλαδή σημαντικότερη απορρόφηση, μέχρι και στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου, η χρωστική που έγινε γνωστή με την ονομασία black dye (A Hagfeldt & Grätzel, 2000).

Η χρωστική N749, γνωστή ως black dye, ή αλλιώς tris(N,N,N-tributyl-1-butanaminium)[[2,2''6',2''-terpyridine]-4,4',4''-tricarboxylato(3-)-N1,N1',N1'']tris(thiocyanato-N)hydrogen ruthenate, είναι κρυσταλλική σκόνη με σκούρη πράσινη απόχρωση και διαλύεται σε αιθανόλη ή σε ακετονιτρίλιο.

Παρουσιάζει σημαντική απορρόφηση στα 300, 425 και 600 nm ακτινοβολίας, και έχει αναφερθεί φωτο-ευαισθητοποιημένο ηλιακό κύτταρο με απόδοση 11.1% με τη χρήση της συγκεκριμένης χρωστικής (Chiba et al., 2006). Ωστόσο, παρά τη μεγάλη απόδοση της μαύρης

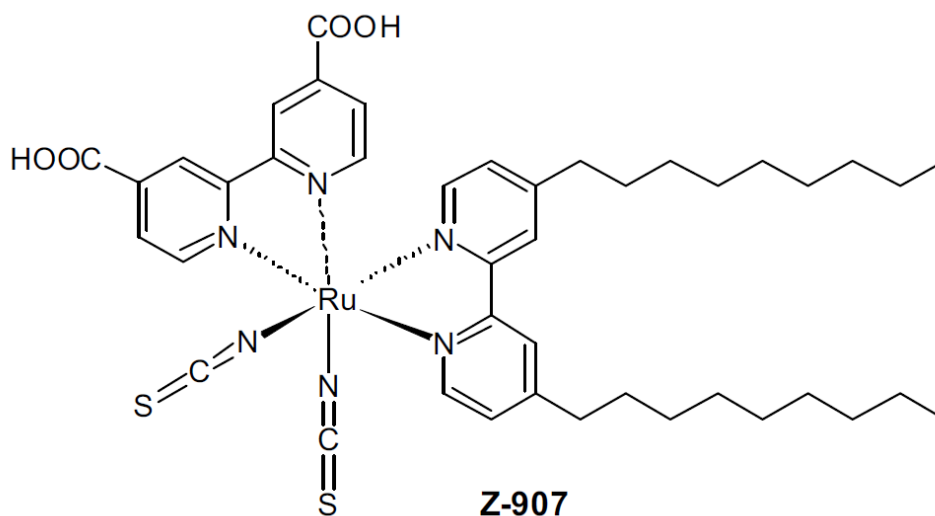
χρωστικής, η μοριακή της δομή δε χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλο βαθμό ως πρότυπο για τη σύνθεση νέων ευαισθητοποιητών, εν μέρει γιατί παρουσιάζει με την πάροδο του χρόνου εσωτερικούς δεσμούς υδρογόνου, με αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση των μορίων της χρωστικής και κατά συνέπεια την καταστολή των φωτοηλεκτροχημικών της ιδιοτήτων, αλλά και γιατί δεν επέδειξε ανάλογη θερμική σταθερότητα με αυτή που παρουσίασε η χρωστική N3 (M. Grätzel, 2003).



Εικόνα 3.24. (α) Μοριακή δομή, (β) ενεργειακά επίπεδα μοριακών τροχιακών HOMO-LUMO και (γ) το φάσμα απορρόφησης της χρωστικής black dye N749 σε σύγκριση με τη χρωστική N719 (Fujisawa, Osawa & Hanaya, 2016; H. Yang et al., 2013)

iv. Χρωστική Z907 [$C_{47}H_{52}N_6O_4RuS_2$]

Η χρωστική Z907 με βάση το ρουθίνιο, έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά από τις χρωστικές N3, N719 και N739, οι οποίες παρουσιάζουν χαμηλή σταθερότητα σε βάθος χρόνου. Αυτό κυρίως οφείλεται στα μόρια νερού που διεισδύουν στον ηλεκτρολύτη και αποκολλούν τα μόρια της χρωστικής από τον ημιαγωγό. Η Z907 εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση στα 526nm. Επιπλέον, έχει το πλεονέκτημα μιας αλκαλικής υδροφοβικής αλυσίδας συνδεδεμένης με τον υποκαταστάτη, η οποία δεν επιτρέπει στα μόρια του νερού να έρθουν σε επαφή με τους δεσμούς χρωστικής-ημιαγωγού. Σε μελέτη αναφέρεται ότι οι κυψελίδες που έχουν ευαισθητοποιηθεί με Z907 παρουσιάζουν σταθερή λειτουργία για 1000 ώρες υπό φωτισμό (Sekar & Gehlot, 2010).



Εικόνα 3.25. Μοριακή δομή της χρωστικής Z907 (Sekar & Gehlot, 2010)

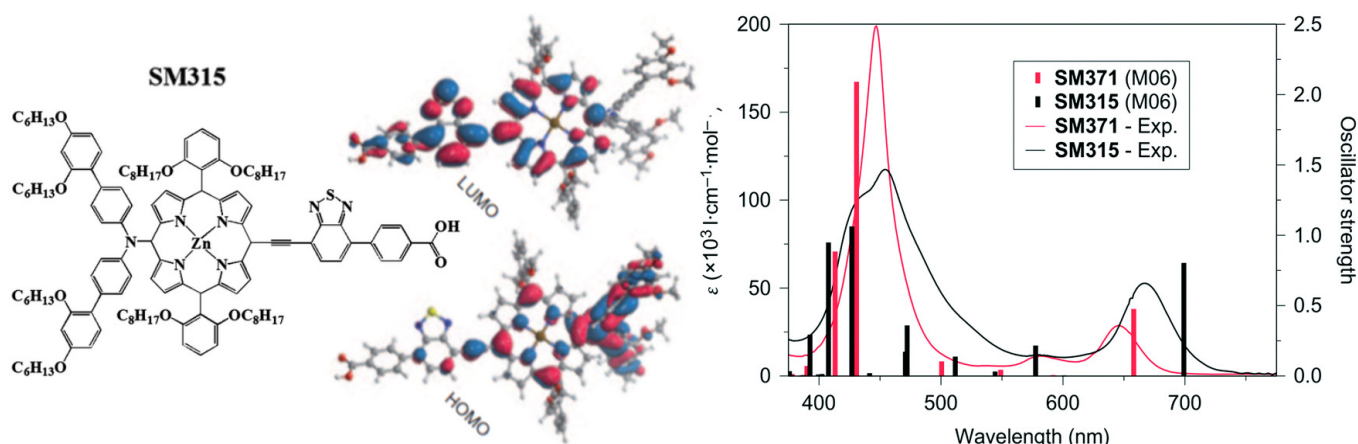
Παρόλο που οι πολυπυριδυλικές καρβοξυλικές χρωστικές ρουθηνίου παρουσιάζουν κάποια πλεονεκτήματα, αντιθέτως παρουσιάζουν σημαντικό μειονέκτημα κατά τη χρήση τους σε περίπτωση που η τιμή του pH είναι μικρότερη από 5, όπου τα μόρια της χρωστικής εκροφούνται εύκολα στο υδατικό διάλυμα.

Εναλλακτικά, οι φωσφονικές πολυπυριδυλικές χρωστικές ρουθηνίου, δεν εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά εκροής συναρτήσει του pH. Ωστόσο, δεν βρίσκονται σε σύζευξη με το πολυπυριδυλικό επίπεδο λόγω των μη επίπεδων δομών τους, γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα στη ροή ηλεκτρονίων.

Για να αυξηθεί η τιμή του συντελεστή απορρόφησης ερευνήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν πλήθος πολυπυριδυλικών συμπλόκων ρουθηνίου, τα οποία όμως λόγω του αυξημένου μοριακού τους όγκου απαιτούσαν μεγαλύτερο χώρο στην επιφάνεια του ημιαγωγού και επίσης δεν ήταν εύκολο να διεισδύσουν εσωτερικά της μεσοπορώδους δομής του νανοκρυσταλλικού TiO_2 . Ως εκ τούτου, ο αυξημένος συντελεστής απορρόφησης πολλών ευαισθητοποιητών δεν οδήγησε κατ' ανάγκη σε αυξημένη απορρόφηση του φωτός στο ημιαγωγικό υμένιο, γεγονός που οφείλεται στη μειωμένη επιφανειακή συγκράτηση και συγκέντρωση της χρωστικής.

v. Χρωστική SM315 [$C_{121}H_{153}N_5O_{10}Zn$]

Η χρωστική SM315 με βάση την πορφυρίνη και τον ψευδάργυρο, χαρακτηρίζεται από μια πρωτότυπη δομή γέφυρας π-δεσμών δότη-αποδέκτη (D-π-A), με αποτέλεσμα να μεγιστοποιείται η συμβατότητα με ηλεκτρολύτες και να βελτιώνονται οι ιδιότητες συλλογής φωτός. Η χρήση της SM315 με το οξειδοαναγωγικό ζεύγος κοβαλτίου [Co^{2+}/Co^{3+}] οδήγησε σε ευαισθητοποιημένα ηλιακά κύτταρα με υψηλή τάση ανοικτού κυκλώματος $V_{OC} = 0,91\text{ V}$, πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώσεως $J_{SC} = 18,1\text{ mA cm}^{-2}$, συντελεστή πλήρωσης $ff = 0,78$ και απόδοση μετατροπής ισχύος 13% (Mathew et al., 2014).



Εικόνα 3.26. (α) Μοριακή δομή, (b) ενεργειακά επίπεδα μοριακών τροχιακών HOMO-LUMO και (c) το φάσμα απορρόφησης της χρωστικής SM315 (Mathew et al., 2014)

3.4.1.2. Οργανικές χρωστικές

Οι οργανικές χρωστικές για εφαρμογές σε DSSCs, παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα:

- Οι μοριακές δομές των οργανικών χρωστικών έχουν μεγάλη ποικιλία και μπορούν εύκολα να σχεδιαστούν και να συντεθούν.
- Όσον αφορά τα ζητήματα κόστους και περιβάλλοντος, οι οργανικές χρωστικές είναι ανώτερες από τα σύμπλοκα ευγενών μετάλλων.
- Οι οργανικές χρωστικές έχουν συνήθως υψηλότερους μοριακούς συντελεστές απορρόφησης από αυτούς των συμπλοκών ρουθηνίου ($\epsilon \approx 50,000\text{--}200,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), καθιστώντας τις ελκυστικές για DSSCs λεπτού ημιαγωγίμου υμενίου και στερεάς κατάστασης (Yen et al., 2012).
- Οι οργανικές χρωστικές ενδείκνυται για χρήση σε DSSCs p-τύπου (A. Hagfeldt et al., 2010).

Γενικά, η δομή γέφυρας δότη-π-δέκτη (D-π-A) είναι το κοινό χαρακτηριστικό των περισσότερων οργανικών χρωστικών, το οποίο διευκολύνει το σχεδιασμό νέων χρωστικών, τη διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης και την προσαρμογή των επιπέδων HOMO και LUMO.

Όταν μια χρωστική απορροφά φωτόνια, δημιουργείται ενδομοριακή μεταφορά φορτίου από τον αποδέκτη στο δότη μέσω της π-γέφυρας. Για τα DSSCs n-τύπου, τα διεγερμένα μόρια της χρωστικής εγχέουν τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, μέσω της ομάδας αποδοχής ηλεκτρονίων. Εντούτοις, σε DSSCs p-τύπου, η διεγερμένη χρωστική προσλαμβάνει τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού για να ολοκληρώσει την ενδομοριακή μεταφορά φορτίου.

Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει για την αλλαγή διαφόρων τμημάτων των οργανικών χρωστικών για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης των DSSCs. Μέχρι σήμερα, εκατοντάδες οργανικές χρωστικές n-τύπου (όπως των χρωστικών κουμαρίνης, ινδολίνης, τετραϋδροκινολίνης, τριαρυλαμίνης, ετεροανθρακένιου κ.α.) αλλά και φυσικών χρωστικών, έχουν χρησιμοποιηθεί ως ευαισθητοποιητές σε ηλιακές κυψελίδες έχοντας επιδείξει αξιόλογες αποδόσεις. Ευαισθητοποιητές για p-τύπου ημιαγωγούς, οι οποίοι προορίζονται για παράλληλες κυψελίδες (tandem), έχουν επίσης μελετηθεί και αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια.

Το σημαντικότερο μειονέκτημα των οργανικών χρωστικών φαίνεται να είναι η φωτοχημική τους αστάθεια, καθώς οι περισσότερες υποβαθμίζονται ευκολότερα συγκριτικά με τις μεταλλικές χρωστικές κατά τη χρήση τους σε DSSCs. Ωστόσο, ευαισθητοποιημένες κυψελίδες με τροποποιημένες κουμαρίνες κατόρθωσαν να διατηρήσουν τη σταθερότητά τους υπό συνεχή ηλιακή ακτινοβολία (800 W/m^2) με πιστοποιημένο αριθμό κύκλων $2,6 \cdot 10^7$ ανά μόριο, επιβεβαιώνοντας ότι κυψελίδες με βάση οργανικά μόρια μπορούν να βρουν πρακτική εφαρμογή σε αποδοτικές και σταθερής λειτουργίας DSSCs (Hara et al., 2003).

Για την επιτυχή εμπορευματοποίηση των DSSCs, θα πρέπει να παρέχουν μακροχρόνια σταθερότητα. Για παράδειγμα, σε μελέτη των Kohle et al., αναφέρεται κύτταρο ευαισθητοποιημένο με χρωστική συμπλόκου ρουθηνίου και ηλεκτρολύτη ιωδιδίου με 7000 ώρες σταθερότητα λειτουργίας (που αντιστοιχεί σε περίπου 2 χρόνια υπαίθριας χρήσης), κάτω από φως 1000 W/m^2 με φίλτρο αποκοπής UV (Kohle et al., 1997). Επιπλέον, έχει επιτευχθεί μακροπρόθεσμη σταθερότητα άνω των 10.000 ωρών με απόδοση της τάξεως του 7% κάτω από απουσία υπερϊώδους ακτινοβολίας, χρησιμοποιώντας τη χρωστική N719 και ηλεκτρολύτη 0.5M LiI , 0.05M I_2 και $0.3\text{M 4-tert-butylpyridine [TBP]}$ σε διάλυμα μεθοξυπροπιονιτριλίου (Kern et al., 2000). Σε αντίστοιχη μελέτη των Hinsch et al., σχετικά με την αντιμετώπιση της υποβάθμισης της

κυψελίδας λόγω υπεριώδους ακτινοβολίας, αναφέρεται σημαντική βελτίωση με τη χρήση MgI_2 ως πρόσθετου στον ηλεκτρολύτη, όπου σημειώθηκε σταθερή λειτουργία για 3300 ώρες χωρίς φίλτρο UV, με απόδοση της τάξεως του 4.5% (Hinsch et al., 2001).

Όσο αφορά τις οργανικές χρωστικές σχετικά με τη σταθερότητα της λειτουργίας σε DSSCs, αναφέρεται ότι χρωστικές μεροκυανίνης και κουμαρίνης, προσδίδουν καλή σταθερότητα σε σφραγισμένα ηλιακά κύτταρα.

Συγκεκριμένα, σε DSSC βασισμένο στη χρωστική κουμαρίνης NKX-2311 υπό ακτινοβολία 800 W/m^2 , με φίλτρο αποκοπής UV στους $20\text{ }^\circ\text{C}$, επιτεύχθηκε σταθερότητα λειτουργίας για 1800 ώρες συνεχούς ακτινοβολίας. Η καλή κυτταρική σταθερότητα παρατηρήθηκε επίσης και στους $40\text{ }^\circ\text{C}$. Παρ' όλα αυτά, σε υψηλότερες θερμοκρασίες περιβάλλοντος ή της θερμοκρασίας που απαιτείται για τη διαδικασία σφράγισης, το χρώμα της χρωστικής στην επιφάνεια του TiO_2 άλλαζε βαθμιαία από βαθύ μοβ σε κίτρινο ή πράσινο και παρατηρήθηκε μείωση της J_{SC} κατά 50% (Hara et al., 2003).

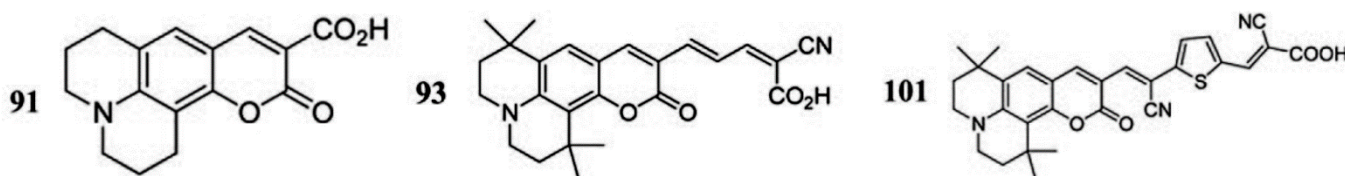
i. Χρωστικές Κουμαρίνης (Coumarin dyes)

Σημαντικές εξελίξεις στο χώρο των οργανικών χρωστικών έγιναν από τους Hara et al., οι οποίοι ανέπτυξαν μια κατηγορία ευαισθητοποιητών αποτελούμενη από μονάδες κουμαρίνης και κυανοακρυλικού οξέος συνδεδεμένες με βινυλένιο, ισοφορόνη ή θειενύλιο (vinylene, isophorone, thienyl). Η ομάδα των κυανοακρυλικών οξέων λειτουργεί ως αποδέκτης ηλεκτρονίων, λόγω της ισχυρής ικανότητας ανάκλησης των ηλεκτρονίων των κυανικών και καρβοξυλικών ομάδων. Η μονάδα κουμαρίνης δρα ως δότης ηλεκτρονίων, ενώ η ομάδα κυανοακρυλικού οξέος θεωρείται ως δέκτης ηλεκτρονίων εξαιτίας της ισχυρής ικανότητας εξουδετέρωσης ηλεκτρονίων των κυανό και καρβοξυλικών ομάδων (A. Hagfeldt et al., 2010).

Η χρωστική Coumarin 91 αναγνωρίζεται ως ο αρχικός ευαισθητοποιητής κουμαρίνης, όπου παρατηρήθηκε μια αποτελεσματική διαδικασία έγχυσης ηλεκτρονίων. Ωστόσο, έδειξε χαμηλότερη απόδοση όταν χρησιμοποιήθηκε σε DSSCs συγκριτικά με τις χρωστικές ρουθηνίου, λόγω του μικρού εύρους απορρόφησης φωτός στην ορατή περιοχή.

Στη συνέχεια, έχοντας ως στόχο την αύξηση της απορρόφησης, η εισαγωγή βινυλενίου (vinylene) $[-CH=CH-]$ στη χρωστική Coumarin 93, μετατόπισε τα επίπεδα απορρόφησης στην περιοχή του ερυθρού, το οποίο αποδίδεται στη μετατόπιση των επιπέδων HOMO σε υψηλότερες ενέργειες αντί σε μείωση της ενέργειας των επιπέδων LUMO. Διαπιστώθηκε ωστόσο, ότι η επιμήκυνση της

χρωστικής με τις μονάδες βινυλενίου, ενίσχυσε και τη συσσωμάτωση χρωστικής επί της επιφανείας του TiO_2 , με αποτέλεσμα τη μείωση της έγχυσης ηλεκτρονίων λόγω της μεταφοράς διαμοριακών φορτίων. Υπό ιδανικές συνθήκες, τα DSSCs με βάση τη χρωστική 93 έδωσαν απόδοση 6,0%. Ενόψει των παραπάνω, χρησιμοποιήθηκαν μονάδες θειενυλίου και ισοφορόνης για την επέκταση του συζευγμένου συστήματος (p-τροχιακών). Η χρωστική Coumarin 98 εμφάνισε εξαιρετικά γρήγορη έγχυση ηλεκτρονίων προσδίδοντας απόδοση 6,1~8,1%. Η σύνδεση μιας ακόμη ομάδας cyanide $[-\text{CN}]$ με την π-γέφυρα των χρωστικών αύξησε περαιτέρω την περιοχή. Η χρωστική Coumarin 101 έδειξε υψηλή απόδοση 7,6% με τη χρήση πτητικού ηλεκτρολύτη και εμφανή φωτοσταθερότητα με απόδοση 6% για 1000 ώρες χρησιμοποιώντας μη πτητικό ηλεκτρολύτη (A. Hagfeldt et al., 2010). Σε μελέτη των Katoh et al., επισημαίνεται ότι οι χρωστικές κουμαρίνης που περιείχαν ολιγοθειοφαινικά τμήματα (oligothiophene moieties) έδειξαν μεγάλη σταθερότητα (Katoh et al., 2009).

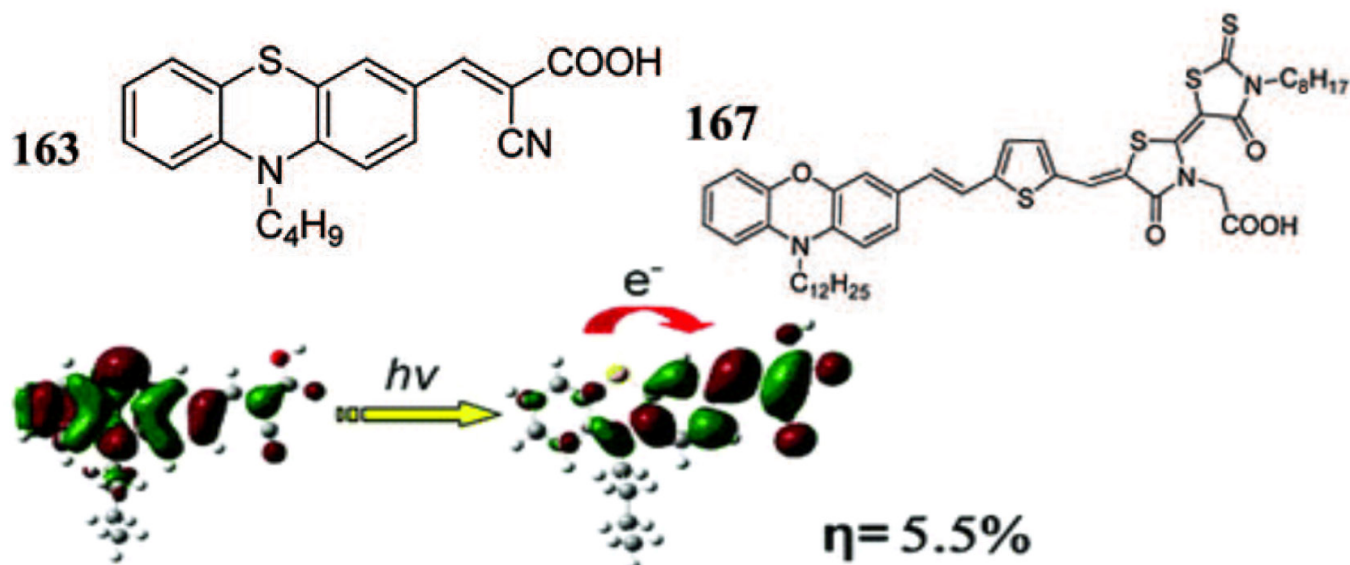


Εικόνα 3.27. Μοριακή δομή των χρωστικών Coumarin 91, 93 και 101 (A. Hagfeldt et al., 2010).

ii. Χρωστικές Ινδολίνης (Indoline dyes)

Οι Horiuchi et al., ήταν οι πρώτοι που παρουσίασαν τον συγκεκριμένο τύπο ευαισθητοποιητών. Εφαρμόζοντας απλές διαδικασίες σύνθεσης και χαμηλό κόστος, η αρχική χρωστική Indolyne 103, έδωσε απόδοση 6.1% (Horiuchi, Miura & Uchida, 2003). Στα πλαίσια βελτίωσης της απόδοσης των DSSCs και διεύρυνσης του φάσματος απορρόφησης, προστέθηκε στο υπάρχον μόριο ένα πλέγμα ροδανίνης (rhodanine), δημιουργώντας τη χρωστική Indolyne 104, όπου σε μελέτη των Ito, Grätzel et al., αναφέρεται κυψελίδα με απόδοση 9% (Ito et al., 2006).

Μετά από μια δομική βελτιστοποίηση, οι Ito et al., ανέπτυξαν την χρωστική Indolyne 105 με ένα πλαίσιο ροδανίνης υποκατεστημένο με οκτυλική αλυσίδα (n-octyl) για την καταστολή της συσσωμάτωσης της χρωστικής επί της επιφάνειας του ημιαγωγού, σημειώνοντας απόδοση 9.5% (Ito, Miura, et al., 2008). Επιπλέον, η οκτυλική αλυσίδα φαίνεται να καταστέλλει αποτελεσματικά τον ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων μεταξύ του TiO_2 και του ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα υψηλότερη τάση ανοικτού κυκλώματος V_{OC} και ρεύμα βραχυκυκλώσεως J_{SC} (Kuang et al., 2008).

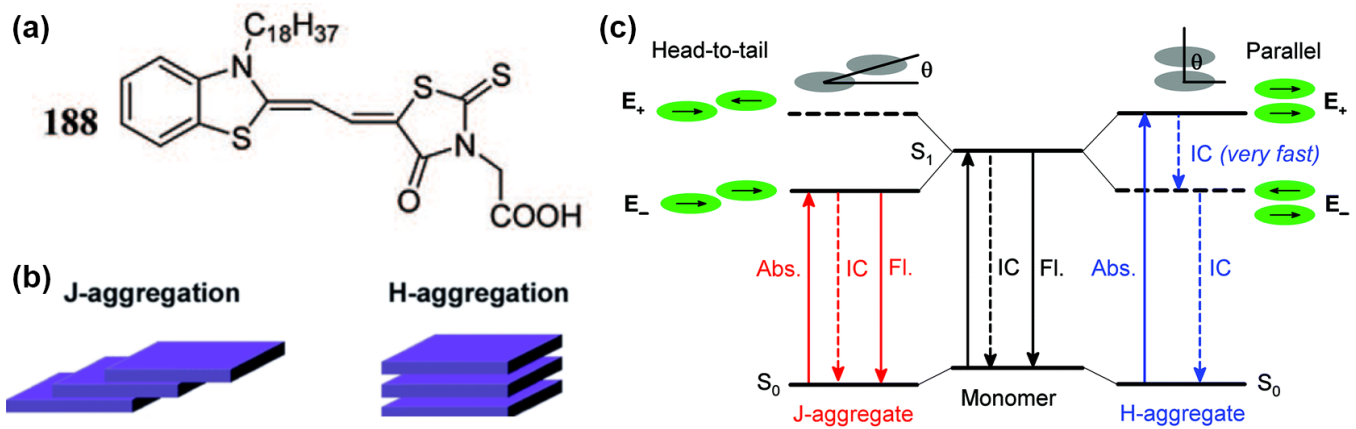


Εικόνα 3.29. Μοριακή δομή των χρωστικών Phenothiazine 163 και Phenoxazine 167 (A. Hagfeldt et al., 2010) και ενεργειακές καταστάσεις HOMO-LUMO της Phenothiazine 163 (Tian et al., 2007).

iv. Χρωστικές Μεροκυανίνης (Merocyanines)

Αρχικά, οι Khazraji et al., μελέτησαν την επίδραση των συσσωματώσεων των χρωστικών στην απόδοση των DSSCs, αναδεικνύοντας ότι η τιμή μετατροπής των φωτονίων σε ηλεκτρονίων (IPCE = Incident photon-to-electron conversion efficiency), στη περίπτωση της μονομερούς μορφής είναι σχεδόν πενταπλάσια (~40%) από την αντίστοιχη τιμή υπό τη μορφή Η-συσσωματωμάτων (~8%). Επιπλέον αναφέρεται ότι επιτεύχθηκε ελαχιστοποίηση συσσωματωμάτων στην επιφάνεια TiO_2 με τη χρήση μοριακών αποστατών όπως μόρια aerosol-OT [AOT] με σκοπό τη βελτίωση των φωτοβολταϊκών ιδιοτήτων των DSSCs (Khazraji et al., 1999).

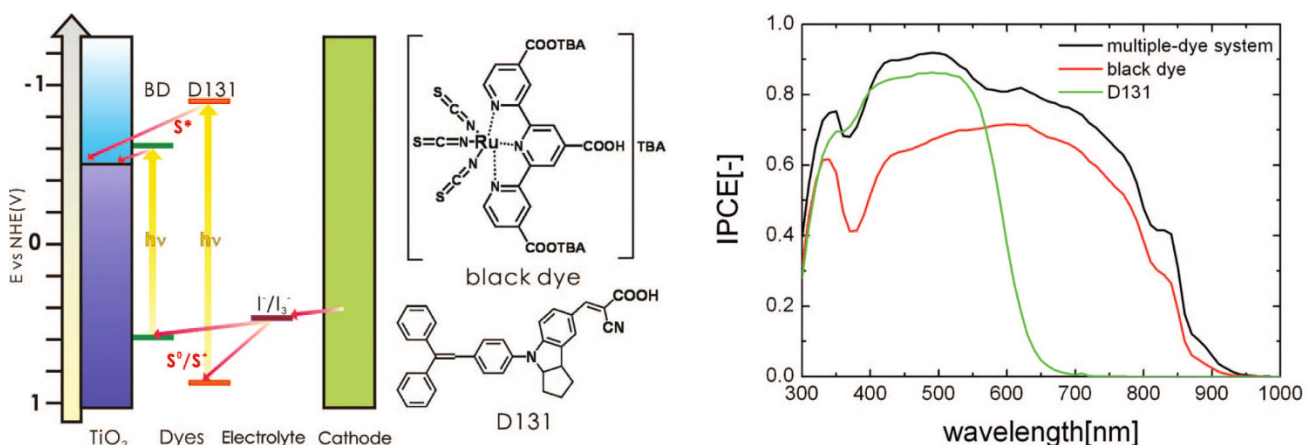
Οι Sayama et al., ανέπτυξαν μια νέα σειρά χρωστικών βενζοθειαζολικών μεροκυανινών (benzothiazole merocyanine) που περιέχουν διαφορετικές αλκυλικές αλυσίδες και διαφορετικά μήκη αλυσίδων μεθυλενίου μεταξύ της μονάδας καρβοξυλίου και του δότη ηλεκτρονίων. Αναφέρεται ότι αυτές οι χρωστικές σχημάτιζαν εύκολα J-συσσωματώματα επί της επιφάνειας TiO_2 . Τα J-συσσωματώματα, σε αντίθεση με τα Η-συσσωματώματα, βελτιώνουν τη συνολική απόδοση της κυψελίδας. Επιπλέον, αναφέρεται ότι με την αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας, δημιουργούταν ευκολότερα J-συσσωματώματα (αύξηση της απόδοσης), ενώ με την αύξηση του μήκους της μεθυλενικής αλυσίδας πρόκυπτε μείωση της απόδοσης λόγω της μεγαλύτερης απόστασης μεταξύ της χρωστικής και του TiO_2 . Η χρωστική Merocyanine 188, η πιο βελτιωμένη μεταξύ των μεροκυανινών, πέτυχε μέγιστη απόδοση 4,5% (Sayama et al., 2002).



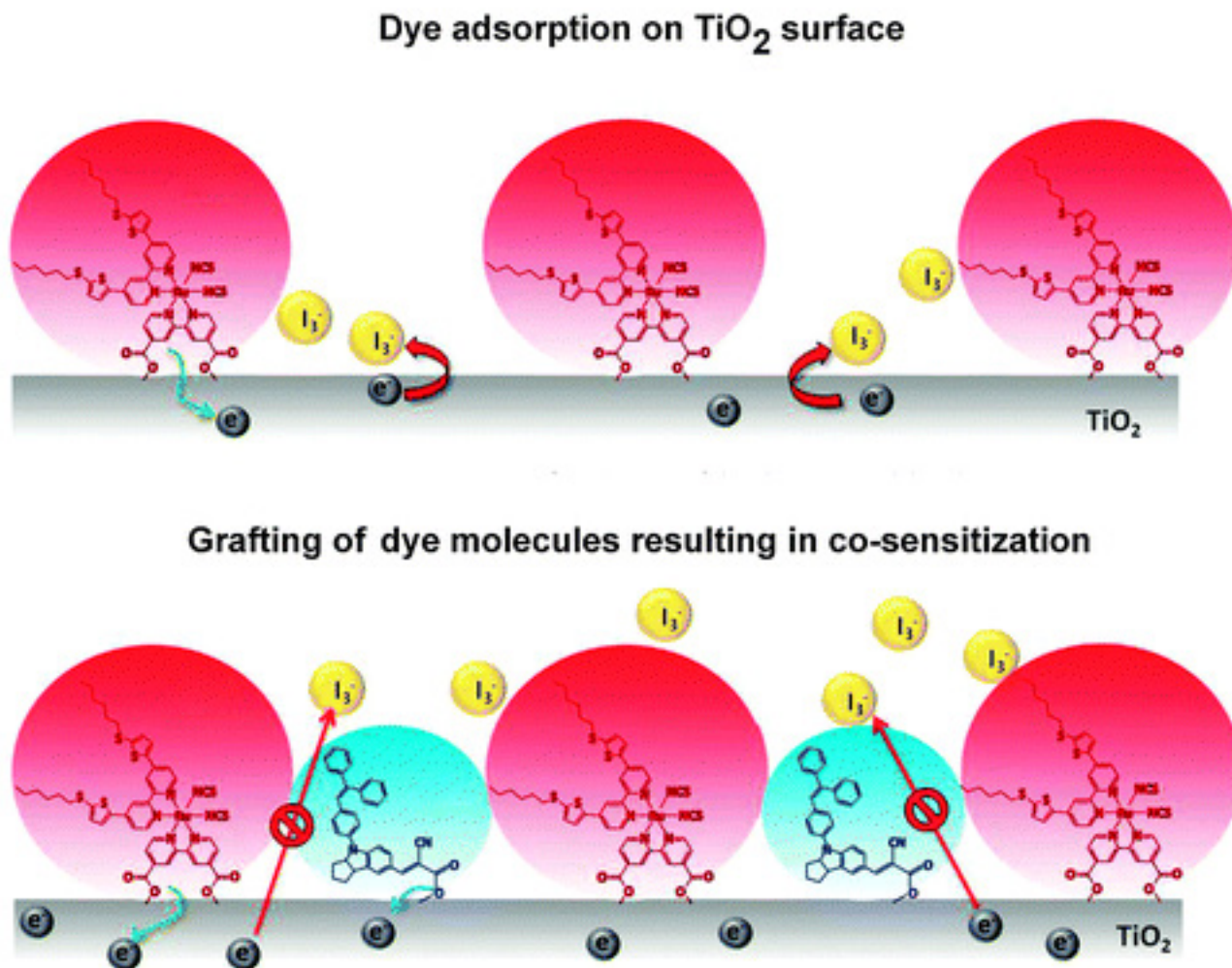
Εικόνα 3.30. (a) Μοριακή δομή της χρωστικής Merocyanine 188, (b) Στρωματική διάταξη J και H-συσσωματωμάτων, (c) παράδειγμα ενεργειακών επιπέδων HOMO και LUMO μονομερούς συγκριτικά με των J και H-συσσωματωμάτων (Bayda et al., 2017; A. Hagfeldt et al., 2010; Varughese, 2014).

3.4.1.3. Συνδυασμός Ευαισθητοποιητών (Combining Sensitizers)

Αρκετές προσεγγίσεις έχουν αναπτυχθεί με τη χρήση πολλαπλών χρωστικών σε DSSCs, όπου ευαισθητοποιητές με διαφορετικά φάσματα απορρόφησης χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα σε ένα μικτό διάλυμα χρωστικής στην επιφάνεια του μεσοπορώδους TiO_2 , προκειμένου να αυξηθεί η φασματική απόκριση της κυψελίδας. Σε μελέτη των Noda et al., συνδυάζοντας το σύμπλοκο ρουθηνίου N749 (black dye) και την οργανική χρωστική D131, σημειώθηκε απόδοση 11%, όπου διαπιστώνεται ότι ο οργανικός ευαισθητοποιητής θα μπορούσε να αντικαταστήσει το κενοδεοξυχολικό οξύ (chenodeoxycholic acid coadsorber) που συνήθως χρησιμοποιείται στη χρωστική N749 (Ogura et al., 2009).



Εικόνα 3.31. Σχηματική λειτουργία DSSC με τη χρήση των χρωστικών D131 και black dye (BD) και φάσμα ενεργειακής απόδοσης μετατροπής φωτονίων προς ρεύμα (IPCE) (Ogura et al., 2009).



Εικόνα 3.32. Σχηματική απεικόνιση μηχανισμού λειτουργίας ενός DSSC με τη χρήση πολλαπλών χρωστικών (Fan et al., 2016).

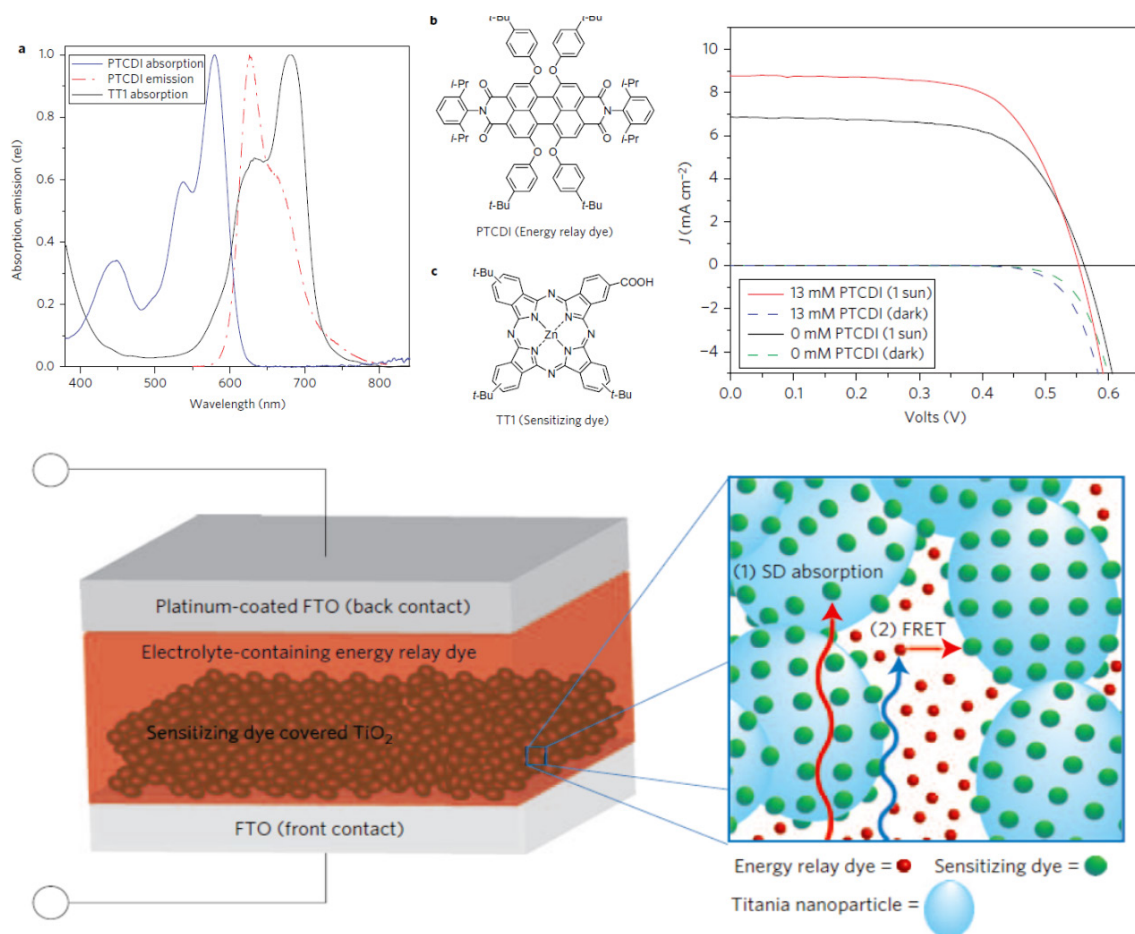
Μια θεμελιωδώς ενδιαφέρουσα προσέγγιση αναφέρεται σε μελέτες των Hardin et al., και Yum et al., όπου συμπεριλήφθηκαν χρωστικές υψηλής φωταύγειας (highly luminescent) ως ευαισθητοποιητές αναμετάδοσης ενέργειας (ERD=energy relay dye).

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε ως οξειδοαναγωγικό ζεύγος με ενσωματωμένη χρωστική energy relay ένα παράγωγο περυλενίου-τετρακαρβοξυλικού διϊμιδίου [*PTCDI*] (perylene-tetracarboxylic diimide) με ικανότητα φωτοφωταύγειας $>0,90\%$ και ως ευαισθητοποιητής η χρωστική φθαλοκυανίνης ψευδαργύρου TT1. Αυτή η πρωτοποριακή αρχιτεκτονική παρουσίασε αύξηση στην απόδοση του DSSC κατά 26% συγκριτικά με τη συσκευή χωρίς ERD, στην οποία ο ευαισθητοποιητής αναμετάδοσης, διεγείρεται από φωτόνια υψηλότερης ενέργειας (μπλε περιοχή) και στη συνέχεια επανεκπέμπει στην περιοχή απορρόφησης της αγκυρωμένης χρωστικής στο TiO_2 . Υπολογίζεται ότι

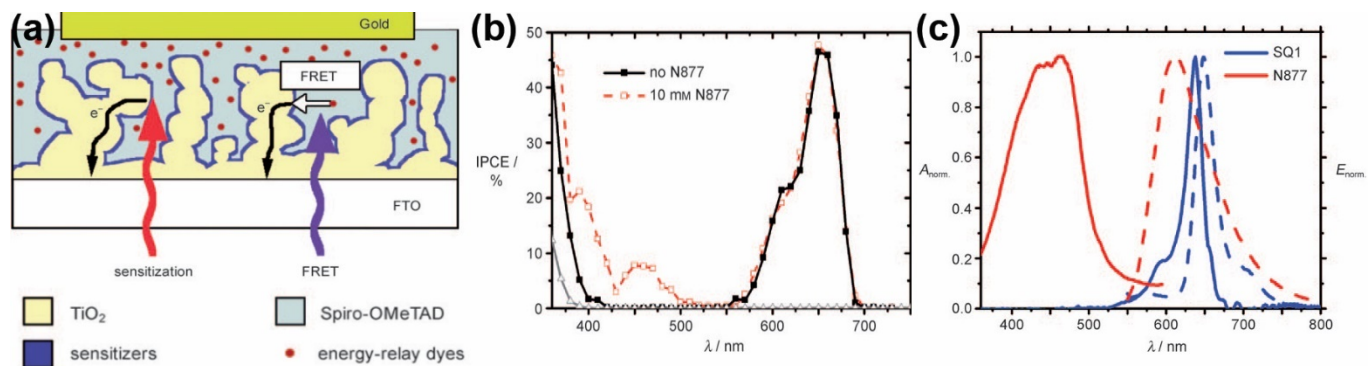
σε βελτιωμένη αρχιτεκτονική της κυψελίδας, δύναται να συνεισφέρει αύξηση κατά 47% επιπλέον στην απόδοση του DSSC (Hardin et al., 2009; Wurthner, 2004).

Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ενσωματωμένη η χρωστική N877 (highly phosphorescent phenanthroline ruthenium(II) sensitizer) σε μεταφορέα οπών στερεάς κατάστασης spiro-OMeTAD σε κυψελίδα με ευαισθητοποιητή τη χρωστική σκουαρίνης SQ1 (J. H. Yum, 2007; J.-H. Yum et al., 2009).

Από τις συγκεκριμένες μελέτες, με τη χρήση ERD, αποδεικνύεται ότι οι φωσφορίζουσες χρωστικές συμβάλουν στο παραγόμενο φωτορεύμα μέσω της μεταφοράς ενέργειας συντονισμού Förster (FRET=fluorescence resonance energy transfer).



Εικόνα 3.33. Σχηματική αναπαράσταση DSSC με χρήση ERD. Η κάτω δεξιά πλευρά του σχήματος δείχνει εκτός από την τυπική διαδικασία απορρόφησης φωτονίων χαμηλής ενέργειας (κόκκινο) στην κυψελίδα, και τη διαδικασία του ERD όπου συμβαίνει η απορρόφηση φωτονίων υψηλότερης ενέργειας (μπλε), το οποίο έπειτα μεταφέρει ενέργεια στη χρωστική ευαισθητοποίησης του TiO₂ (SD= sensitizing dye) (Hardin et al., 2009)



Εικόνα 3.34. (α) Μηχανισμός λειτουργίας ενός ssDSSC. Η απορρόφηση φωτονίων χαμηλής ενέργειας (κόκκινο) από την ευαισθητοποιητική χρωστική (SQ1) μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο TiO₂ και μια οπή στον ηλεκτρολύτη. Τα υψηλότερα ενεργειακά (μπλε) φωτόνια απορροφώνται από τη χρωστική αναμετάδοσης ενέργειας (N877) και μεταφέρονται από το FRET στην ευαισθητοποιητική χρωστική. (β) Φάσμα IPCE με και χωρίς N877. (γ) Κανονικοποιημένη απορρόφηση (συμπαγής γραμμή) και εκπομπή (διακεκομμένη γραμμή) των χρωστικών SQ1 (μπλε) και N877 (κόκκινο) (J.-H. Yum et al., 2009)

3.4.1.4. Κβαντικές τελείες και Περοβσκίτες

Οι ανόργανες κβαντικές τελείες ημιαγωγών (Quantum Dots=QDs) είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για χρήση ως ευαισθητοποιητής σε DSSCs, λόγω της ικανότητας ρύθμισης του ενεργειακού χάσματος, το οποίο προσαρμόζεται με τη τροποποίηση του σχήματος και του μεγέθους των QDs. Επιπλέον χαρακτηρίζονται από υψηλούς συντελεστές οπτικής απορρόφησης ($\alpha \approx 100,000 \text{ cm}^{-1}$), μεγάλη διπολική ροπή και το χαρακτηριστικό της δημιουργίας πολλαπλών εξιτονίων (Rhee, Chung & We, 2013). Οι πιο ευρέως διαδεδομένοι ευαισθητοποιητές κβαντικών τελειών μπορούν γενικά να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις τύπους:

- Χαλκογονιδίων-καδμίου (cadmium-chalcogenide):

CdS ($E_g \approx 2.25 \text{ eV}$, κατώφλι οπτικής απορρόφησης (OAE=Optical Absorption Edge) $\approx 550 \text{ nm}$)

CdSe ($E_g \approx 1.7 \text{ eV}$, OAE $\approx 720 \text{ nm}$)

CdTe ($E_g \approx 1.45 \text{ eV}$, OAE $\approx 860 \text{ nm}$)

- χαλκογονιδίων-μολύβδου (lead-chalcogenide):

PbS ($E_g \approx 0.9\text{-}1.1 \text{ eV}$, OAE $\approx 1300 \text{ nm}$)

PbSe ($E_g \approx 0.7\text{-}1.7 \text{ eV}$, OAE $\approx 1500 \text{ nm}$)

- σουλφιδίων αντιμονίου (antimony sulfide):

Sb₂S₃ ($E_g \approx 1.65 \text{ eV}$, OAE $\approx 750 \text{ nm}$)

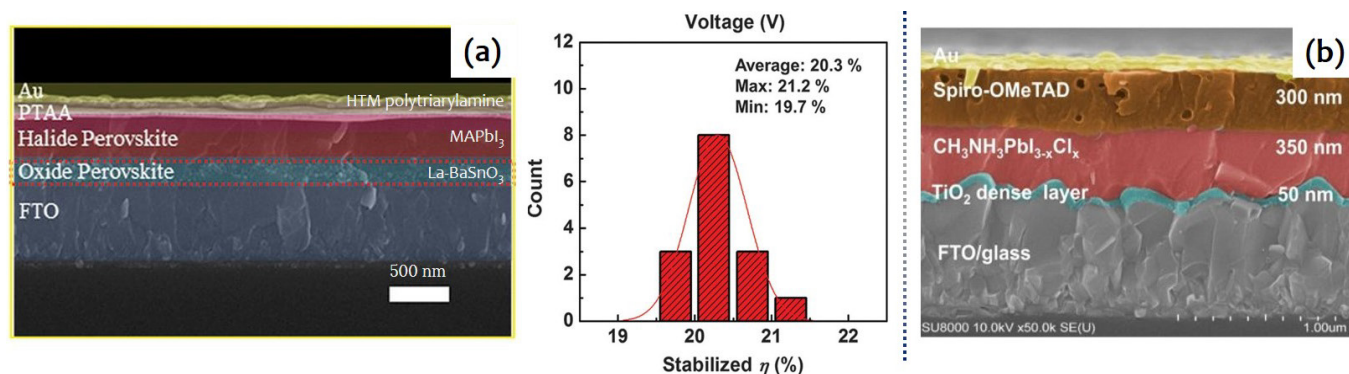
Συχνά εφαρμόζεται η τεχνική της συν-ευαισθητοποίησης (co-sensitization) σε QD-DSSCs χαλκογονιδίων-καδμίου με σκοπό τη μείωση επανασύνδεσης των φορτίων, δηλαδή την αύξηση της απόδοσης. Για παράδειγμα $CdS/CdSe$ (PCE = 5.42%), $CdTe/CdSe$ (PCE = 6.76%) $CdSe_xTe_{1-x}$ (PCE = 6.36%). Οι QDs χαλκογονιδίων-μολύβδου χαρακτηρίζονται από υψηλή απορρόφηση στην περιοχή του εγγύς υπέρυθρου, και εμφανίζουν υψηλότερη απόδοση της τάξης του 7.4%. Το Sb_2S_3 παρουσιάζει ενδιαφέρον ως φωτοβολταϊκό υλικό, καθώς βρίσκεται σε αφθονία, είναι μη τοξικό και εμφανίζει υψηλή απόδοση μετατροπής σε ηλιακές κυψελίδες (6.3%). Μέχρι στιγμής, η τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{OC} και ο παράγοντας πλήρωσης FF των QD-DSSCs προσδίδουν χαμηλές τιμές, κυρίως λόγω της απώλειας φορτίου στις διεπιφάνειες TiO_2/QD και $TiO_2/ηλεκτρολύτη$ (Ye et al., 2015).

Τα τελευταία χρόνια, οι ευαισθητοποιητές αλογονιδίων περοβσκίτη (halide perovskite) $CH_3NH_3PbX_3$ (το X είναι Cl , Br , ή I) έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των εξαιρετικών χαρακτηριστικών τους συλλογής φωτός ($E_g \approx 1.5$ eV, $OAE \approx 820$ nm, molar extinction coefficient $\epsilon \approx 150,000$ $M^{-1} cm^{-1}$). Το 2009 παρουσιάστηκε η πρώτη ηλιακή κυψελίδα, ευαισθητοποιημένη με τον περοβσκίτη $CH_3NH_3PbX_3$, η οποία επέδειξε απόδοση 3.81% και στη συνέχεια, το 2011 βελτιώθηκε μέχρι το 6.5% (Im et al., 2011; Kojima et al., 2009). Το 2012, αναφέρεται περαιτέρω πρόοδος στις περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες, όπου με τη χρήση του $CH_3NH_3PbX_3$ σημειώθηκε απόδοση 9.7%, η οποία γρήγορα βελτιώθηκε στο 10.9% (H. Kim et al., 2012; M. Lee et al., 2012). Το 2013, αναφέρεται επιπλέον αύξηση στην απόδοση σε 12.3%, που την ίδια χρονιά εκτινάχθηκε στο 15% (Ball et al., 2013). Στις αρχές του 2014, η απόδοση των περοβσκιτικών ηλιακών κυψελίδων με βάση το $CH_3NH_3PbX_3$ αυξήθηκε επιπλέον φτάνοντας το 16.7% (N. J. Jeon et al., 2014).

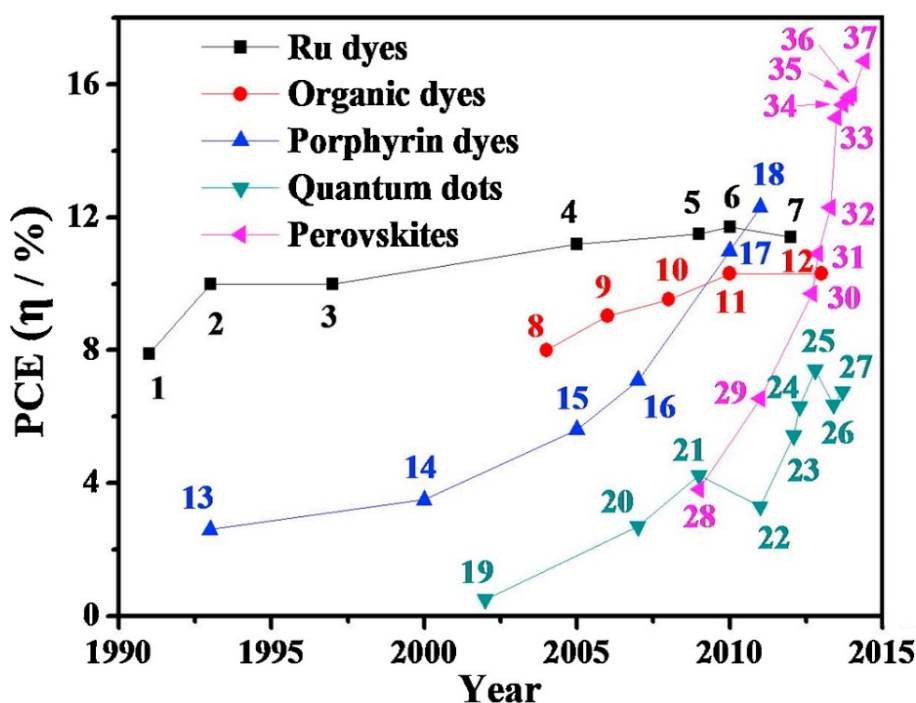
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι έρευνες όπου αποδεικνύεται ότι, ακόμα και απουσία του μεταφορέα οπών, η του υμενίου TiO_2 , οι ηλιακές κυψελίδες περοβσκιτών επιτυγχάνουν αποδόσεις της τάξης του 7-8%, ενώ οι εύκαμπτες περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες επέδειξαν απόδοση μεγαλύτερη του 10% (D. Liu & Kelly, 2014).

Τον Μάρτιο του 2017, οι Shin et al., ανέπτυξαν περοβσκιτικό ηλιακό κύτταρο (PSC), στο οποίο εναπόθεσαν ηλεκτρόδιο LBSO [Lanthanum (La)-doped $BaSnO_3$] αντί για TiO_2 , και ως ευαισθητοποιητή ιωδιούχο μόλυβδο μεθυλαμμωνίου [$MAPbI_3$], το οποίο επέδειξε απόδοση μετατροπής ισχύος 21.2%, έναντι 19.7% με τη χρήση του TiO_2 . Επιπλέον, το PSC με βάση το LBSO διατήρησε το 93% της αρχικής του απόδοσης μετά από 1000 ώρες πλήρους ηλιακής ακτινοβολίας (Shin et al., 2017).

Ως ένας νέος τύπος φωτοβολταϊκής διάταξης 3ης γενιάς, με τα πλεονεκτήματα της υψηλής απόδοσης, του χαμηλού κόστους και της ευκολίας κατασκευής, οι περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες βρίσκονται πλέον στο επίκεντρο της επισταμένης έρευνας, με αποδόσεις που φτάνουν το 22% και αναμένεται να το υπερβούν (N.-G. Park, 2013; Shin et al., 2017).



Εικόνα 3.35. (a) Τομή SEM perovskite solar cell (PSC) και ιστόγραμμα αποδόσεων PCEs με βάση το La-doped BaSnO₃ (Shin et al., 2017). (b) Τομή και πάχη διάταξης PCS (Segawa et al., 2017).



Εικόνα 3.36. Διάγραμμα εξέλιξης των αποδόσεων DSSCs από το 1991 έως το 2013, με βάση 5 χαρακτηριστικούς ευαισθητοποιητές (i) χρωστικές ρουθηνίου (1-7), οργανικές (8-12), πορφυρίνες (13-18), κβαντικές τελείες (19-27), και περοβσκίτες (28-37).

Ως κυριότερες αναφέρονται οι: (6) C106 (7) Black dye (N749) , (10) D205 (11) C219 , (12) JF419 (16) ZnTPMA-2 (17) YD-2 (18) YD2-o-C8 (23) CdS/CdSe (24) Sb₂S₃ (25) PbS (33) CH₃NH₃PbI₃ (34-35) CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x (36-37) CH₃NH₃PbI₃ (Ye et al., 2015).

3.5. Το αντίθετο ηλεκτρόδιο (Counter electrode)

Το αντίθετο ηλεκτρόδιο, είναι ένα κρίσιμο συστατικό των DSSCs, καθώς συλλέγει ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα και ανάγει τον οξειδωμένο ηλεκτρολύτη, επομένως πρόκειται για ένα συστατικό που επηρεάζει με τη σειρά του σημαντικά την απόδοση των φωτοβολταϊκών, τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα αλλά και το κόστος των συσκευών.

Συνοπτικά, το αντίθετο ηλεκτρόδιο για την παρασκευή μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από τις ακόλουθες ιδιότητες :

- Καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (χαμηλή αντίσταση μεταφοράς φορτίων).
- Υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής με σκοπό την ταχεία αναγωγή του οξειδωμένου ηλεκτρολύτη.
- Καλή χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητα όταν έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη.
- Μεγάλο παράγοντα τραχύτητας (μεγάλη ενεργό επιφάνεια ώστε να υπάρχουν πολλές καταλυτικά ενεργές περιοχές).
- Καλή προσκόλληση στο χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα, εύκαμπτο ή μη.
- Σταθερότητα στο χρόνο.
- Να έχει χαμηλό κόστος παρασκευής και να μην είναι τοξικό.

3.5.1. Αντιηλεκτρόδιο λευκόχρυσου (Pt)

Το μέταλλο του λευκόχρυσου ικανοποιεί τις ηλεκτροχημικές και αγωγίμες ιδιότητες, καθώς διαθέτει το μεγαλύτερο έργο εξόδου συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα, μπορεί να εναποτεθεί εύκολα σε νανοσωματιδιακή μορφή, έχει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, αξιοσημείωτη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και παρουσιάζει άριστη καταλυτική δράση επιτυγχάνοντας ταχεία αναγωγή του ηλεκτρολύτη, διευκολύνοντας έτσι την μεταφορά των ηλεκτρονίων. Η πλατίνα εναποτίθεται σε νανοκρυσταλλική μορφή (συνήθως ως υδατικό χλωροπλανικό οξύ [H_2PtCl_6]) πάνω στο διαφανές αγωγίμο υπόστρωμα (FTO) του αντίθετου ηλεκτροδίου της κυψελίδας. Χωρίς την εναπόθεση κάποιου ηλεκτροκαταλύτη (όπως η πλατίνα), το διάφανο αγωγίμο υπόστρωμα παρουσιάζει πολύ χαμηλή απόδοση, καθώς κατακλύζεται από πολύ μεγάλη αντίσταση μεταφοράς φορτίου. (Mizukoshi et al., 2007; J. Wu et al., 2017).

Όπως προαναφέρεται, λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της καταλυτικής δραστηρότητας ως προς την αναγωγή του ηλεκτρολύτη και της υψηλής ανακλαστικότητας, η πλατίνα επιλέχθηκε αρχικά ως υλικό αντίθετου ηλεκτροδίου, η οποία από το 1991 μέχρι και σήμερα, είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό ως αντι-ηλεκτρόδιο σε DSSCs (O'Regan & Grätzel, 1991).

Το 1993, σε μελέτη των Nazeerudin et al., αναφέρεται ότι με την εναπόθεση Pt πάχους 2 nm με ιοντοβολή (sputtering), επιτεύχθηκε απόδοση 10%. Η αυξημένη σε πάχος μεμβράνη Pt αύξησε την ανακλαστικότητα του φωτός, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της απόδοσης (Nazeerudin et al., 1993).

Σε έρευνα των Papageorgiou et al., προετοιμάστηκε καταλύτης με την εξάπλωση μικρής ποσότητας ($\sim 5 \text{ mmol L}^{-1}$) H_2PtCl_6 σε ισοπροπανόλη στην αγωγίμη επιφάνεια του FTO και θερμάνθηκε στους 385 °C για 10 min. Αυτή η διεργασία αποδείχθηκε ότι συντελεί στην ηλεκτροχημική σταθερότητα των αντι-ηλεκτροδίων, την αύξηση της μηχανικής αντοχής και της ισχυρής προσκόλλησης των υποστρωμάτων. Το λεπτό πάχος Pt, καθιστά το ηλεκτρόδιο οπτικά διαφανές και οικονομικό, με χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση ($< 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$) (Papageorgiou, Maier & Gratzel, 1997).

Σε μελέτη των Fang et al., διερευνήθηκε η επίδραση του πάχους της μεμβράνης Pt στην απόδοση των DSSCs, όπου διαπιστώνεται ότι ένα πάχος $\sim 2 \text{ nm}$ πλατίνας ήταν αρκετό για να επιτευχθεί καλή καταλυτική δραστηρότητα ως προς την αναγωγή του τριϊωδιδίου, καθώς δεν υπήρξε αξιοσημείωτη αλλαγή της ταχύτητας μεταφοράς φορτίων με την αύξηση του πάχους της μεμβράνης Pt (Fang et al., 2004).

Ωστόσο, ο λευκόχρυσος αποτελεί μια δαπανηρή επιλογή στην εφαρμογή του ως ηλεκτροκαταλύτης, δεν ενδείκνυται για εκτεταμένη χρήση μαζικής παραγωγής λόγω των λιγοστών διαθέσιμων αποθεμάτων και επιπλέον, υπάρχει πιθανότητα οξείδωσης και διάλυσης σε παρατεταμένες χρονικές περιόδους επαφής με τον ηλεκτρολύτη I^-/I_3^- , ελαττώνοντας καταστροφικά την πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώσεως.

Οι μελλοντικές μελέτες για κατάλληλους ηλεκτροκαταλύτες θα πρέπει να περιλαμβάνουν ικανά υλικά τα οποία έχουν χαμηλό κόστος και διατίθενται σε αφθονία.

3.5.2. Αντιηλεκτρόδια από κράματα μετάλλων

Μια κατηγορία ανάπτυξης αντίθετων ηλεκτροδίων αποτελείται από στερεά διαλύματα μεταλλικών στοιχείων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ένας συνδυασμός μετάλλων μπορεί να μειώσει το συνολικό κόστος ενός υλικού διατηρώντας παράλληλα τις απαιτούμενες ιδιότητες. Σε άλλες περιπτώσεις, ο συνδυασμός μετάλλων αποδίδει συνεργιστικά αποτελέσματα για τα υλικά κράματος. Με στόχο τη μείωση του κόστους των αντίθετων ηλεκτροδίων και την ενίσχυση της απόδοσης των DSSCs, έχουν ερευνηθεί αρκετά κράματα, συμπεριλαμβανομένων κραμάτων πλατίνας (όπως $Pt_{0.02}Co$, Pt_3Ni , $PtFe$, $PtPd$, $PtMo$, $PtRu_3$), τριμερές κράματα (όπως $PtCuNi$, $PtCoNi$, $PtPdNi$, $PtFeNi$) αλλά και χωρίς τη χρήση πλατίνας (όπως $CoNi_{0.25}$, $FeCo_2$, $FeSe$, $Co_{0.85}Se$, $Ru_{0.33}Se$) (Tang et al., 2015).

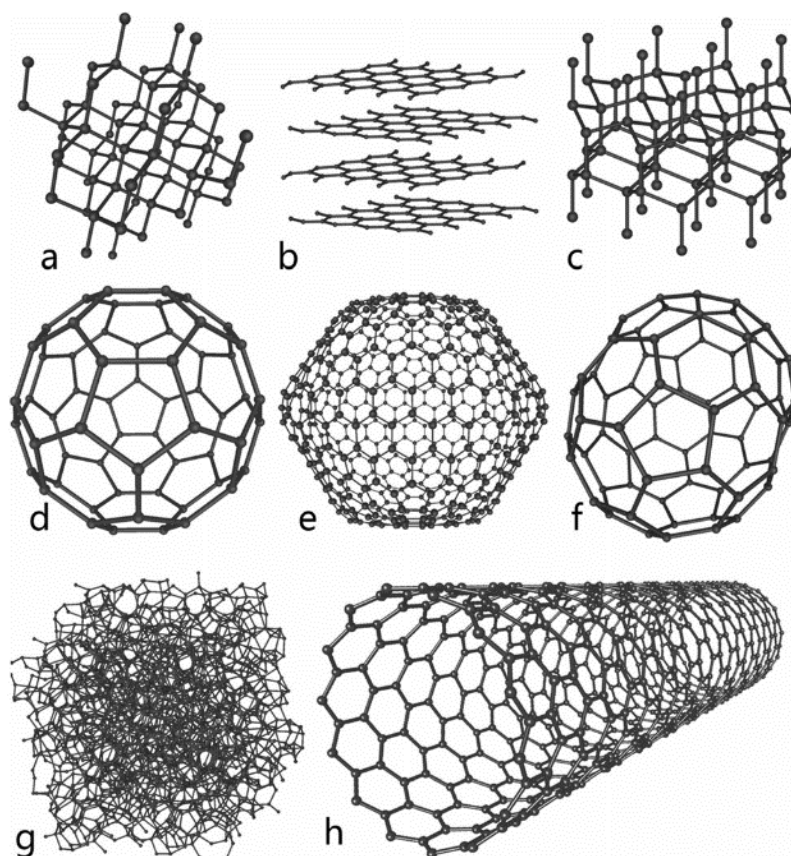
Σε μελέτη των He et al., χρησιμοποιώντας μία τεχνική ηλεκτροχημικής συν-εναπόθεσης (co-deposition), συνέθεσαν το κράμα $CoPt_{0.02}$, το οποίο εμφάνισε υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και ηλεκτροκατάλυση, σημειώνοντας απόδοση 10,23%, ενώ το αντίστοιχο DSSC με καθαρό Pt απέδωσε 6.52%. (He, Meng & Tang, 2014).

Στην προσπάθεια αποφυγής της χρήσης Pt , σε μελέτη των Chen et al., χρησιμοποιήθηκε κράμα $CoNi$, το οποίο παρουσίασε απόδοση 8.39%, υψηλότερη συγκριτικά με τη χρήση καθαρού Pt απόδοσης 6.96% (X. Chen et al., 2014).

Η υψηλή απόδοση μετατροπής σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος επιδεικνύουν την πιθανή εφαρμογή κραμάτων ως ηλεκτροκαταλύτες σε DSSCs, με σκοπό τη μείωση ή ακόμη και την εξάλειψη της χρήσης του λευκόχρυσου.

3.5.3. Αντιηλεκτρόδια άνθρακα

Ο άνθρακας αποτελεί ένα από τα πιο άφθονα στοιχεία στη γη. Πρόκειται για ένα ευπροσάρμοστο στοιχείο, ικανό να συνδεθεί με άλλα άτομα σε υβριδοποιημένες δομές δημιουργώντας μυριάδες παραδοχές. Στην μορφή του μεμονωμένου στοιχείου, ο άνθρακας εμφανίζεται σε 8 αλλοτροπικές μορφές (διαμάντι, γραφίτη, λονσδαλείτης, φουλερένια C60-C540-C70, άμορφο άνθρακα και νανοσωλήνες άνθρακα). Ο άνθρακας έχει αποτελέσει αντικείμενο έντονου ερευνητικού ενδιαφέροντος εδώ και δεκαετίες.



Εικόνα 3.37. Βασικές αλλοτροπικές μορφές άνθρακα: (α) διαμάντι, (β) γραφίτης, (γ) λονσδαλεΐτης, (δ-φ) φουλερένια C₆₀-C₅₄₀-C₇₀, (γ) άμορφος άνθρακας (η) νανοσωλήνες άνθρακα

Μετά την ανακάλυψη του φουλερενίου το 1985 από τους Kroto et al., το 1991 αναφέρονται οι νανοσωλήνες άνθρακα από την Iijima, και το 2004 παρουσιάζεται το γραφένιο, ένα μόνο στρώμα ατόμων άνθρακα διατεταγμένο σε εξαγωνικό πλέγμα, το οποίο ανακαλύφθηκε το 2004 από τους Novoselov, Geim et al.

Τα ανθρακούχα υλικά έχουν σημαντικά πλεονεκτήματα ως προς τη χρήση τους για αντιηλεκτρόδια σε DSSCs και την αντικατάσταση συμβατικών και δαπανηρών υλικών (π.χ. πλατίνα Pt), όπως χαμηλό κόστος, μεγάλη ενεργό επιφάνεια, υψηλή καταλυτική δραστηριότητα, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή θερμική σταθερότητα, καλή αντίσταση διάβρωσης έναντι του ιωδίου και υψηλή δραστηριότητα για την αναγωγή του τριϊωδιδίου. Αρκετά ανθρακούχα υλικά όπως το γραφένιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα νανοανθρακονήματα, ο ενεργός άνθρακας, ο γραφίτης και ο αιθάλη έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία ως αντίθετα ηλεκτρόδια.

i. Νανοσωματίδια αιθάλης

Το 1996, οι Kay & Grätzel, διερεύνησαν αρχικά ένα μίγμα γραφίτη-αιθάλης ως αντιηλεκτρόδιο επιτυγχάνοντας απόδοση 6.67%. Ο γραφίτης χρησίμευσε στην ενίσχυση της αγωγιμότητας ενώ η

αιθάλη στην αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας. Αναφέρεται επίσης ότι η απόδοση παρέμεινε σταθερή για 100 ημέρες πλήρης ηλιακής ακτινοβολίας, το οποίο ισοδυναμεί με 2 έτη σε συνθήκες μέσης Ευρώπης (Kay & Grätzel, 1996).

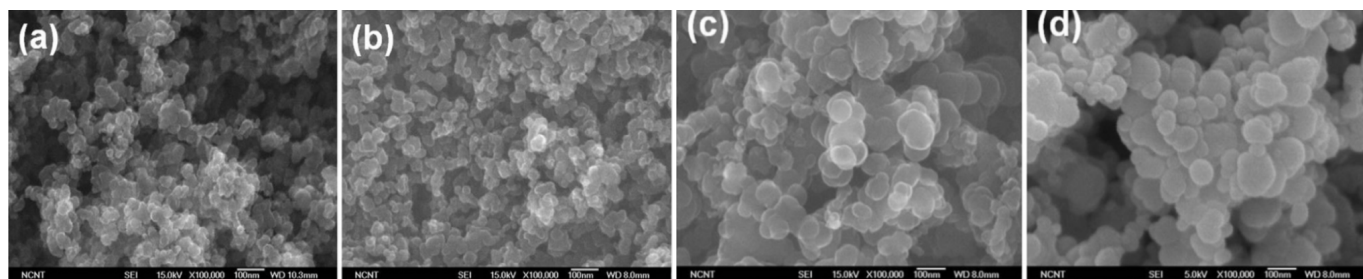
Αν και αυτός ο τύπος αντιηλεκτροδίου απέδωσε μειωμένη απόδοση κατά 30% συγκριτικά με τα αντίστοιχα με τη χρήση πλατίνας, οδήγησε σε μια νέα ερευνητική κατεύθυνση για την ανάπτυξη αντιηλεκτροδίων χαμηλού κόστους.

Η αιθάλη, είναι υλικό που παράγεται κατά την ατελή καύση βαρέων προϊόντων πετρελαίου. Τα νανοσωματίδια αιθάλης είναι σφαιρικές δομές άνθρακα με άμορφη οιονεί-γραφιτική μοριακή δομή. Η αιθάλη έχει υψηλή ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα και ηλεκτρική αγωγιμότητα και πληροί τις προδιαγραφές για τη χρήση ως αντιηλεκτρόδιο (Kay & Grätzel, 1996).

Έπειτα από έρευνα των Murakami et al., διευκρινίζεται ότι το πάχος της αιθάλης θα πρέπει να είναι περίπου 10μm, όπου βρέθηκε ότι σε μεγαλύτερα πάχη, η απόδοση μειώνεται στο ένα τρίτο της συμβατικής με Pt, λόγω της αύξησης της αντίστασης μεταφοράς φορτίου R_{CT} . Σε κυψελίδα με αντιηλεκτρόδιο αιθάλης πάχους 14.47μm, σημειώθηκε απόδοση 9.1% (Murakami et al., 2006).

Στη συνέχεια, οι Kim & Rhee, μελέτησαν την επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων και του πάχους του πορώδους στρώματος αιθάλης στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των DSSCs. Έπειτα από ελεγχόμενη επίστρωση πάχους της αιθάλης με μέθοδο ψεκασμού και μεγέθη σωματιδίων μεταξύ 20 και 90 nm, αναφέρεται ότι το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων βελτιώνει την καταλυτική δραστηριότητα λόγω της αύξησης της ενεργού επιφάνειας και της αγωγιμότητας του στρώματος αιθάλης, και το όσο το πάχος προσέγγιζε τα 10μm, βελτιωνόταν και η καταλυτική δραστηριότητα. Η κυψελίδα με αντιηλεκτρόδιο αιθάλης σωματιδίων 20 nm και πάχους 9 μm, απέδωσε 7.2% παρόμοια τιμή με τη χρήση Pt με απόδοση 7,6% (J. Kim & Rhee, 2012).

Από τα προηγούμενα, συμπεραίνεται ότι το πάχος και το μέγεθος σωματιδίων, καθώς και η προετοιμασία εναπόθεσης αλλά και η σύνθεση του ηλεκτρολύτη, επηρεάζουν τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες της αιθάλης και την φωτοβολταϊκή απόδοση των αντίστοιχων DSSCs. Τα νανοσωματίδια αιθάλης έχουν πολύ χαμηλό κόστος και παρουσιάζουν ικανοποιητική καταλυτική ικανότητα. Ωστόσο, επισημαίνεται ότι η αυξημένη έκθεση προκαλεί σοβαρά προβλήματα υγείας καθώς θεωρούνται καρκινογόνα.



Εικόνα 3.38. Εικόνες SEM νανοσωματιδίων αιθάλης (a) 20, (b) 30, (c) 70, και (d) 90 nm. (J. Kim & Rhee, 2012).

ii. Νανοανθρακονήματα

Μια επίσης ενδιαφέρουσα νανοδομή άνθρακα, τα νανοανθρακονήματα ή νανοϊνες άνθρακα (CNFs=carbon nanofibers) έχουν χρησιμοποιηθεί σε DSSCs. Τα CNFs είναι μονοδιάστατες ινώδεις δομές, με διάμετρο μεταξύ λίγων νανόμετρων ως μερικών μικρόμετρων και μήκος μερικά εκατοστά. Οι νανοϊνες άνθρακα είναι κυλινδρικές νανοδομές, οι οποίες αποτελούνται από πολλαπλά στρώματα γραφενίου στοιβαγμένα ως κώνους, κύπελλα ή πλάκες.

Οι νανοδομές άνθρακα αποτελούμενες από φύλο/φύλλα γραφενίου τυλιγμένα σε τέλειους κυλίνδρους αποτελούν τους νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs). Η διάμετρος των νανοϊνών άνθρακα είναι συγκριτικά μεγαλύτερη από αυτή των CNTs, και τα τοιχώματα των νανοϊνών άνθρακα είναι παχύτερα από αυτά των CNTs.

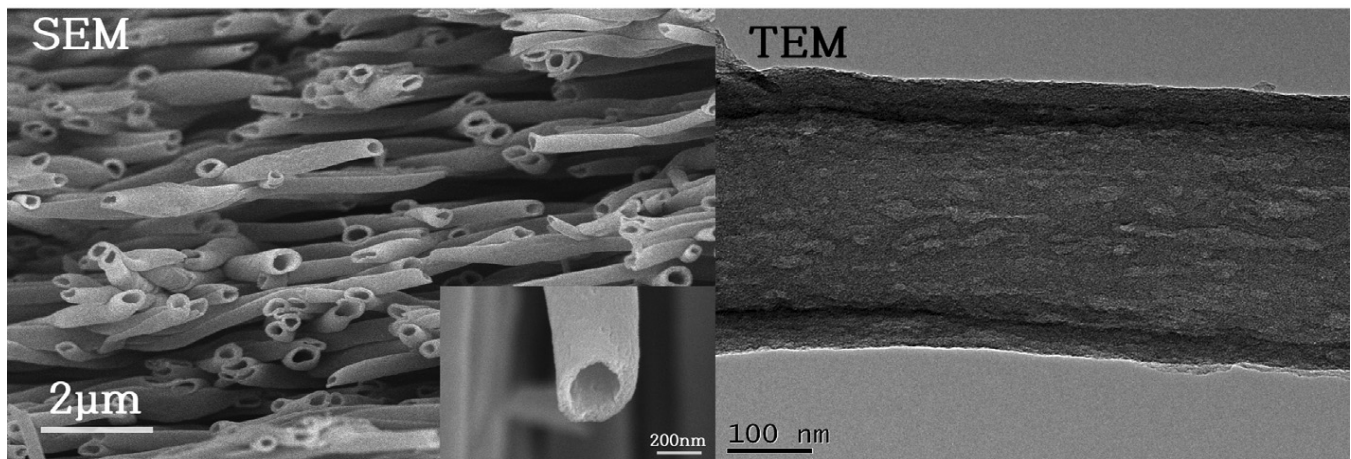
Οι νανοϊνες άνθρακα γενικά παράγονται με χημική εναπόθεση ατμών ή πυρόλυση με τη μέθοδο της ηλεκτρόκλωσης (electrospun) οργανικών προδρόμων όπως το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN=polyacrylonitrile). Οι ίνες άνθρακα είναι ένα από τα ισχυρότερα, ελαφρύτερα και πιο εύκαμπτα υλικά.

Οι Lee et al., συνέθεσαν ενεργοποιημένα νανοανθρακονήματα με τη χρήση ομόκεντρης ηλεκτρόκλωσης, με δομή κενού πυρήνα και μεσοπορώδους κελύφους (Meso-HACNF) (Εικόνα 3.38). Οι διάμετροι πυρήνα και κελύφους ήταν περίπου 200-360 nm με συνολική έκταση επιφάνειας $1191 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Το ηλιακό κύτταρο με αντιηλεκτρόδιο HACNF πέτυχε απόδοση 7.21%, συγκρίσιμη με το αντίστοιχο με βάση τη πλατίνα (7.69%), το οποίο αποδίδεται στην υψηλή καταλυτική δραστηριότητα, στη μεγάλη ενεργό επιφάνεια και την μονοδιάστατη αγωγιμότητα του HACNF (S. Park, Kim & Lee, 2013).

Οι Guo et al., παρασκεύασαν υμένιο CNFs το οποίο περιείχε 1% κατά βάρος πλατίνα. Το συγκεκριμένο αντιηλεκτρόδιο επέδειξε παρόμοια ηλεκτροκαταλυτικά χαρακτηριστικά με την

καθαρή πλατίνα στον ηλεκτρολύτη $Co^{3+/2+}$, πετυχαίνοντας απόδοση 8.97%, συγκρίσιμο με το 9.41% της καθαρής πλατίνας (Guo et al., 2015).

Τα νανοανθρακονήματα μειονεκτούν στο ότι έχουν μεγαλύτερες διαστάσεις συγκριτικά με τους νανοσωλήνες άνθρακα και τα νανοσωματίδια άνθρακα. Αυτό συνεπάγεται μεγαλύτερο πάχος ανάπτυξης αντιηλεκτροδίου, το οποίο όμως συμβάλλει στην αύξηση της αντίστασης περιορίζοντας την απόδοση των συσκευών.



Εικόνα 3.39. Εικόνες SEM και TEM νανοϊνών ενεργοποιημένου άνθρακα με δομή κοίλου πυρήνα και μεσοπορώδους κελύφους (Meso-HACNF) οι οποίοι παρασκευάστηκαν με ομόκεντρη ηλεκτρόκλωση (concentric electrospinning) (S. Park, Kim & Lee, 2013).

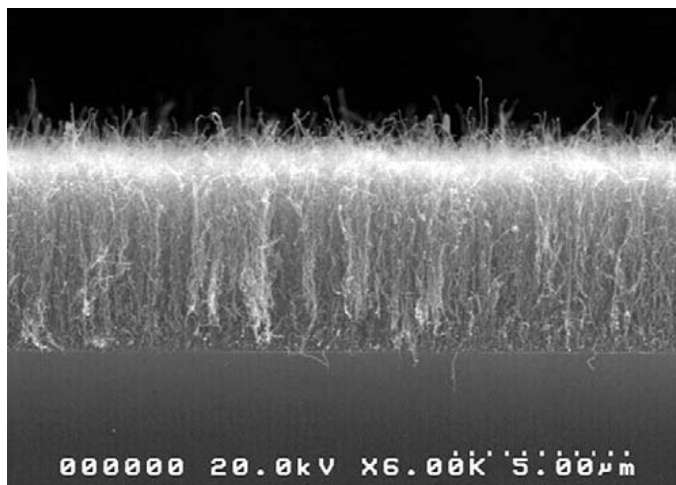
iii. Νανοσωλήνες άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) είναι μια μορφή άνθρακα με μια κυλινδρική νανοδομή, οι οποίοι σχηματίζονται από την περιτύλιξη φύλλων άνθρακα ατομικού πάχους, δηλαδή από φύλλα γραφενίου. Οι νανοσωλήνες μπορούν να περιέχουν ένα ή περισσότερα ομόκεντρα κελύφη από φύλλα γραφενίου. Ονομάζονται μονοστρωματικοί (SWCNT) ή πολυστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNT), και μπορεί να έχουν ανοιχτά ή κλειστά άκρα. Τυπικές διάμετροι των SWCNTs και MWCNTs είναι 0,8-2 nm και 5-20 nm, αντίστοιχα. Το μήκος των νανοσωλήνων μπορεί να κυμαίνεται από περίπου 100 nm έως μερικά εκατοστά. Και διαθέτουν εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα και μηχανική αντοχή.

Το 2003, σε μελέτη των Suzuki et al., αναφέρεται η χρήση SWCNT ως αντιηλεκτρόδιο σε DSSC με απόδοση 4.5%. Αργότερα οι Lee et al., χρησιμοποίησαν MWCNTs, όπου αναφέρεται βελτιωμένη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ αντιηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη, δηλαδή χαμηλότερη αντίσταση μεταφοράς φορτίων και βελτιωμένο FF , σημειώνοντας απόδοση 7.7%.

Οι Nam et al., παρασκεύασαν MWCNTs με καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών (CVD) και με την τεχνική των διάτρητων μητρώων (screen-printing), όπου οι κυψελίδες απέδωσαν 10.04%, και 8.03% αντίστοιχα, ενώ παρόμοια κυψελίδα με πλατίνα απέδωσε 8.80% υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Θεωρήθηκε ότι η μεγάλη ενεργός επιφάνεια και η υψηλή αγωγιμότητα των CNTs συνέβαλαν στην υψηλή απόδοση του DSSC (Nam et al., 2010).

Αν και οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν εξαιρετική αγωγιμότητα και καταλυτική ιδιότητα, το τρέχον κόστος παρασκευής τους συγκριτικά με άλλες νανοδομές άνθρακα είναι αρκετά υψηλό.



Εικόνα 3.40. Εικόνα SEM σε εγκάρσια τομή της ανάπτυξης CNTs με CVD σε γυαλί (Nam et al., 2010).

iv. Γραφένιο

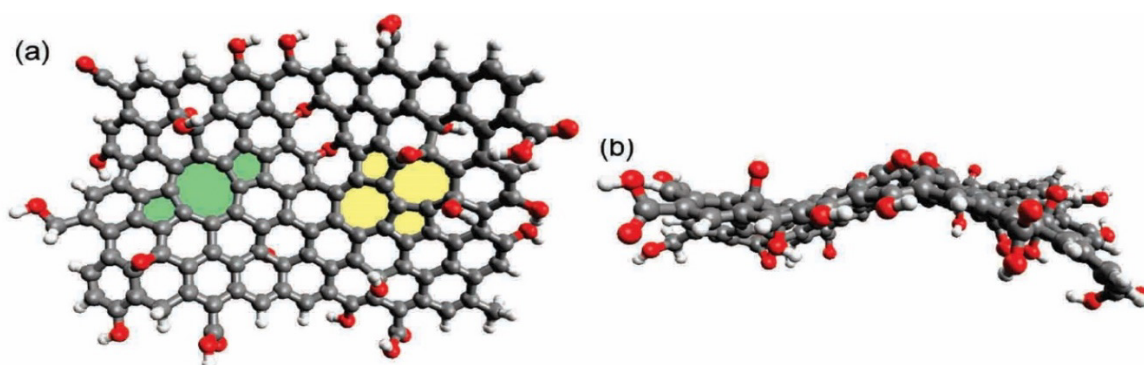
Το γραφένιο σχηματίζεται από μια επίπεδη μονοστοιβάδα ατόμων άνθρακα που είναι πυκνά στοιβαγμένα μεταξύ τους σε ένα εξαγωνικό πλέγμα. Το γραφένιο είναι το βασικό δομικό στοιχείο άλλων αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα, όπως ο γραφίτης, το κάρβουνο, οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα φουλερένια. Το γραφένιο είναι γνωστό για τις εξαιρετικές ηλεκτρικές, θερμικές, οπτικές και μηχανικές του ιδιότητες. Επιπλέον, ως το λεπτότερο υλικό, διαθέτει πολλές ασυνήθιστες ιδιότητες, όπως η υψηλή κινητικότητα φορτίων ($\sim 10\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$), μεγάλη ειδική επιφάνεια ($2630\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα ($\sim 3000\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$), το υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας Young ($\sim 1\text{ TPa}$), και υψηλή οπτική διαφάνεια (97.7%). Επιπρόσθετα, έχει αποδειχθεί ότι η καταλυτική του δραστηριότητα ενισχύεται με την εισαγωγή στοιχείων οξυγόνου, ενώ παρόμοια επίδραση έχουν και οι δομικές ατέλειες (Z. Lu et al., 2015).

Το 2008, οι Xu et al. μελέτησαν αρχικά το γραφένιο ως αντιηλεκτρόδιο σε DSSCs. Αν και η μεμβράνη CRGO (χημικώς αναγμένο οξείδιο του γραφενίου) εμφάνισε καλύτερη απόδοση στο DSSC (PCE = 2,2%) από ότι το σκέτο FTO (PCE = 0,05%), ήταν προφανές ότι έπρεπε να γίνουν

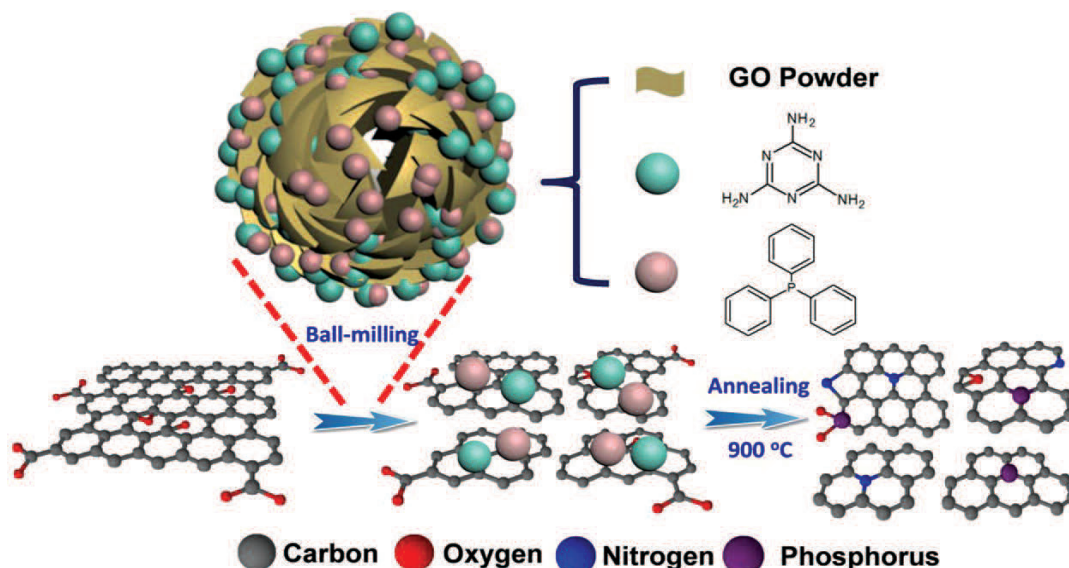
βελτιώσεις ώστε να προσεγγίσει την απόδοση του συμβατικού ηλεκτροδίου Pt (PCE = 4,0%). Σε μελέτη των Roy-Mayhew et al., παρασκευάστηκε ένα πορώδες δίκτυο από υμένιο TRGO (θερμικώς αναγμένο οξείδιο του γραφενίου) με περιδίνηση (spin-coating) σύνθετου πολυμερούς-TRGO και θέρμανση του συνδετικού πολυμερούς. Τα ενεργοποιημένα (functionalized) φύλλα γραφενίου με θέσεις που περιέχουν οξυγόνο, αναδείχθηκαν συγκρίσιμα με τα αντίστοιχα DSSCs με Pt (TRGO: $R_{CT} = 9.4 \Omega \cdot cm^2$, PCE = 5,0% | Pt: $R_{CT} = 1.3 \Omega \cdot cm^2$, PCE = 5,5%). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι ενεργοποιημένες ομάδες και οι ατέλειες μπορούν να συντονιστούν αυξάνοντας τα άτομα του οξυγόνου, πράγμα που οδηγεί στη βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας των ηλεκτροδίων (Roy-Mayhew et al., 2010).

Με στόχο την αύξηση της ενεργού επιφάνειας και του πορώδους, οι Zheng et al., χρησιμοποίησαν CRGO σε πολυ(αιθυλενογλυκόλη) [PEG], αναπτύσσοντας υμένια με πόρους της τάξεως του ~1 nm και DSSCs με παρόμοια απόδοση (PCE = 7,19%) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα DSSC με τη χρήση Pt (PCE = 7.76%) (Zheng et al., 2012).

Προκειμένου να αυξηθεί η εγγενής δραστηριότητα των ηλεκτροδίων, οι Yu et al., παρασκεύασαν γραφένιο διπλής νόθευσης (dual-doped) με άτομα αζώτου και φωσφόρου N-P (NPG), μέσω μίας διαδικασίας “ball-milling”, ακολουθούμενη από θερμική ανόπτηση με τη χρήση μελαμίνης [melamine = $C_3H_6N_6$] και τριφαινυλοφωσφίνης [triphenylphosphine = $(C_6H_5)_3P$] για τη νόθευση αζώτου [N] και φωσφόρου [P] αντίστοιχα. Ως αποτέλεσμα αναδεικνύεται η εξαιρετική ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα οξειδοαναγωγής του I_3^- . Η διπλή νόθευση N-P, φανερώνει σημαντική συνεργιστική δράση και ενίσχυση της φωτοβολταϊκής απόδοσης των DSSCs σημειώνοντας αξιοσημείωτη απόδοση PCE 8,57%, ανώτερη από εκείνη του Pt (7,58%) και πολύ υψηλότερη από τις περιπτώσεις μονής νόθευσης N ή P του γραφενίου (Yu et al., 2016).



Εικόνα 3.41. (α) Σχηματική περιγραφή των λειτουργικών ομάδων και ατελειών του πλέγματος ενός ενεργοποιημένου φύλλου γραφενίου. Τα άτομα άνθρακα είναι γκρίζα, τα άτομα οξυγόνου είναι κόκκινα και τα άτομα υδρογόνου είναι λευκά. (β) Πλευρική όψη που τονίζει την τοπογραφία του φύλλου γραφενίου (Zheng et al., 2012).



Εικόνα 3.42. Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης του NPG (Yu et al., 2016).

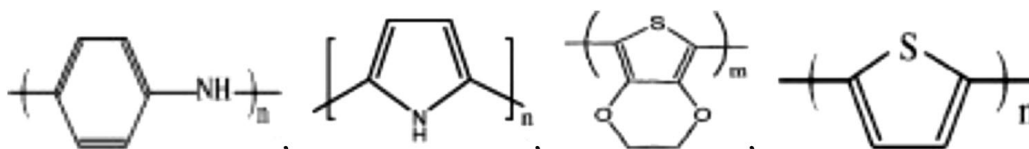
Η ερευνητική ομάδα Kakiage et al., χρησιμοποίησαν το οξειδοαναγωγικό ζεύγος I_3^-/I^- ως ηλεκτρολύτη, την η συν-ευαισθητοποίηση με alkoxy-silyl anchor ADEKA-1 και carboxy-anchor organic dye LEG4 και αντιηλεκτρόδιο Pt, πετυχαίνοντας PCE=11.2%. Για την ενίσχυση της φωτοβολταϊκής τάσης, δοκίμασαν τον ηλεκτρολύτη $[Co(phen)_3]^{3+/2+}$, ο οποίος είχε ως αποτέλεσμα υψηλή V_{OC} πάνω από 1 V και PCE = 13.8%. Ωστόσο, παρατηρήθηκε μείωση της πυκνότητας ρεύματος J_{SC} συγκριτικά με τον ηλεκτρολύτη I_3^-/I^- . Με σκοπό την ανάκτηση του J_{SC} , χρησιμοποιήθηκε ένα σύνθετο αντιηλεκτρόδιο $Au + GNP$, το οποίο πέτυχε υψηλό IPCE έως 91%, V_{OC} μεγαλύτερο από 1 V και την υψηλότερη απόδοση μετατροπής PCE = 14.3% (Kakiage et al., 2015).

Πίνακας 3.3. Αντιπροσωπευτικές μελέτες DSSCs με βάση ανθρακούχα αντιηλεκτρόδια.

Αντι-ηλεκτρόδιο	Αγώγιμο υπόστρωμα	Ηλεκτρολύτης	Χρωστική	Απόδοση η (%)	Απόδοση (Pt) η (%)	Βιβλιογραφική Αναφορά
Au/GNP	FTO	$Co^{3+/2+}$	LEG4 + ADEKA-1	14.30	13.80	(Kakiage et al., 2015)
Αιθάλη	FTO	I_3^-/I^-	N719	8.35	8.29	(C. Wu, Chang, et al., 2016)
3D-SWCNTs	FTO	I_3^-/I^-	N719	8.31	7.56	(Ma et al., 2014)
Graphene oxide (red)	FTO	I_3^-/I^-	N719	7.19	7.76	(Zheng et al., 2012)
NPG (N-P doped G)	FTO	I_3^-/I^-	N719	8.57	7.58	(Yu et al., 2016)
Graphene	FTO	$Co^{3+/2+}$	SM315	13.00	-	(Mathew et al., 2014)

3.5.4. Αγωγή πολυμερή

Τα αγώγιμα πολυμερή είναι συνήθως οργανικά πολυμερή που έχουν συμπεριφορά είτε αγώγιμου είτε ημιαγώγιμου υλικού. Τα περισσότερα αγώγιμα πολυμερή είναι παράγωγα πολυακετυλενίου [PA], πολυανιλίνης [PANI], πολυπυρρόλης [PPy] ή πολυθειοφαινίων [PTh]. Το χαρακτηριστικό της μοριακής δομής αυτών των πολυμερών είναι οι συζευγμένοι διπλοί δεσμοί οι οποίοι προσδίδουν την αγωγιμότητα (Εικόνα 3.42) (Saranya, Rameez & Subramania, 2015).



Εικόνα 3.43. Οι μοριακές δομές τυπικών αγώγιμων πολυμερών από αριστερά προς τα δεξιά: πολυανιλίνη [PANI], πολυπυρρόλη [PPy], πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο) [PEDOT] και πολυθειοφαίνιο [PTh] (Saranya, Rameez & Subramania, 2015).

Τα αγώγιμα πολυμερή αποτελούν δυνητικά υποψήφια υλικά για χρήση ως αντιηλεκτρόδια σε DSSCs λόγω της εύκολης σύνθεσης τους, της πορώδους δομής, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, του χαμηλού κόστους, της αφθονίας και των ευνοϊκών καταλυτικών ιδιοτήτων.

i. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) [PEDOT]

Στη δεκαετία του 1980, ένα νέο παράγωγο πολυθειοφαινίου, το πόλυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο) [PEDOT], αναπτύχθηκε για πρώτη φορά στο εργαστήριο Bayer Lab. Λόγω της υψηλής αγωγιμότητάς του, της εξαιρετικής διαφάνειας στο ορατό φως και της αξιοσημείωτης σταθερότητας, το PEDOT είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Παρότι το PEDOT είναι αδιάλυτο πολυμερές, το ζήτημα της διαλυτότητάς του επιλύθηκε με τη νόθευση πολυ(σουλφονικού στυρολίου) (PSS). Το υδατοδιαλυτό και εύκολα επεξεργάσιμο PEDOT:PSS ηγείται της βιομηχανίας στα διαφανή αγώγιμα πολυμερή. Πρόσφατα, αναφέρεται ότι η αγωγιμότητα του PEDOT:PSS έφτασε πάνω από $4600 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Worfolk et al., 2015).

Οι Pringle et al., εναπόθεσαν υμένιο PEDOT σε εύκαμπτο υπόστρωμα ITO / PEN χρησιμοποιώντας την τεχνική ηλεκτροαπόθεσης (electrodeposition), όπου αναφέρεται ότι ένας χρόνος απόθεσης πέντε δευτερολέπτων ήταν αρκετός ώστε να επιτευχθεί ένα εξαιρετικά αποτελεσματικό και διαφανές υμένιο PEDOT. Τα συγκεκριμένα DSSCs πέτυχαν απόδοση PCE = 8.0% (Pringle, Armel & MacFarlane, 2010).

Σε μελέτη των Tsao et al., όπου χρησιμοποιήθηκε το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $Co^{3+/2+}$, η χρωστική Y123 και αντιηλεκτρόδιο PEDOT, αναφέρεται απόδοση PCE = 10.30%, στην οποία συνδράμει σημαντικά η χαμηλή αντίσταση μεταφοράς φορτίων του PEDOT (Tsao et al., 2011).

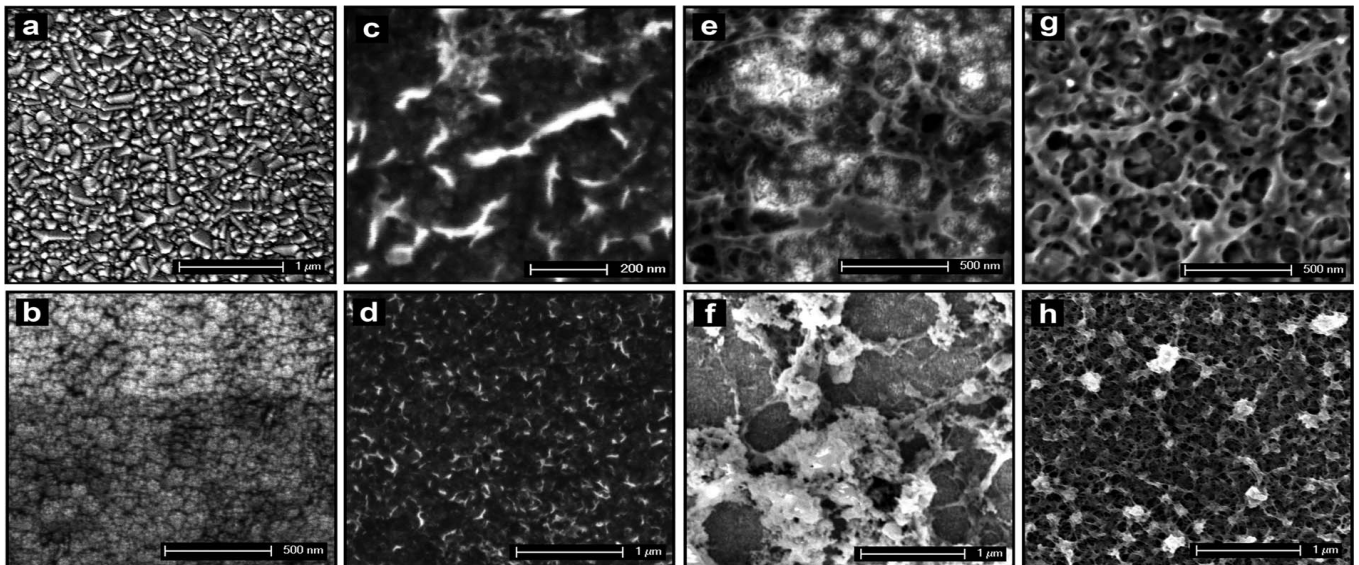
Επιπλέον, με τη χρήση του οργανικού οξειδοαναγωγικού ζεύγους δισουλφιδίου / θειολικού T_2/T^- , η χρήση του PEDOT οδηγεί επίσης σε σημαντική ενίσχυση των φωτοβολταϊκών ιδιοτήτων. Σε έρευνα των Burschka et al., αναφέρεται απόδοση PCE = 7.9% υψηλότερη από αυτή αντίστοιχου DSSC με Pt (Burschka et al., 2012).

ii. Poly(3,4-propylenedioxythiophene) [PProDOT]

Το πολυ(3,4-προπυλενοδιοξυθειοφαίνιο) [PProDOT] εμφανίζει σημαντικές ιδιότητες όπως υψηλή ενεργό επιφάνεια και ικανότητα αποφυγής σχηματισμού τυχόν στρώσεων παθητικοποίησης στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη. Οι αποδόσεις PCE των DSSCs με τη χρήση του PProDOT είναι αρκετά υψηλές συγκριτικά με άλλους τύπους αντιηλεκτροδίων. Για παράδειγμα, σε κύτταρο που χρησιμοποιήθηκε PProDOT, σημειώθηκε βελτίωση της απόδοσης κατά 20% (PCE = 9.9%) και πολύ χαμηλότερη αντίσταση ($R_{CT} = 2.5 \Omega \cdot cm^2$) συγκριτικά με αυτό που περιείχε πλατίνα (8.24%, $50 \Omega \cdot cm^2$). Οι υψηλότερες αποδόσεις PCE φωτο-ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυτάρρων, βασισμένων σε PProDOT με τα οξειδοαναγωγικά ζευγάρια I^-/I_3^- και $Co^{3+/2+}$, είναι 9.25% και 10.08 % αντίστοιχα. Επιπλέον, το υμένιο PProDOT μπορεί να παραχθεί και σε εύκαμπτα υποστρώματα, με σκοπό την παραγωγή εύκαμπτων DSSCs (J. Yum et al., 2012).

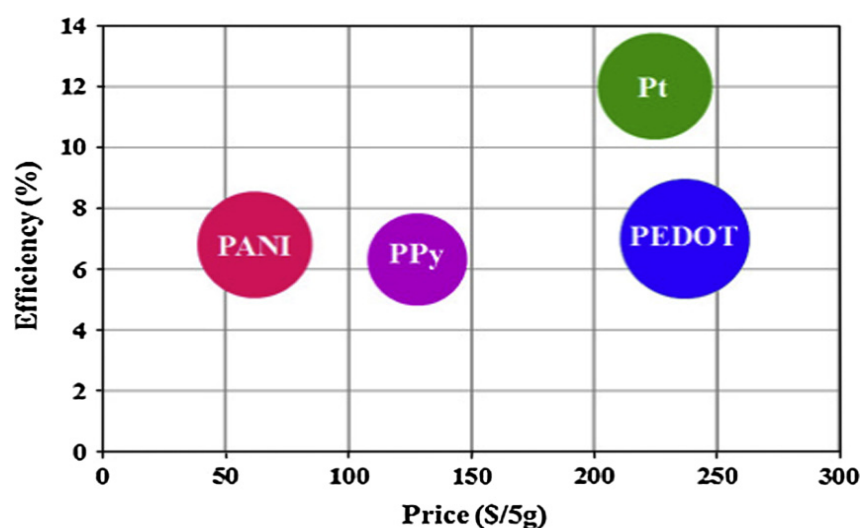
iii. Polythiophene [PTh]

Το απλό πολυθειοφαίνιο [PTh] μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως αντιηλεκτρόδιο σε DSSCs, προσδίδοντας όμως χαμηλές αποδόσεις. Ωστόσο, σε σχετική έρευνα με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης, αναφέρεται ότι σε νόθευση του PTh με γραφένιο παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση των J_{SC} και FF συγκριτικά με το ατόφιο PTh, καθώς τα φύλλα γραφενίου ενίσχυσαν σημαντικά τη μεταφορά ηλεκτρονίων εντός του PTh μειώνοντας την αντίσταση. Το DSSC με το σύνθετο ηλεκτρόδιο πέτυχε απόδοση PCE = 4.8% και η συσκευή με Pt πέτυχε PCE = 5.1% υπό τις ίδιες συνθήκες (Bora et al., 2015).



Εικόνα 3.44. Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) από διαφορετικά αντιηλεκτρόδια: (a) Pt σε FTO/Γυαλί, (b) ITO/PEN, (c)-(d) CoS σε ITO/PEN (e)-(f) PEDOT σε ITO/PET, (g)-(h) PEDOT σε FTO/Γυαλί (Burschka et al., 2012).

Άλλα αγώγιμα πολυμερή που χρησιμοποιούνται συχνά ως αντιηλεκτρόδια σε DSSCs, είναι η **πολυανιλίνη** [*PANI*] και η **πολυπυρρόλη** [*PPy*] με τις υψηλότερες αποδόσεις PCE που έχουν αναφερθεί να είναι 8.80% και 7.73% αντίστοιχα (Chiang, Chen & Wu, 2013; S. Jeon et al., 2011). Σημαντικότερα χαρακτηριστικά της πολυανιλίνης [*PANI*] είναι ότι έχει τρεις ξεχωριστές καταστάσεις οξείδωσης με διαφορετικούς χρωματισμούς, είναι ευκολοσύνθετη, έχει υψηλή αγωγιμότητα, θερμική και χημική σταθερότητα και χαμηλό κόστος. Τα υμένια πολυπυρρόλης [*PPy*] έχουν κίτρινο χρώμα, αλλά σκουραίνουν στον αέρα λόγω οξείδωσης. Τα νοθευμένα υμένια έχουν σκούρο χρώμα (μπλε ή μαύρο), και έχουν θερμική σταθερότητα μέχρι τους 150 °C.



Εικόνα 3.45. Σύγκριση απόδοσης-κόστους αγώγιμων πολυμερών και πλατίνας (Saranya, Rameez & Subramania, 2015).

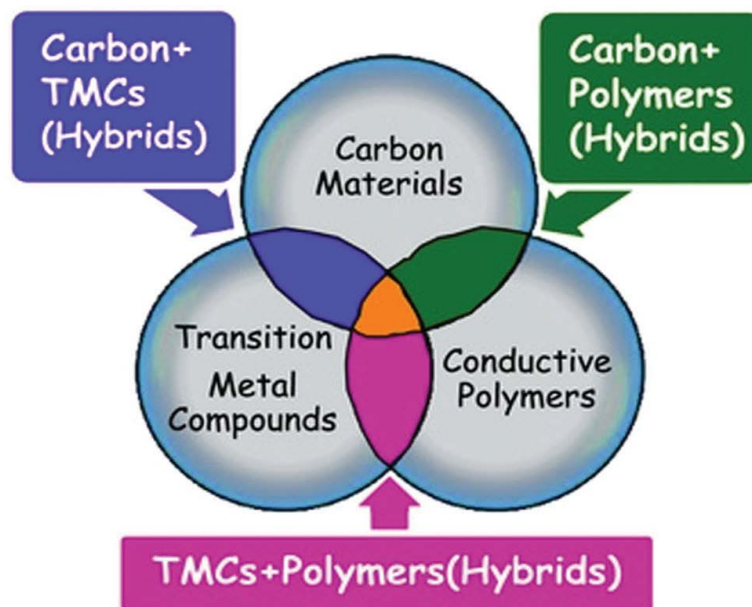
Πίνακας 3.4. Αντιπροσωπευτικές μελέτες DSSCs με βάση πολυμερικά αντιηλεκτρόδια.

Αντι- ηλεκτρόδιο	Αγώγιμο υπόστρωμα	Ηλεκτρολύτης	Χρωστική	V_{OC} (mV)	Απόδοση η (%)	Βιβλιογραφική Αναφορά
PEDOT	FTO	$Co^{3+/2+}$	Y123	910	10.30	(Ahmad et al., 2012)
PEDOT nanofibers	FTO	I_3^-/I^-	N719	724	9.20	(T. Lee et al., 2012)
PEDOT (flexible)	FTO	I_3^-/I^-	N719	787	8.00	(Pringle et al., 2010)
PEDOT	FTO	T_2^-/T^-	Z907	687	7.90	(Tsao et al., 2011)
PProDOT	FTO	$Co^{3+/2+}$	Y123	998	10.08	(J. Yum et al., 2012)
PProDOT	FTO	I_3^-/I^-	N3	715	7.08	(Burschka et al., 2012)
PANI nanowires	FTO	$Co^{3+/2+}$	FNE29	780	8.24	(H. Wang et al., 2013)
PANI-SO ₄ -F (HFIP)*	FTO	I_3^-/I^-	CYC-B11	729	8.80	(Chiang, Chen & Wu, 2013)
Spherical PPy	FTO	I_3^-/I^-	N719	778	7.73	(S. Jeon et al., 2011)
Microporous PPy	FTO	I_3^-/I^-	N719	740	7.66	(J. Wu, Li, et al., 2008)

* dissolving H₂SO₄ doped PANI with hexafluoro-isopropanol (HFIP)

3.5.5. Υβριδικά αντίθετα ηλεκτρόδια

Προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση και η προσαρμοστικότητα των αντιηλεκτροδίων, έχουν γίνει αρκετές μελέτες στην ανάπτυξη υβριδικών ή σύνθετων αντιηλεκτροδίων, δηλαδή υλικά που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα συστατικά μέρη, έχοντας ως σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης αξιοποιώντας τις συνεργιστικές ιδιότητες των συστατικών των υβριδίων.



Εικόνα 3.46. Τρόποι σύστασης υβριδικών αντιηλεκτροδίων (Yun, Hagfeldt & Ma, 2014)

Πίνακας 3.5. Αντιπροσωπευτικές μελέτες DSSCs με υβριδικά αντιηλεκτρόδια.

Αντι-ηλεκτρόδιο	Αγώγιμο υπόστρωμα	Ηλεκτρολύτης	Χρωστική	Απόδοση η (%)	Απόδοση (Pt) η (%)	Βιβλιογραφική Αναφορά
Au/GNP	FTO	$Co^{3+/2+}$	LEG4 + ADEKA-1	14.30	13.80	(Kakiage et al., 2015)
Pt/NiO/Ag mirror	FTO	I_3^-/I^-	N719	11.27	9.64	(Lan et al., 2016)
Pt/CNA	FTO	I_3^-/I^-	N719	9.04	7.39	(H. Chen et al., 2016)
AC/MWCNTs	FTO	I_3^-/I^-	N719	10.05	9.30	(Arbab et al., 2016)
rGO/SWCNT	FTO	I_3^-/I^-	N719	8.37	7.79	(Zheng, Neo & Ouyang, 2013)
rGO/PPy	FTO	I_3^-/I^-	N719	8.14	8.34	(Gong et al., 2013)

Στην προσπάθεια επίτευξης μιας ικανοποιητικής και σταθερής απόδοσης, χαμηλού κόστους παρασκευής DSSCs, έχουν δημοσιευτεί πολλαπλές έρευνες που αφορούν την ηλεκτροκαταλυτική δράση του του αντίθετου ηλεκτροδίου και τη χρήση σωματιδίων άνθρακα ως CE. Το κύριο μειονέκτημά τους είναι η σχετικά χαμηλή αγωγιμότητα και καταλυτική του δράση σε σύγκριση με το ηλεκτρόδιο πλατίνας, καθώς και η μεγάλη δοσολογία που απαιτείται για την επίτευξη της επιθυμητής καταλυτικής δραστηριότητας αλλά και η ανομοιόμορφη προσκόλλησή του στο υπόστρωμα.

Τα αγώγιμα πολυμερή είναι εύκαμπτα, διαφανή, με ευκολία επεξεργασίας και εύκολα ρυθμιζόμενα. Μεταξύ των αγώγιμων πολυμερών, το PEDOT παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση, αλλά και το υψηλότερο κόστος.

Το CE με βάση την πολυπυρρόλη [PPy] είναι φθηνότερο αλλά σημειώνει χαμηλότερη απόδοση από αυτή του PEDOT. Το CE με βάση την πολυανιλίνη [PANI] έχει πιο ελκυστικές προοπτικές χάρη στο χαμηλό κόστος και τη συγκριτικά καλύτερη απόδοση.

Το αντίθετο ηλεκτρόδιο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη σταθερών DSSCs υψηλής απόδοσης. Συνοπτικά, για την παρασκευή μιας ευαισθητοποιημένης ηλιακής κυψελίδας, το ιδανικό αντίθετο ηλεκτρόδιο θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από τις ακόλουθες ιδιότητες:

- Καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (μικρή αντίσταση στη μεταφορά των φορτίων).
- Υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής με σκοπό την ταχεία αναγωγή του ηλεκτρολύτη.
- Καλή χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητα όταν έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη.
- Μεγάλο παράγοντα τραχύτητας (μεγάλη ενεργό επιφάνεια ώστε να υπάρχουν πολλές καταλυτικά ενεργές περιοχές).
- Καλή προσκόλληση στο χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα, εύκαμπτο ή μη.
- Σταθερότητα στο χρόνο.
- Να έχει χαμηλό κόστος παρασκευής και να μην είναι τοξικό.

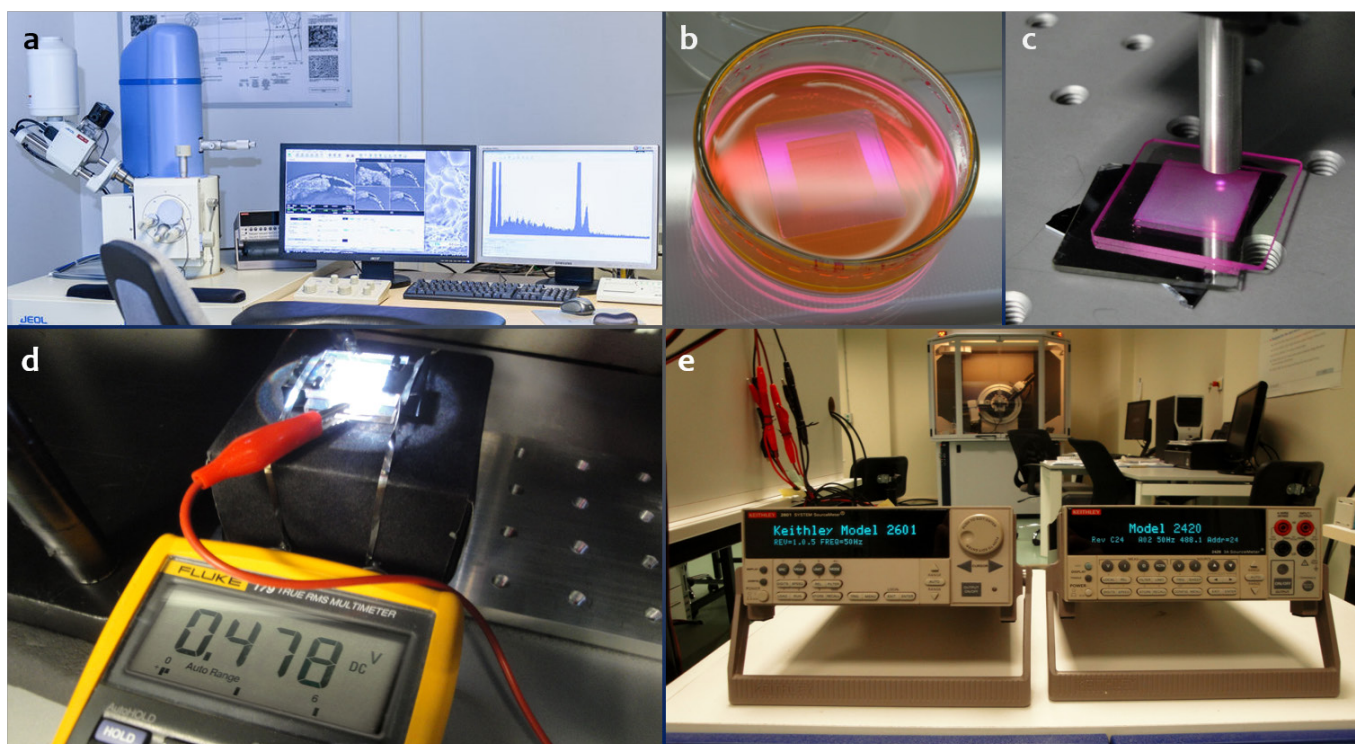
Τεχνικές χαρακτηρισμού

4. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΤΤΑΡΩΝ

4.1. Όργανα και τεχνικές χαρακτηρισμού

Για την αξιολόγηση και τον χαρακτηρισμό των αναπτυχθέντων ηλιακών κυττάρων χρησιμοποιήθηκαν:

- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) για την απεικόνιση του πάχους και της ομοιογένειας του εναποτιθέμενου υμενίου
- Όργανο ανακλαστικότητας οπτικών ινών FR-Basic, με σκοπό την προσέγγιση του φάσματος απορρόφησης του εγγεόμενου ευαισθητοποιητή
- Solar simulator & μονάδα Keithley 2611A source-meter, ώστε να αξιολογηθεί η πλήρης διάταξη των ηλιακών κυττάρων και να χαρακτηριστεί η απόδοση φωτοβολταϊκής μετατροπής



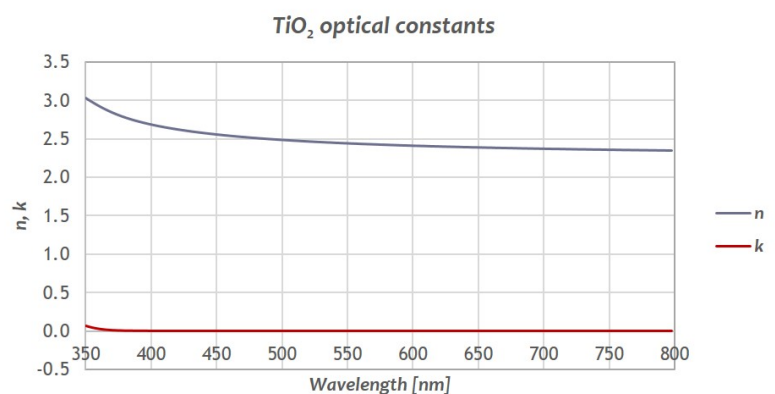
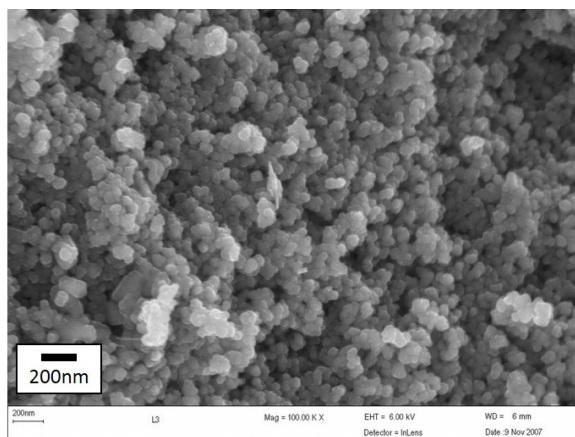
Εικόνα 4.1. Απεικόνιση α) ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), β) διαδικασία ευαισθητοποίησης γ) όργανο ανακλαστικότητας FR-Basic δ) solar simulator και ε) Keithley 2611A & 2420 source-meter του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Πειραματικό μέρος

5. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΤΤΑΡΩΝ

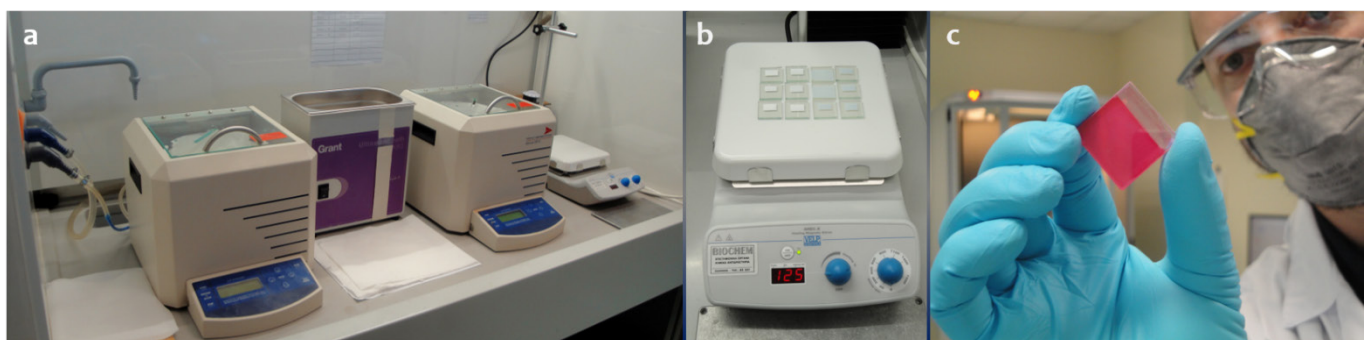
5.1. Ημιαγώγιμο υπόστρωμα

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ως φωτοάνοδος το διοξείδιο του τιτανίου [TiO_2] σε περιεκτικότητα 85% ανατάση & 15% ρουτίλιο με διάμετρο νανοσωματιδίων $>20nm$, (Degussa P25).



Εικόνα 5.1. Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) TiO_2 Degussa P25 (Sikhwivhilu, Ray & Coville, 2009) και οπτικές σταθερές: n (δείκτης διάθλασης) και k (συντελεστής απορρόφησης) του TiO_2 (Siefke et al., 2016).

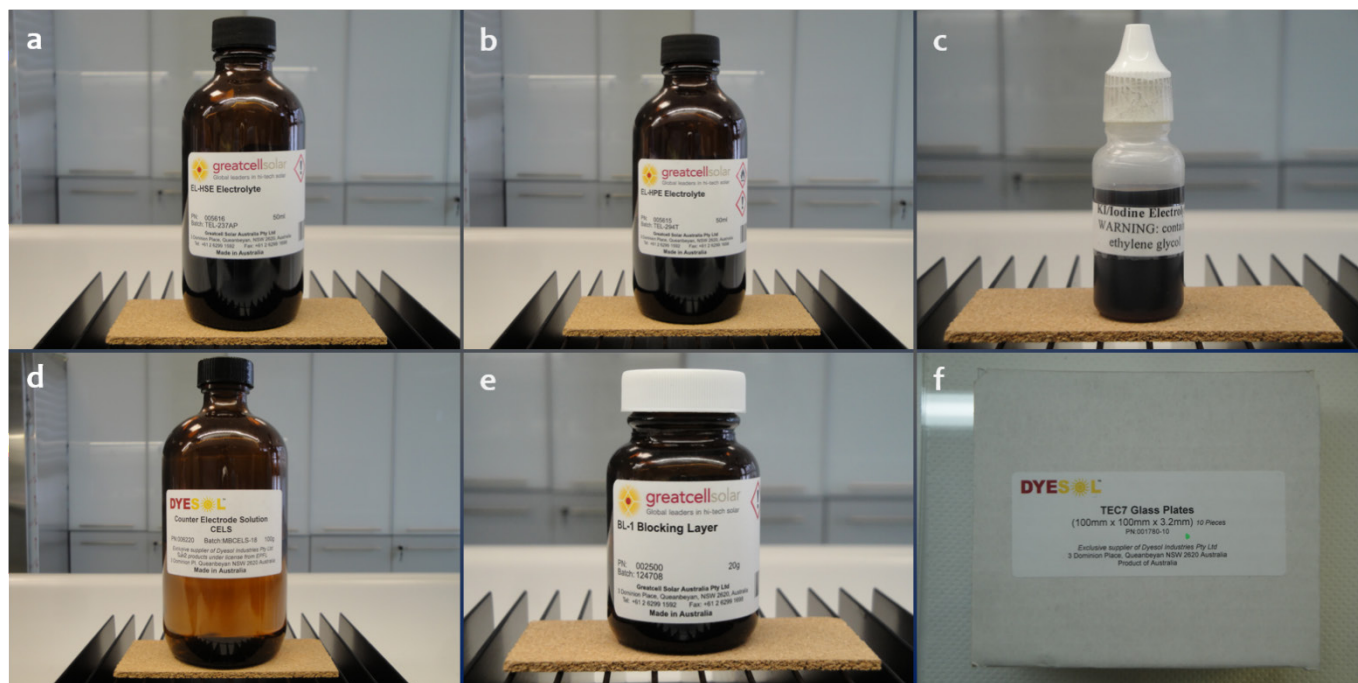
Ως τεχνικές εναπόθεσης των ημιαγώγιμων υμενίων TiO_2 στα αγωγίμα διαφανή υποστρώματα, χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι περιδίνησης (spin-coating) και Dr. Blade.



Εικόνα 5.2. Απεικόνιση μέρος του εξοπλισμού του εργαστηρίου Οπτοηλεκτρονικών & Νανοδομημένων Υλικών του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. α) Μονάδες περιδίνησης (SCS - G3 Spin Coaters) και β) θερμαινόμενη πλάκα (AREC.X – hotplate, VELP Scientifica) για τη δημιουργία του μεσοπορώδους υμενίου TiO_2 αποσκοπώντας σε γ) ευαισθητοποιημένες φωτοανόδους TiO_2 (η εικονιζόμενη είναι εμβαπτισμένη με τη χρωστική Rhodamine 6G).

5.2. Υλικά εργαστηρίου

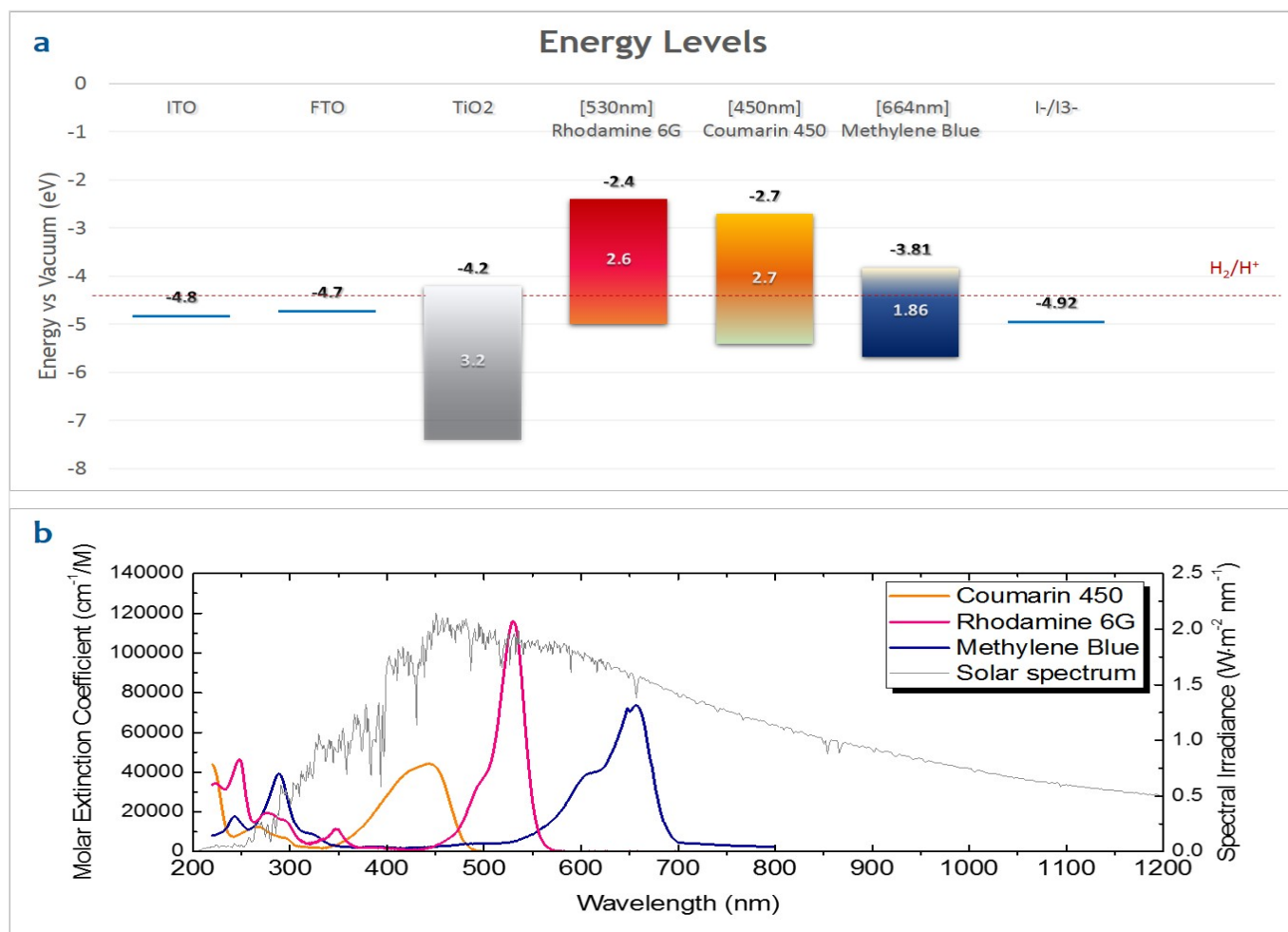
Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών κυττάρων απεικονίζονται στην Εικόνα 5.3.



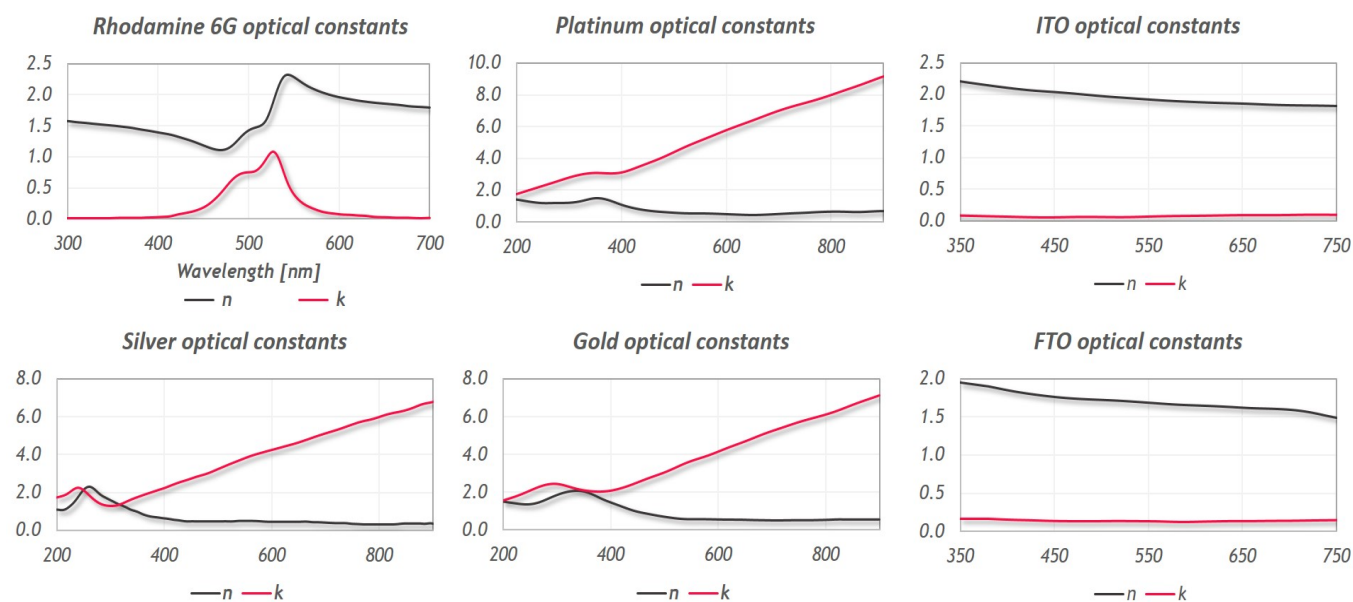
Εικόνα 5.3. a) High stability electrolyte [HSE: 3-methoxypropionitrile, iodine], b) High performance electrolyte [HPE: acetonitrile, 1-butyl3-methylimidazolium iodide, lithium iodide, iodine], c) Ethylene glycol stability electrolyte d) Pt solution for counter electrode [isopropanol, dihydrogen hexachloroplatinic (IV) hydrate] e) Blocking layer solution [terpineol, titanium (IV) isopropoxide] της εταιρίας Greatcell του εργαστηρίου Οπτοηλεκτρονικών & Νανοδομημένων υλικών του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ως ευαισθητοποιητές χρησιμοποιήθηκαν οργανικές και φυσικές χρωστικές. Παρακάτω παρουσιάζονται οι ενεργειακές στάθμες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση και ανάπτυξη των ηλιακών κυττάρων, όπως και μερικών οργανικών χρωστικών του εργαστηρίου οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν επίσης. Επιπλέον παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των χρωστικών σε διάλυμα μεθανόλης με περιεκτικότητα $1 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$ και το φάσμα ηλιακής ακτινοβολίας στην Εικόνα 5.4.

Στην Εικόνα 5.5 παρουσιάζονται οι οπτικές σταθερές (δείκτης διάθλασης n και συντελεστής απορρόφησης k) των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των DSSCs.



Εικόνα 5.4. α) Ενεργειακές στάθμες υλικών σύνθεσης και ανάπτυξης των DSSCs, β) φάσματα απορρόφησης οργανικών χρωστικών (Birge, 1987) και φάσμα ηλιακής ακτινοβολίας (Drummond & Thekaekara, 1973).



Εικόνα 5.5. Οπτικές σταθερές (δείκτης διάθλασης [n] και συντελεστής απορρόφησης [k]) των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των DSSCs.

5.3. Σχεδιασμός & ανάπτυξη ηλιακών κυττάρων

Με σκοπό την ανάπτυξη ηλιακών κυττάρων και τη βέλτιστη φωτοβολταϊκή τους απόδοση, θα πρέπει αρχικά να απομακρύνονται και να αποφεύγονται οι επιφανειακές ακαθαρσίες ή ανεπιθύμητα ιόντα, όπως τα κατιόντα ή οξείδια σιδήρου, καθώς η ύπαρξη των συγκεκριμένων ενισχύουν τον ανασυνδυασμό φορτίων στα DSSCs (Cherpy et al., 1998; Gregg, 2004). Με στόχο την εξάλειψη ύπαρξης οξειδίων του σιδήρου, κατά την παρασκευή του TiO_2 χρησιμοποιήθηκε εξοπλισμός κατασκευασμένος από πλαστικό ή γυαλί αφού πρότινος πλύθηκε με αιθανόλη.

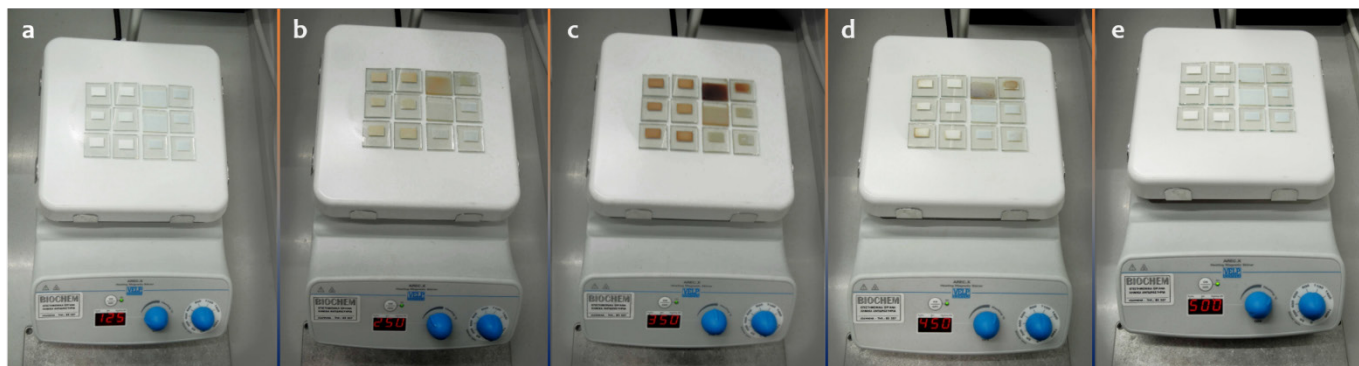
5.3.1. Εναπόθεση ημιαγωγίμου υμενίου TiO_2

Για την προετοιμασία των ηλεκτροδίων των DSSCs, οι ύαλοι με επίστρωση FTO που χρησιμοποιήθηκαν ως συλλέκτες ρεύματος ($7 \Omega/\text{sq}$, πάχος 3.2 mm, TEC7 - Greatcell, Australia) καθαρίστηκαν σε απολυμαντικό διάλυμα με λουτρό υπερήχων για 15 λεπτά και κατόπιν ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και αιθανόλη. Στη συνέχεια, για τη δημιουργία της φωτοανόδου μέσω εναπόθεσης ημιαγωγίμου υμενίου στο διαφανές αγωγίμο οξείδιο, παρασκευάστηκε πάστα TiO_2 , χρησιμοποιώντας τα εμπορικά νανοσωματίδια τιτανίας Degussa P25 (>20nm) σε όξινο διάλυμα νιτρικού οξέος [HNO_3] με pH=3 και σταδιακή ανάδευση σε λουτρό υπερήχων για 40 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα της διαδικασίας δημιουργίας διαλύματος, συμπληρώθηκε 0.1ml μη ιονικού επιφανειοδραστικού υδρόφιλου οξειδίου του πολυαιθυλενίου με την εμπορική ονομασία Triton X-100 [$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$].

Για την επίστρωση των υμενίων χρησιμοποιήθηκε κυρίως η μέθοδος περιδίνησης, όπου οι περιστροφές ανά λεπτό (RPM) επιλέχθηκαν και σε συνάρτηση με την αναλογία σωματιδίων TiO_2 κατά βάρος. Γενικότερα, χρησιμοποιήθηκαν προγράμματα 1000 - 5000 rpm με τη συσκευή G3 Spin Coater της Specialty Coating Systems σε θερμοκρασία δωματίου και διάρκεια περιδίνησης 40sec.

Έπειτα της περιδίνησης, ακολούθησε η εναπόθεση του υμενίου αποκλεισμού (BL-1: Blocking layer: terpineol + titanium (IV) isopropoxide, Greatcell) άνωθεν της πάστας TiO_2 . Αυτή η διαδικασία εναπόθεσης έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη υμενίων φωτοανόδου TiO_2 πάχους 12-15 μm .

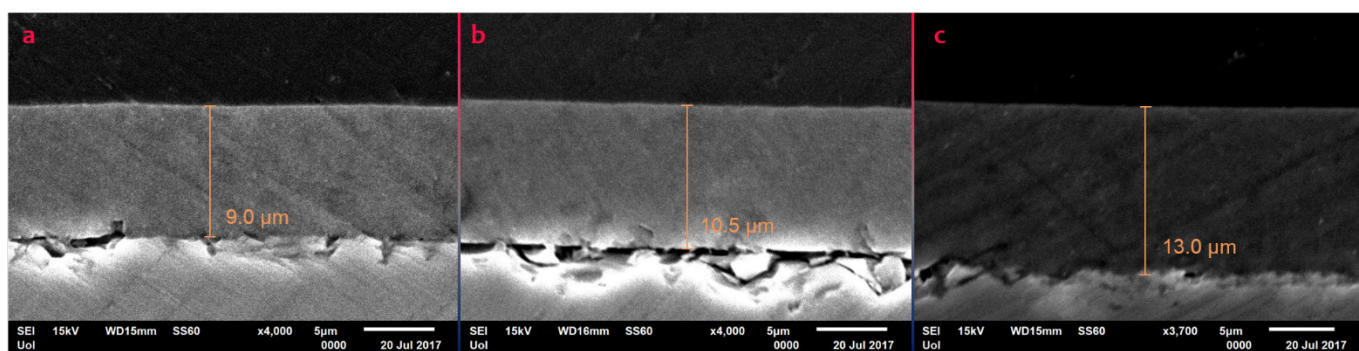
Στη συνέχεια διενεργήθηκε πυροσυσσώματωση του μεσοπορώδους ημιαγωγίμου δικτύου TiO_2 σε θερμαινόμενη πλάκα (AREC.X - hot plate, VELP Scientifica), με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας: 125 °C για 5 λεπτά, 250 °C για 5 λεπτά, 350 °C για 5 λεπτά, 450 °C για 15 λεπτά και 500 °C για 15 λεπτά (Ito, Murakami, et al., 2008).



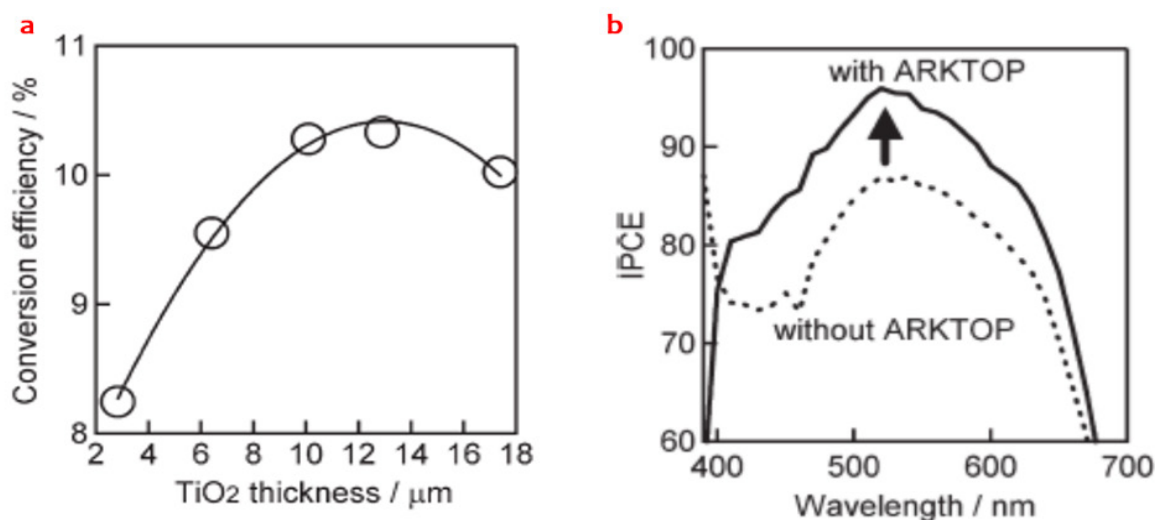
Εικόνα 5.6. Διαδικασία πυροσυσσώματωσης της φωτοανόδου TiO_2 με θερμαινόμενη πλάκα, α) 125 °C, β) 250 °C, γ) 350 °C, δ) 450 °C και ε) 500 °C.

Ακολούθως, έπειτα της πυροσυσσώματωσης και επαναφορά της φωτοανόδου στη θερμοκρασία δωματίου, τα μεσοπορώδη υμένια TiO_2 βυθίζονται στην εκάστοτε χρωστική προς μελέτη. Παράλληλα διεξήχθησαν μετρήσεις με το όργανο ανακλαστικότητας ώστε να προσεγγιστεί το φάσμα απορρόφησης της φωτοανόδου, πριν και 24 ώρες μετά τον εμβαπτισμό.

Το πάχος του νανοκρυσταλλικού υμενίου TiO_2 είναι ένας κρίσιμος παράγοντας για τις φωτοβολταϊκές επιδόσεις των DSSCs, όπου σε μελέτη των Ito et al, αναφέρεται ότι το βέλτιστο πάχος υμενίου TiO_2 είναι 12-14 μm . Επιπλέον ο ρόλος του υμενίου αποκλεισμού ή blocking layer, συνεισφέρει στην διαμόρφωση παγίδευσης φωτονίων, αφού ενισχύει τη σκέδαση του φωτός και αναφέρεται ότι οι αποδόσεις DSSCs ενισχύονται κατά 5% με τη χρήση του (Ito, Murakami, et al., 2008). Συμπληρωματικά, μπορούν να εξαλειφθούν οι απώλειες λόγω της αντανάκλασης του προσπίπτοντος φωτός στα DSSCs (οι οποίες ισοδυναμούν με περίπου 4%), με την προσθήκη μιας αντανάκλαστικής μεμβράνης, η οποία ενεργεί ταυτόχρονα ως φίλτρο υπεριώδους ακτινοβολίας (UV 380 nm).



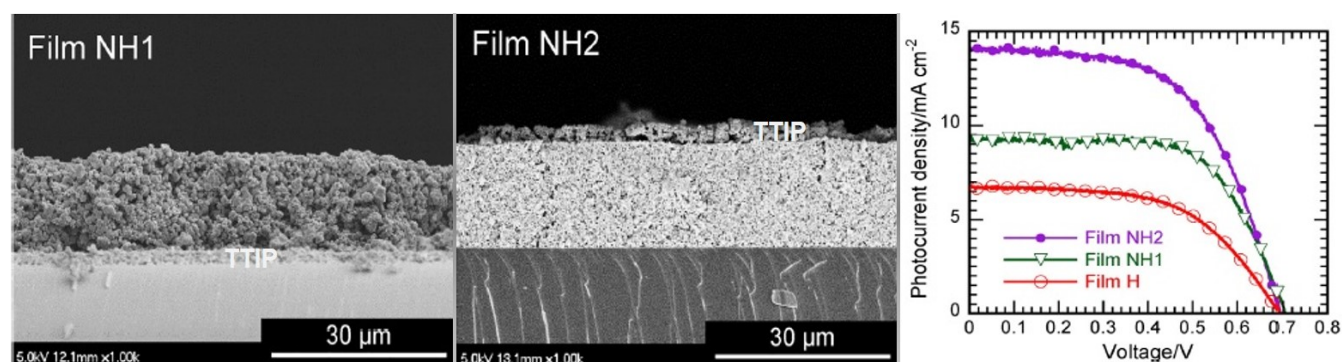
Εικόνα 5.7. Εικόνες SEM πάχους ανάπτυξης υμενίων TiO_2 με spin-coating για την παρασκευή DSSCs της παρούσας εργασίας: α) 9.0 μm σε 2000rpm β) 10.5 μm σε 1500rpm γ) 13.0 μm σε 1000rpm, με περιεκτικότητα TiO_2 70% κ.β. σε διάλυμα $\text{H}_2\text{O}+\text{HNO}_3$ με $\text{pH}=3$.



Εικόνα 5.8. Η φωτοβολταϊκή απόδοση DSSCs με τη χρήση μεταλλικών χρωστικών ρουθηνίου: α) συνάρτηση του πάχους νανοκρυσταλλικού TiO₂ και β) με τη χρήση αντι-ανακλαστικής μεμβράνης (ARKTOP) (Ito, Murakami, et al., 2008).

5.3.2. Εναπόθεση titanium (IV) isopropoxide

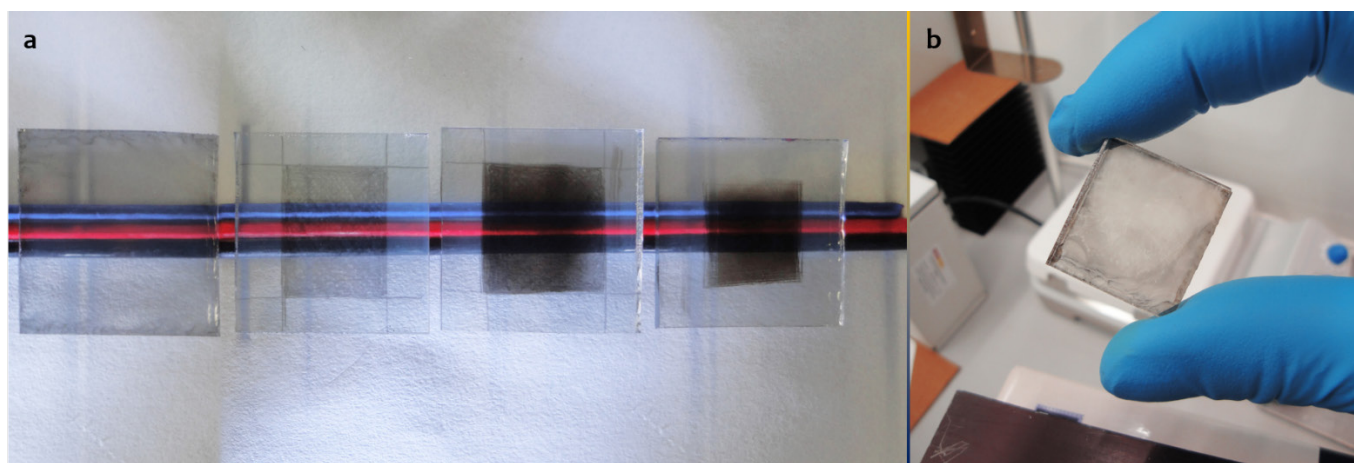
Σε μελέτη των Narabe et al., αναφέρεται η ενισχυτική επίδραση της εναπόθεσης titanium (IV) isopropoxide (TTIP) επί της φωτοανόδου νανοκρυσταλλικού TiO₂ στην απόδοση των DSSCs, όπου παρουσιάζεται αύξηση του φωτορεύματος και συνεπώς της απόδοσης των DSSCs, η οποία οφείλεται κυρίως σε πλεονεκτική παγίδευση του φωτός μέσω σκέδασης εσωτερικά της κυψελίδας (Ito, Murakami, et al., 2008; Narabe, Hagiwara & Fujihara, 2017).



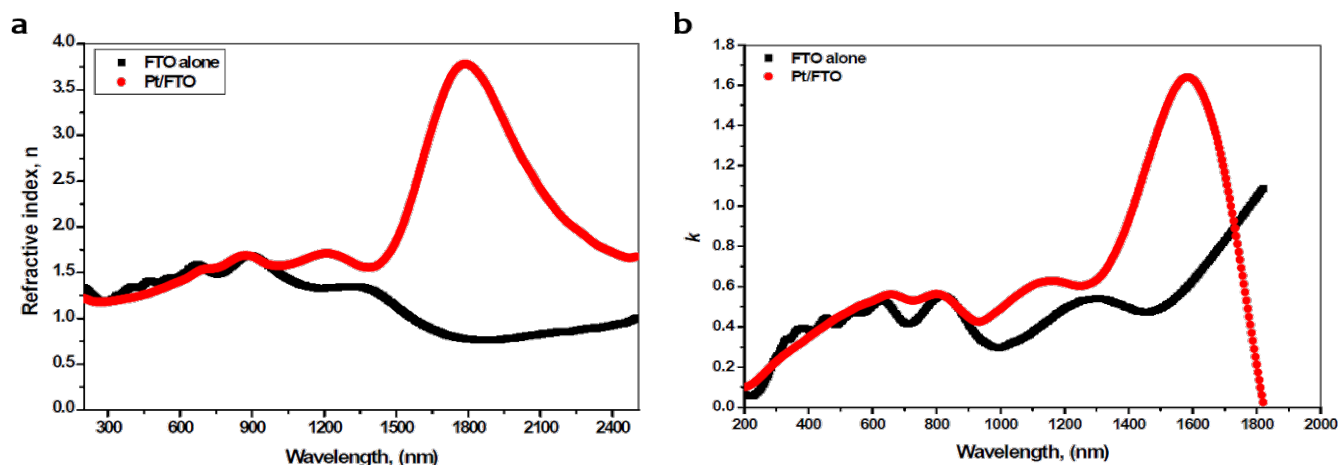
Εικόνα 5.9. Εικόνες SEM πάχους ανάπτυξης υμενίων TiO₂ + titanium (IV) isopropoxide (TTIP) και καμπύλες J-V των αντίστοιχων κυττάρων με και χωρίς τη χρήση TTIP (Narabe, Hagiwara & Fujihara, 2017).

5.3.3. Προετοιμασία αντίθετων ηλεκτροδίων

Για την προετοιμασία του αντίθετου ηλεκτροδίου, ανοίχτηκαν οπές με διάμετρο 1 mm στους υάλους FTO με το πολυεργαλείο Dremel (Bosch). Το διάτρητο ηλεκτρόδιο πλύθηκε με H_2O και αιθανόλη και καθαρίστηκε με λουτρό υπερήχων σε ακετόνη για 10 λεπτά. Έπειτα, έγινε εναπόθεση του καταλύτη Pt στον ύαλο με επικάλυψη FTO, χρησιμοποιώντας 0.1 ml διαλύματος dihydrogen hexachloroplatinic (IV) hydrate [H_2PtCl_6] και ανόπτηση στους 400 °C για 15 λεπτά σε θερμαινόμενη πλάκα. Συμπληρωματικά, έγιναν πειραματικές μετρήσεις και με αντιηλεκτρόδια άνθρακα, με τη χρήση νανοσωματιδίων αιθάλης και γραφίτη.



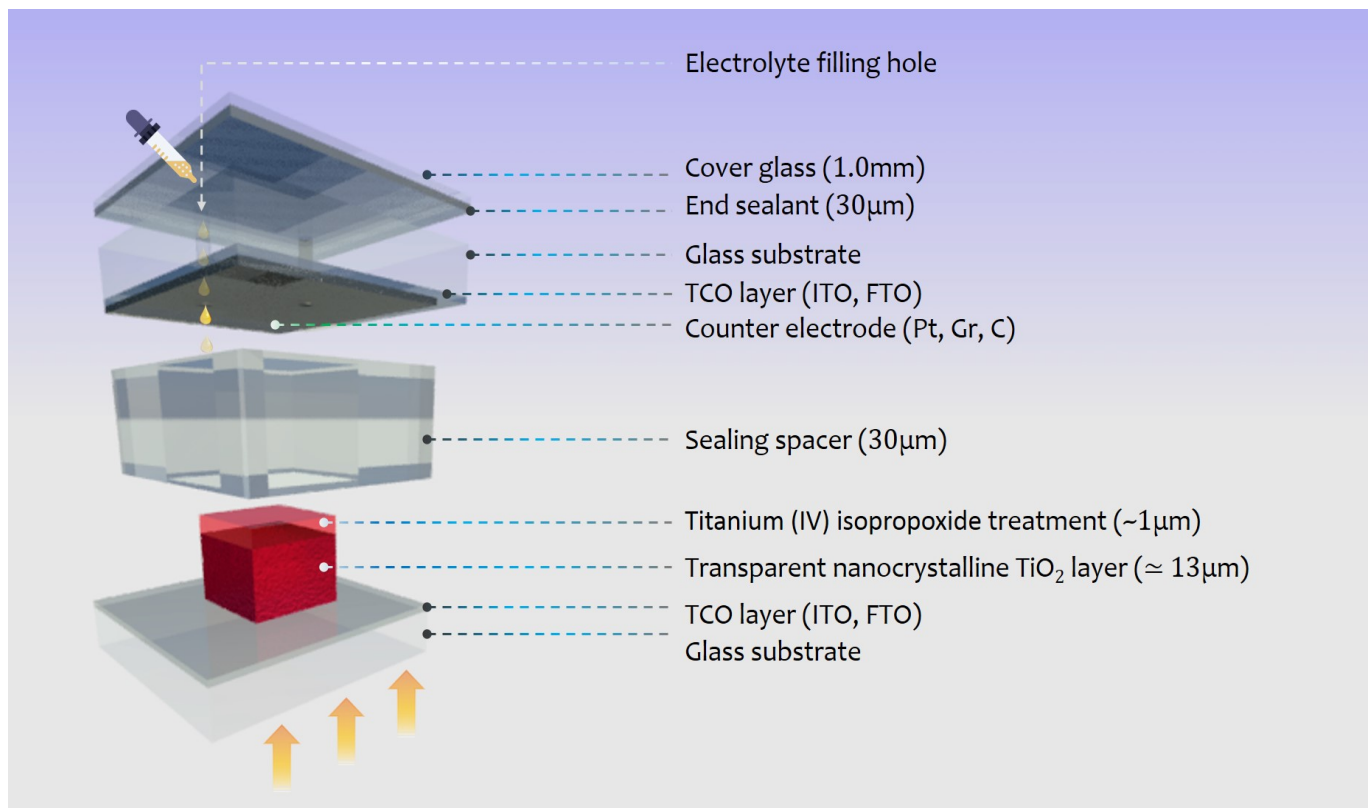
Εικόνα 5.10. Εικόνες προετοιμασίας αντιηλεκτροδίων, από αριστερά προς τα δεξιά: α) πλατίνες, γραφίτη, γραφίτη & αιθάλη, αιθάλη, β) αντιηλεκτρόδιο πλατίνες.



Εικόνα 5.11. Οπτικές σταθερές υάλου με επίστρωση FTO, με και χωρίς εναπόθεση καταλύτη πλατίνες (Yahia et al., 2013).

5.3.4. Συναρμολόγηση ηλιακών κυττάρων

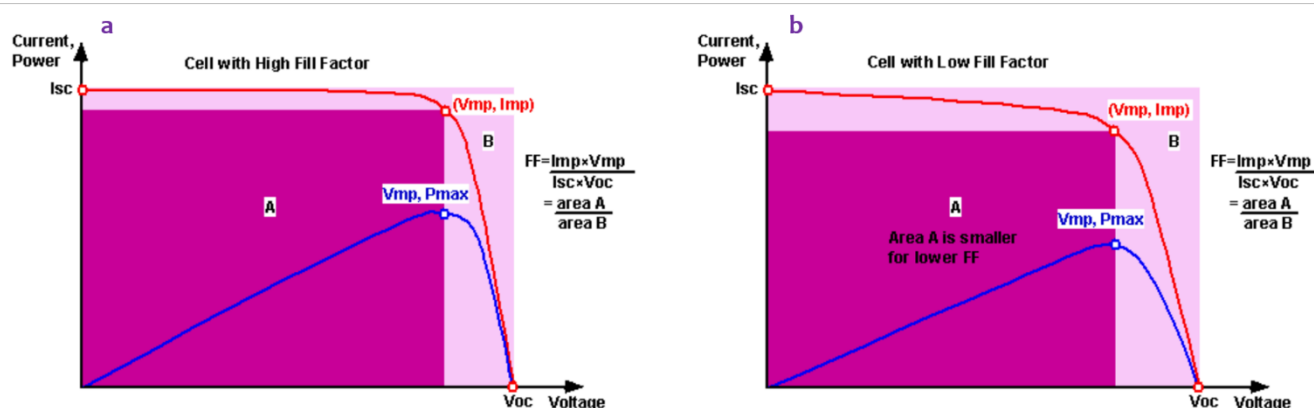
Ολοκληρώνοντας τις διαδικασίες προετοιμασίας και ευαισθητοποίησης της φωτοανόδου TiO_2 με απορροφητική χρωστική αλλά και του αντιηλεκτροδίου, συναρμολογήθηκαν οι κυψελίδες και σφραγίστηκαν με θερμοπλαστική μεμβράνη πάχους $30\mu\text{m}$ (Greatcell). Από την οπή του αντίθετου ηλεκτροδίου, έγινε εισαγωγή του υγρού ηλεκτρολύτη εντός της κυψελίδας και έπειτα η οπή σφραγίστηκε επίσης με θερμοπλαστική μεμβράνη ενώ επιπρόσθετα τοποθετήθηκε λεπτός προστατευτικός ύαλος πάχους 1.0mm άνωθεν της μεμβράνης.



Εικόνα 5.12. Απεικόνιση δομής σχεδιασμού & ανάπτυξης ηλιακού κυττάρου.

5.4. Φωτοβολταϊκές μετρήσεις

Για τις φωτοβολταϊκές μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκε ηλιακός προσομοιωτής εξοπλισμένος με λαμπτήρα xenon 450 W - AM 1.5 του εργαστηρίου. Η ισχύς του προσπίπτοντος φωτός βαθμονομήθηκε σε 100 mW/cm^2 . Οι καμπύλες I-V αποκτήθηκαν έπειτα από εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού στα κύτταρα και μέτρηση του παραγόμενου φωτορεύματος με τη χρήση του μετρητή Keithley 2611A, του λογισμικού LabTracer και σχετικής εφαρμογής του LabView. Το βήμα τάσης και ο χρόνος καθυστέρησης του φωτορεύματος ήταν 10 mV και 40 ms, αντίστοιχα.



Εικόνα 5.13. Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης (IV curves) α) με υψηλό συντελεστή πλήρωσης και β) με χαμηλό συντελεστή πλήρωσης (fill factor).

Ο συντελεστής πλήρωσης δίνεται από τον τύπο:

$$FF = \frac{I_{mp} \cdot V_{mp}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{\text{area A}}{\text{area B}} \quad (5.1)$$

όπου I_{mp} και V_{mp} είναι το ρεύμα και η τάση στο σημείο μέγιστης ισχύος αντίστοιχα, I_{sc} το ρεύμα βραχυκυκλώσεως και V_{oc} η τάση ανοιχτού κυκλώματος.

Η μέγιστη ισχύς δίνεται από τον τύπο:

$$P_{max} = V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF \quad (5.2)$$

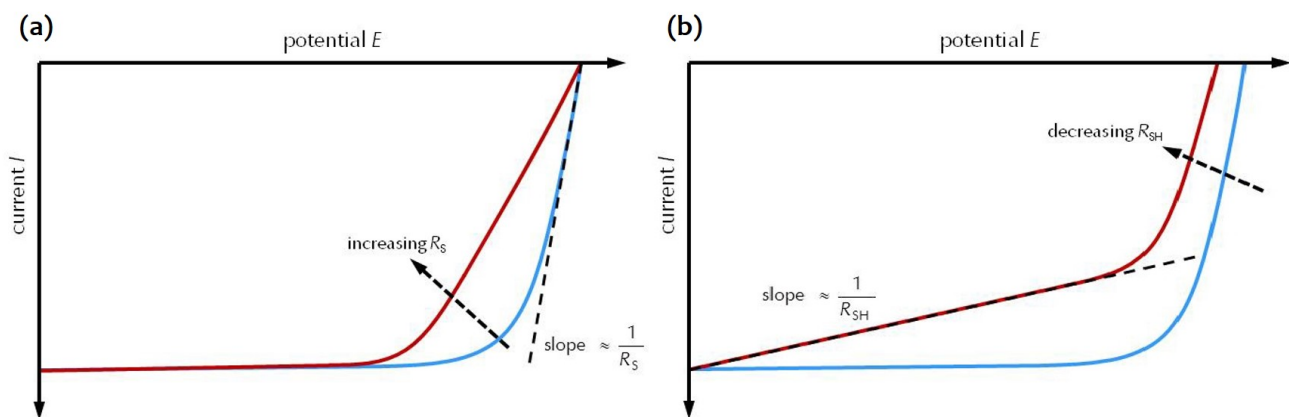
Η απόδοση φωτοβολταϊκής μετατροπής των ηλιακών κυττάρων υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \cdot 100\% = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \cdot 100\% \quad (5.3)$$

όπου P_{max} και P_{in} είναι η μέγιστη ισχύς και η ισχύς εισόδου αντίστοιχα.

5.5. Αντίσταση σε σειρά & αντίσταση διαρροής [R_{SERIES} & R_{SHUNT}]

Οι παρασιτικές επιδράσεις που προκαλούνται από εσωτερικές αντιστάσεις οδηγούν σε απώλεια ισχύος σε ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο. Αυτές οι αντιστάσεις περιγράφονται από την αντίσταση σε σειρά (R_{SERIES}) και την αντίσταση διακλάδωσης ή διαρροής (R_{SHUNT}). Στην Εικόνα 5.14 παρουσιάζεται η επίδραση των αντιστάσεων R_S και R_{SH} στο σχήμα μιας καμπύλης I-V.



Εικόνα 5.14. Επίδραση των αντιστάσεων (α) σε σειρά R_S και (β) διαρροής R_{SH}

Η αντίσταση σε σειρά R_S μπορεί να εκτιμηθεί από το αντίστροφο της κλίσης κοντά στην τάση ανοικτού κυκλώματος (Εικόνα 5.14/α). Στην ιδανική περίπτωση, η R_S είναι μηδενική. Ωστόσο, οι αντιστάσεις των μεταλλικών επαφών ή του αγωγίμου υποστρώματος οδηγούν σε αύξηση της αντίστασης εντός του κυττάρου. Ως αποτέλεσμα, η κλίση της καμπύλης κοντά στο V_{OC} μειώνεται με την αύξηση της R_S . Ως εκ τούτου τόσο η περιοχή κάτω από την καμπύλη όσο και η μέγιστη ισχύς. Σημειώνεται ότι το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος V_{OC} δεν επηρεάζεται από την R_S καθώς η ροή ρεύματος είναι μηδενική. Το ρεύμα βραχυκυκλώσεως I_{SC} επηρεάζεται από την R_S μόνο σε πολύ μεγάλες τιμές. Η αντίσταση διαρροής R_{SH} , μπορεί να εκτιμηθεί από την αντίστροφη κλίση κοντά στο ρεύμα βραχυκυκλώματος I_{SC} (Εικόνα 5.14/β). Ιδανικά, αυτή η αντίσταση είναι άπειρη, ώστε να μην υπάρχουν πολλαπλές διαδρομές ρεύματος. Όσο χαμηλότερη είναι η R_{SH} , τόσο αυξάνεται η κλίση της καμπύλης I-V κοντά στο ρεύμα βραχυκυκλώσεως I_{SC} και οδηγεί σε μικρότερη V_{OC} . Η R_{SH} επηρεάζεται κυρίως από το ρεύμα διαρροής εντός του κυττάρου το οποίο προκαλείται από ακαθαρσίες ή ελαττώματα (defects) κατά τη διαδικασία κατασκευής. Ως αποτέλεσμα χαμηλής αντίστασης διαρροής, επηρεάζονται αρνητικά: η μέγιστη ισχύς, ο συντελεστής πλήρωσης και η απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων.

Αποτελέσματα

6. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΗΛΙΑΚΩΝ ΚΥΤΤΑΡΩΝ

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανάπτυξης ηλιακών κυττάρων, στα οποία χρησιμοποιήθηκαν:

- αγωγιμοί συλλέκτες φορέων:

1) οξείδιο ινδίου κασσιτέρου [ITO], 2) οξείδιο φθορίου κασσιτέρου [FTO]

- οργανικοί ευαισθητοποιητές / χρωστικές στην φωτοάνοδο μεσοπορώδους TiO_2 :

1) blackberries, 2) blueberries, 3) cherries, 4) μπλε μελάνι, 5) redcurrent, 6) rhodamine 6G, 7) strawberries

- ηλεκτρολύτες:

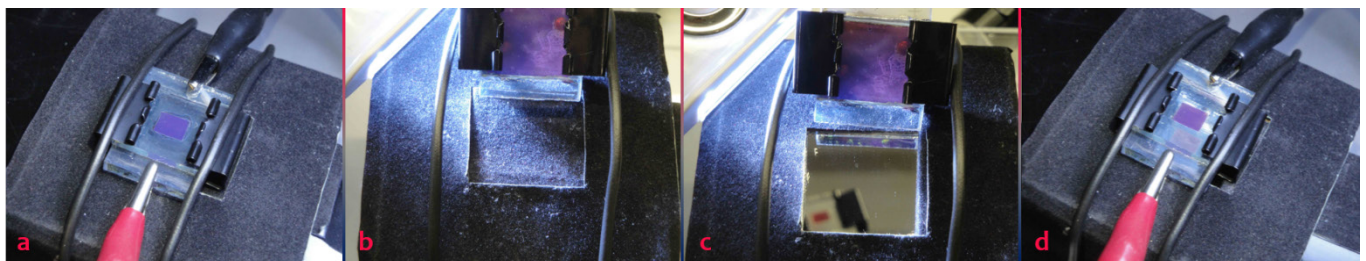
1) High stability electrolyte [HSE], 2) High performance electrolyte [HPE], 3) Ethylene glycol electrolyte [EGE]

- αντίθετο ηλεκτρόδιο:

1) πλατίνα [Platinum - Pt], 2) γραφίτης [Graphite - Gr], 3) αιθάλη [Carbon Black - CB]

- Επισημαίνεται ότι έγινε χρήση μάσκας δέσμης φωτός κατά τη διάρκεια των μετρήσεων προσομοίωσης ηλιακής ακτινοβολίας, με σκοπό τη βέλτιστη ομοιογένεια της έντασης του φωτός.

Στα πλαίσια περεταίρω αύξησης του φωτορεύματος στις ημιδιαφανείς διατάξεις των φωτοευαισθητοποιημένων ηλιακών κυττάρων, διενεργήθηκαν επιπλέον μετρήσεις στα προς μελέτη ηλιακά κύτταρα, όπου μελετήθηκε η επαναληπτική διέλευση του φωτός έπειτα από τοποθέτηση υλικού υψηλής ανάκλασης κάτωθεν των κυττάρων.

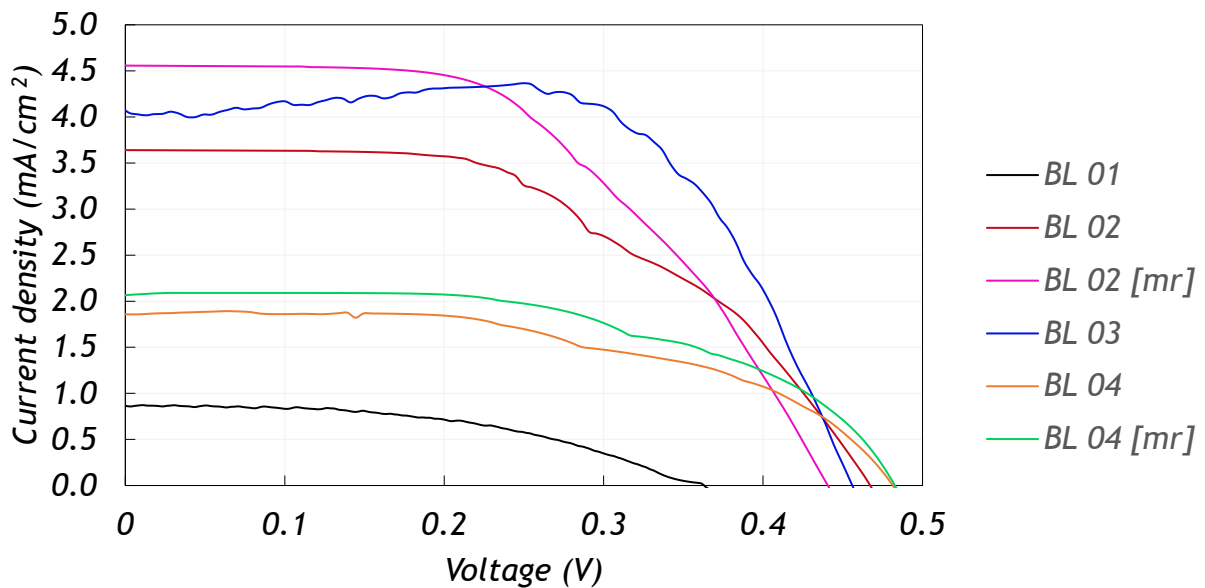


Εικόνα 6.1. Απεικόνιση τράπεζας τοποθέτησης ηλιακής κυψελίδας: a & b) χωρίς τη χρήση της κάτωθεν ανακλαστικής επιφάνειας, c & d) με τη χρήση της κάτωθεν ανακλαστικής επιφάνειας.

6.1. Ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα με Blueberries

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V curves) των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυττάρων με τη φυσική οργανική χρωστική από Blueberries (BL).

i. DSSCs [Blueberries / Pt]



Διάγραμμα 6.1. Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης [$J - V$] DSSCs με ευαισθητοποιητή blueberries σε φωτοάνοδο TiO_2 (70% κ.β) και αντιηλεκτρόδιο πλατίνας υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

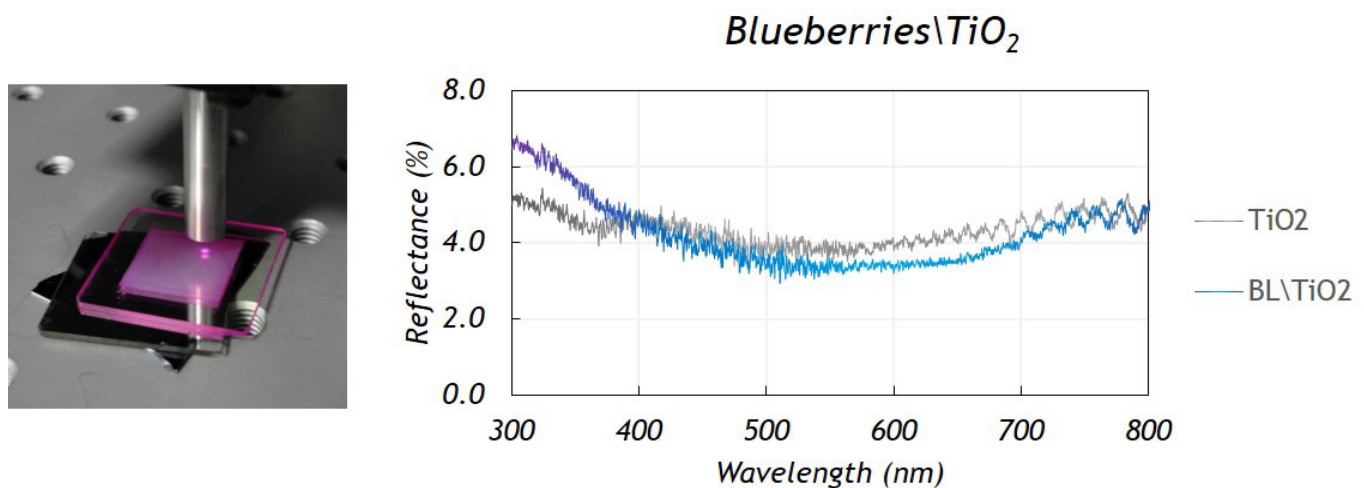
Πίνακας 6.1. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
BL-01	0.70	FTO	Blade	Pt	EGE	0.098	0.882	0.362	0.494	0.204
BL-02	0.25	FTO	1500	Pt	EGE	0.223	3.662	0.469	0.555	1.263
BL-02 [mr]	0.25	FTO	2000	Pt	EGE	0.274	4.529	0.444	0.592	1.550
BL-03	0.25	FTO	2000	Pt	EGE	0.328	4.366	0.454	0.727	1.979
BL-04	0.25	FTO	1000	Pt	HPE	0.121	1.923	0.484	0.566	0.485
BL-04 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt	HPE	0.141	2.159	0.484	0.585	0.563

Οι αναφορές [mr], αντιπροσωπεύουν τις επαναληπτικές μετρήσεις των DSSCs με τη χρήση ανακλαστικής επιφάνειας (mirror). Επιπλέον: TCO = Transparent Conductive Oxide, CE = Counter Electrode, EL = Electrolyte, ff = fill factor.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.1, συμπεραίνεται:

- Αύξηση στην πυκνότητα ρεύματος έπειτα από τις μετρήσεις με την τοποθέτηση ανακλαστικής επιφάνειας κάτωθεν της κυψελίδας, που συνδράμει στην αύξηση της απόδοσης του DSSC. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτή η διαδικασία, συνήθως λαμβάνεται ελαφρώς μικρότερη V_{OC} πιθανός λόγω μικρής αύξησης της θερμοκρασίας εσωτερικά του DSSC.
- Το DSSC\BL-01, του οποίου η φωτοάνοδος αναπτύχθηκε με τη μέθοδο doctor-blade, έχει εμφανώς πολύ χαμηλότερη απόδοση από τα υπόλοιπα, καθώς η ανάπτυξη υμενίων με αυτή την τεχνική επιφέρει μεγάλου πάχους ανομοιογενή υμένα με υψηλό ποσοστό ατελειών.
- Η σημαντικά μειωμένη απόδοση του DSSC\BL-04 με τη χρήση του ηλεκτρολύτη *HPE*, οφείλεται στην αποκόλληση της χρωστικής από το TiO_2 λόγω του εμπεριεχόμενου Acetonitrile στον ηλεκτρολύτη.
- Η ανομοιογενής χαρακτηριστική καμπύλη που παρουσιάζει το DSSC\BL-03, όπως αναφέρεται σε μελέτη των Snaith et al., οφείλεται κυρίως σε φαινόμενα υστέρησης και αντιμετωπίζεται τροποποιώντας το ρυθμό σάρωσης του μετρητή Keithley, αυξάνοντας τα σημεία σάρωσης του DSSC (H.J. Snaith et al., 2014).

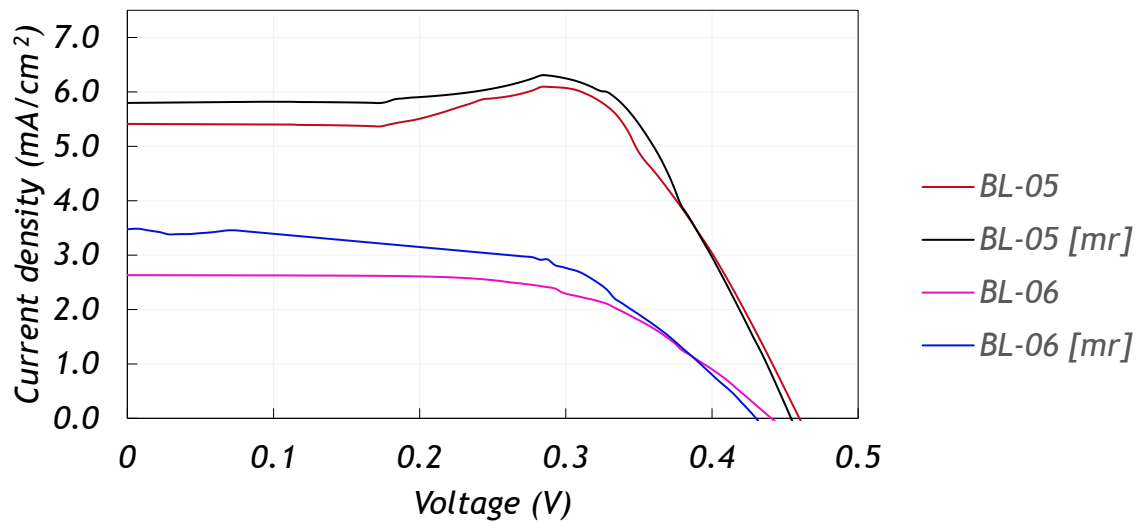


Εικόνα 6.2. Ενδεικτικά φάσματα κατακόρυφης καθρεπτικής ανάκλασης του TiO_2 , πριν και μετά την ευαισθητοποίηση με blueberries όπως μετρήθηκε με το όργανο ανακλαστικότητας FR-Basic.

Από τα παραπάνω φάσματα κατακόρυφης καθρεπτικής ανάκλασης, συμπεραίνουμε ότι η χρωστική blueberries απορροφά από τα 500 ως τα 700 nm μήκους κύματος φωτός (με peak κοντά

στα 535nm), ενώ συμβάλει σε επιπλέον ανάκλαση στα φάσματα που δεν δύναται να απορροφήσει (όπως χαρακτηριστικά παρατηρείται σε μικρότερα μήκη κύματος των 400 nm).

ii. DSSCs [Blueberries / Pt]



Διάγραμμα 6.2. Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης [$J - V$] DSSCs με ευαισθητοποιητή blueberries σε φωτοάνοδο TiO_2 (70% κ.β) και αντιηλεκτρόδιο πλατίνας υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός 100 mW/cm^2).

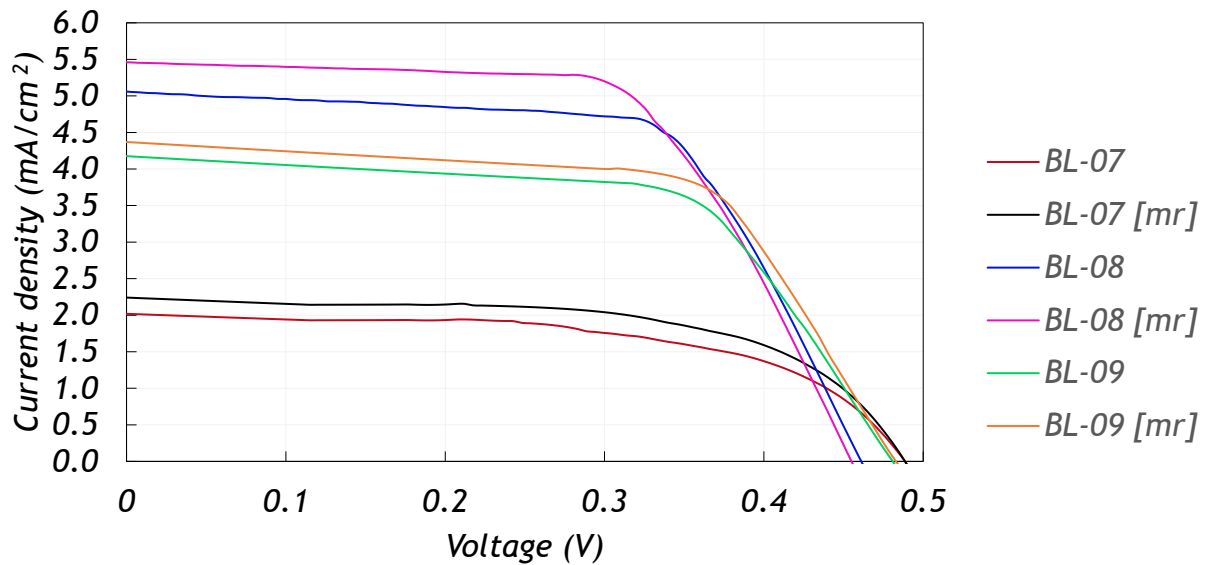
Πίνακας 6.2. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW/cm^2)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
BL-05	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.385	6.056	0.464	0.589	2.418
BL-05 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.410	6.368	0.459	0.614	2.581
BL-06	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.189	2.757	0.449	0.586	1.081
BL-06 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.235	3.537	0.434	0.633	1.313

Οι αναφορές [mr], αντιπροσωπεύουν τις επαναληπτικές μετρήσεις των DSSCs με τη χρήση ανακλαστικής επιφάνειας (mirror). Επιπλέον: TCO = Transparent Conductive Oxide, CE = Counter Electrode, EL = Electrolyte, ff = fill factor.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.2, είναι εμφανής η σημαντικά χαμηλότερη απόδοση του DSSC\BL-06, όπου έγινε συν-ευαισθητοποίηση με blueberries και μπλε μελάνι, γεγονός που οδήγησε εντέλει σε πολύ χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος λόγω της χαμηλής απορρόφησης, η οποία επηρεάστηκε από την αυξημένη συσσωμάτωση μορίων χρωστικής στο νανοκρυσταλλικό TiO_2 αλλά και μη αποτελεσματικής αγκύρωσης των ευαισθητοποιητών στο TiO_2 . Πιο γενικά, παρατηρούνται πανομοιότυπα αποτελέσματα με αυτά του Πίνακα 6.1 όπως αναφέρονται παραπάνω.

iii. DSSCs [Blueberries/Pt]



Διάγραμμα 6.3. Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης [$J - V$] DSSCs με ευαισθητοποιητή blueberries σε φωτοάνοδο TiO_2 (70% κ.β) και αντηλεκτρόδιο πλατίνας υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

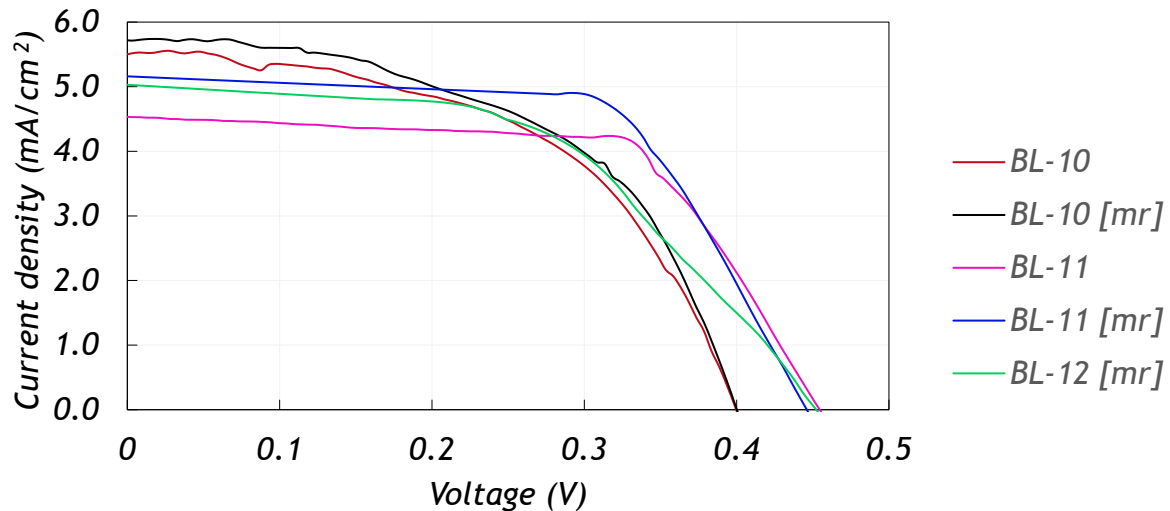
Πίνακας 6.3. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
BL-07	0.25	FTO	1000	Pt	HSE	0.136	2.009	0.489	0.530	0.543
BL-07 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt	HSE	0.140	2.237	0.489	0.542	0.558
BL-08	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.394	5.093	0.459	0.685	1.577
BL-08 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.410	5.513	0.454	0.667	1.642
BL-09	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.352	4.277	0.484	0.806	1.406
BL-09 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.363	4.428	0.484	0.769	1.453

Οι αναφορές [mr], αντιπροσωπεύουν τις επαναληπτικές μετρήσεις των DSSCs με τη χρήση ανακλαστικής επιφάνειας (mirror). Επιπλέον: TCO = Transparent Conductive Oxide, CE = Counter Electrode, EL = Electrolyte, ff = fill factor.

Παρατηρώντας τον Πίνακα 6.3, η μειωμένη απόδοση του DSSC\BL-07, στο οποίο έγινε χρήση του ηλεκτρολύτη HSE, οφείλεται στην αποκόλληση της χρωστικής από το TiO_2 λόγω του εμπεριεχόμενου 3-Methoxypropionitrile στον ηλεκτρολύτη.

iv. DSSCs [Blueberries/Pt]

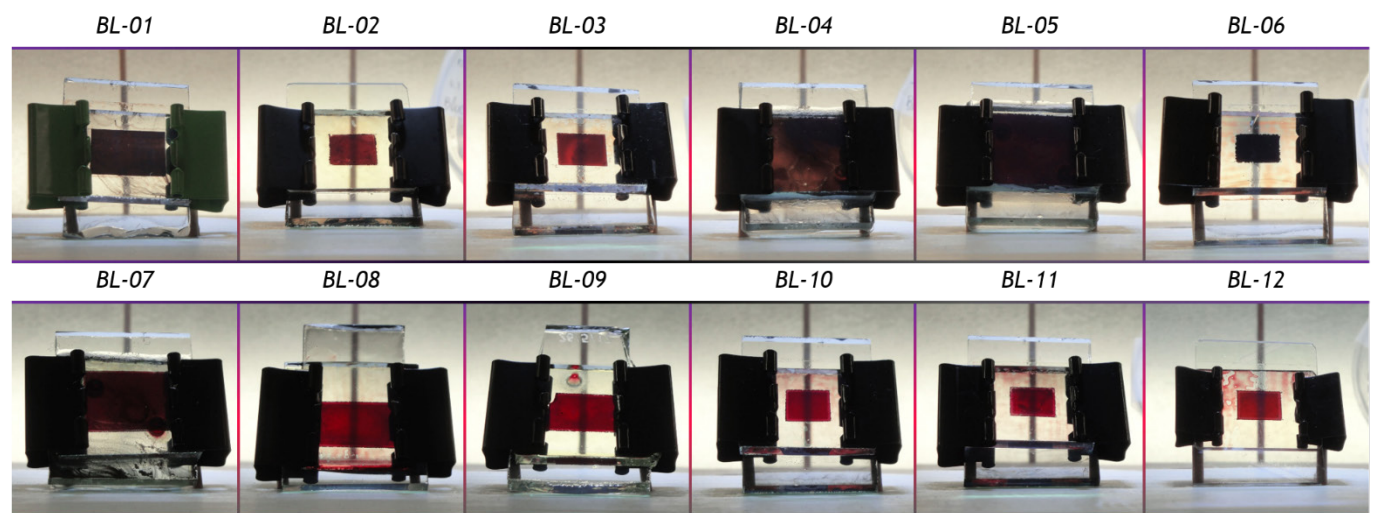


Διάγραμμα 6.4. Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης [$J - V$] DSSCs με ευαισθητοποιητή blueberries σε φωτοάνοδο TiO_2 (70% κ.β) και αντιηλεκτρόδιο πλατίνας υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

Πίνακας 6.4. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW/cm^2)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
BL-10	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.255	5.556	0.394	0.533	1.403
BL-10 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.258	5.648	0.394	0.612	1.487
BL-11	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.374	4.566	0.459	0.626	1.495
BL-11 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.390	5.212	0.449	0.668	1.561
BL-12 [mr]	0.25	ITO	1000	Pt	EGE	0.304	5.084	0.454	0.577	1.533

TCO = Transparent Conductive Oxide, CE = Counter Electrode, EL = Electrolyte, ff = fill factor.

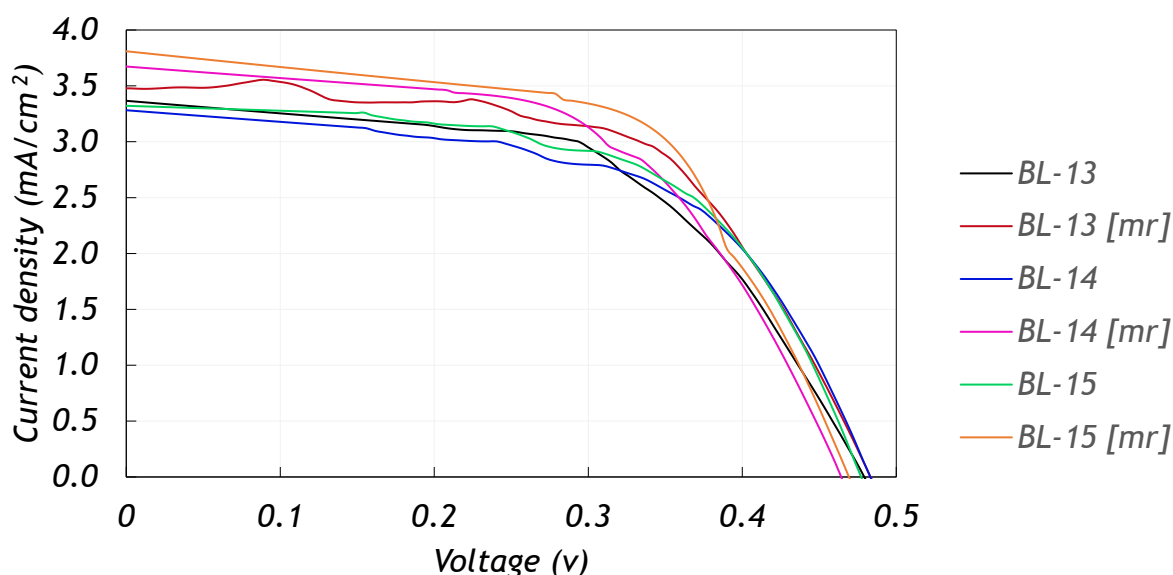


Εικόνα 6.3. Απεικόνιση DSSCs - Blueberries/Pt: BL-01 έως BL-12.

6.1.1. Αντιηλεκτρόδια άνθρακα σε DSSCs με Blueberries

Σε αυτό το κεφάλαιο συνεχίζονται τα αποτελέσματα των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυττάρων με Blueberries (BL), όπου έγινε χρήση σωματιδίων άνθρακα ως ηλεκτροκαταλύτη (αντιηλεκτρόδιο), με σκοπό τη μείωση ή εξάλειψη της πλατίνας.

ν. DSSCs [Blueberries/Pt& C]



Διάγραμμα 6.5. Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης [$J - V$] DSSCs με ευαισθητοποιητή blueberries σε φωτοάνοδο TiO_2 (70% κ.β) και αντιηλεκτρόδιο άνθρακα-πλατίνας υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

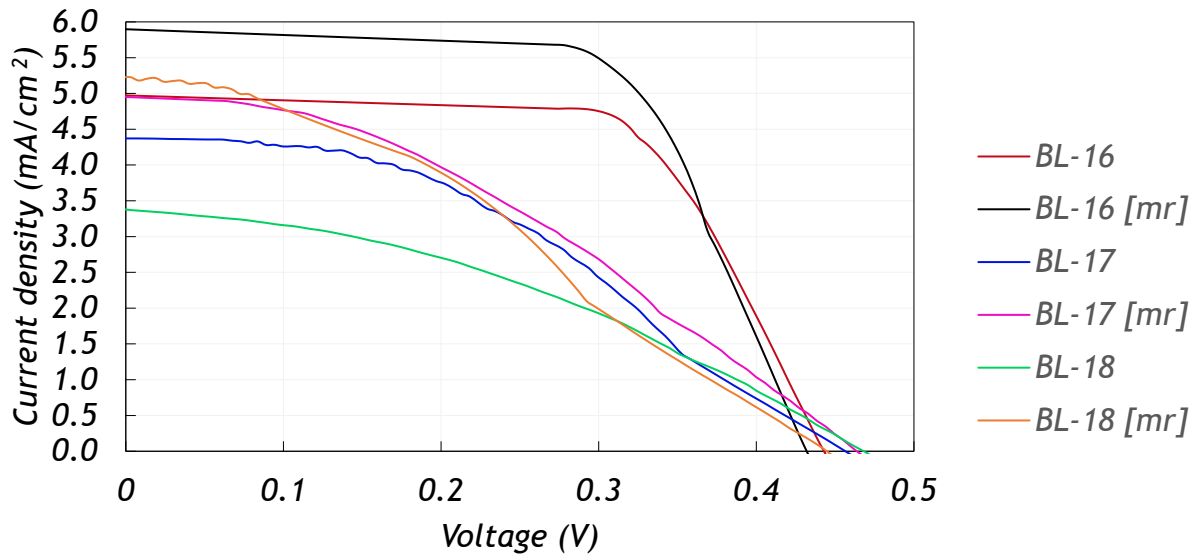
Πίνακας 6.5. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
BL-13	0.25	FTO	1000	Pt+CB	EGE	0.228	3.345	0.484	0.561	1.272
BL-13 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt+CB	EGE	0.253	3.698	0.481	0.520	1.454
BL-14	0.25	ITO/FTO	2000	Pt+CB	EGE	0.229	3.289	0.489	0.621	1.299
BL-14 [mr]	0.25	ITO/FTO	2000	Pt+CB	EGE	0.258	3.703	0.469	0.733	1.471
BL-15	0.25	FTO	1000	Pt+CB	EGE	0.232	3.295	0.484	0.616	1.349
BL-15 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt+CB	EGE	0.262	3.849	0.474	0.600	1.523

Οι αναφορές [mr], αντιπροσωπεύουν τις επαναληπτικές μετρήσεις των DSSCs με τη χρήση ανακλαστικής επιφάνειας (mirror). Επιπλέον: TCO = Transparent Conductive Oxide, CE = Counter Electrode, EL = Electrolyte, CB = Carbon Black.

Από τον Πίνακα 6.5 συμπεραίνεται ότι, τα DSSCs με την ταυτόχρονη χρήση νανοσωματιδίων αιθάλης και τη μείωση της πλατίνας στη μισή δοσολογία, σημειώθηκαν παρόμοιες αποδόσεις με τα DSSCs όπου έγινε αποκλειστική (και διπλάσια) χρήση πλατίνας ως αντιηλεκτρόδιο.

vi. DSSCs [Blueberries/Pt& C]



Διάγραμμα 6.6. Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης [$J - V$] DSSCs με ευαισθητοποιητή blueberries σε φωτοάνοδο TiO_2 (70% κ.β) και αντιηλεκτρόδιο άνθρακα-πλατίνας υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός 100 mW/cm^2).

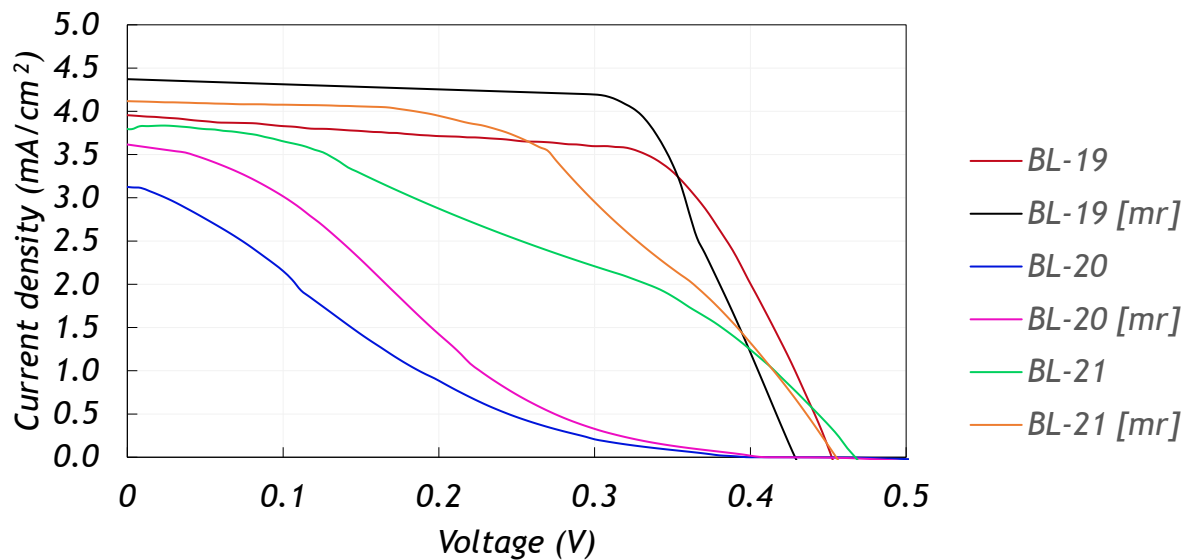
Πίνακας 6.6. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
BL-16	0.25	FTO	1000	Pt+CB	EGE	0.384	4.976	0.449	0.685	1.535
BL-16 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt+CB	EGE	0.440	5.863	0.434	0.704	1.759
BL-17	0.25	FTO	1000	Gr+CB	EGE	0.210	4.320	0.464	0.389	1.198
BL-17 [mr]	0.25	FTO	1000	Gr+CB	EGE	0.211	4.978	0.459	0.421	1.224
BL-18	0.25	FTO	1000	CB	EGE	0.150	3.371	0.464	0.295	0.826
BL-18 [mr]	0.25	FTO	1000	CB	EGE	0.179	5.226	0.449	0.391	1.074

CE = Counter Electrode, EL = Electrolyte, CB = Carbon Black, Gr = Graphite.

Από τα στοιχεία του Πίνακα 6.6, διακρίνεται μια σημαντική μείωση της μέγιστης ισχύς (P_{max}) έπειτα από την αντικατάσταση της πλατίνας με σωματίδια άνθρακα (γραφίτη & αιθάλη) ως αντιηλεκτρόδιο, συντελώντας σε σημαντική μείωση της απόδοσης των DSSCs.

vii. DSSCs [Blueberries/Pt& C]



Διάγραμμα 6.7. Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης [$J - V$] DSSCs με ευαισθητοποιητή blueberries σε φωτοάνοδο TiO_2 (70% κ.β) και αντιηλεκτρόδιο άνθρακα-πλατίνας υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός 100 mW/cm^2).

Πίνακας 6.7. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

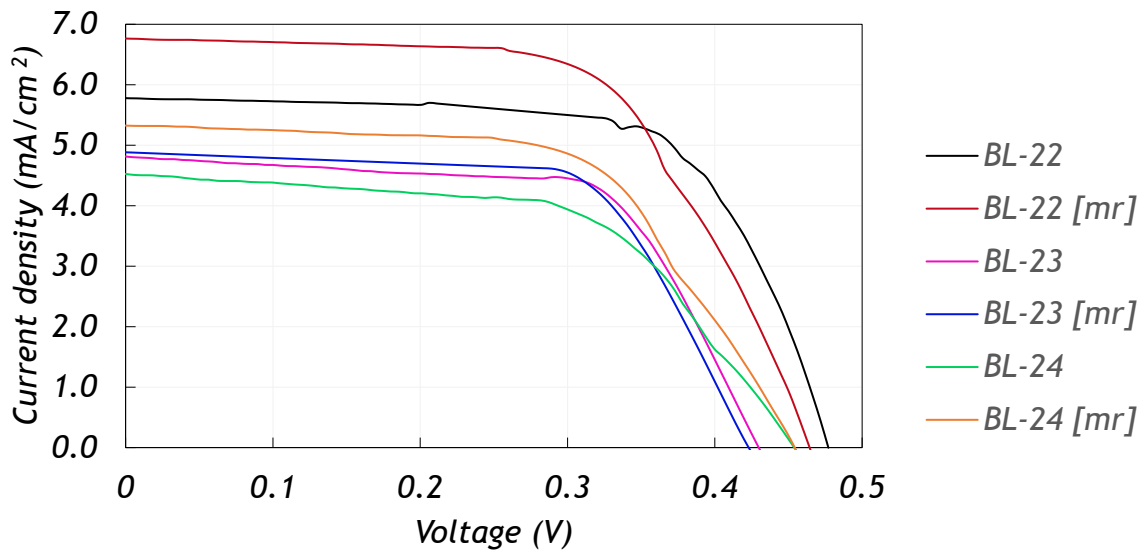
Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
BL-19	0.25	FTO	1000	Pt+CB+Gr	EGE	0.307	3.933	0.459	0.680	1.227
BL-19 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt+CB+Gr	EGE	0.352	4.446	0.424	0.748	1.409
BL-20	0.25	FTO	1000	Gr	EGE	0.054	3.172	0.409	0.168	0.217
BL-20 [mr]	0.25	FTO	1000	Gr	EGE	0.083	3.646	0.404	0.225	0.331
BL-21	0.25	ITO	1000	Pt+CB	EGE	0.171	3.793	0.469	0.387	0.906
BL-21 [mr]	0.25	ITO	1000	Pt+CB	EGE	0.215	4.179	0.454	0.535	1.059

CE = Counter Electrode, EL = Electrolyte, CB = Carbon Black, Gr = Graphite.

Παρατηρώντας τον Πίνακα 6.7, είναι εμφανής η σημαντική διαφορά στην απόδοση των DSSCs με και χωρίς τη χρήση πλατίνας ως αντιηλεκτρόδιο. Πιο συγκεκριμένα, το DSSC\BL-20 σημείωσε πολύ χαμηλή απόδοση με τη χρήση αποκλειστικά του γραφίτη ως αντιηλεκτρόδιο.

Επιπλέον, φαίνεται οι ύαλοι με FTO να φέρουν υψηλότερες αποδόσεις, καθώς έχουν μικρότερη αντίσταση από αυτούς με ITO ($7\Omega < 18\Omega$).

viii. DSSCs [Blueberries / Pt & C]



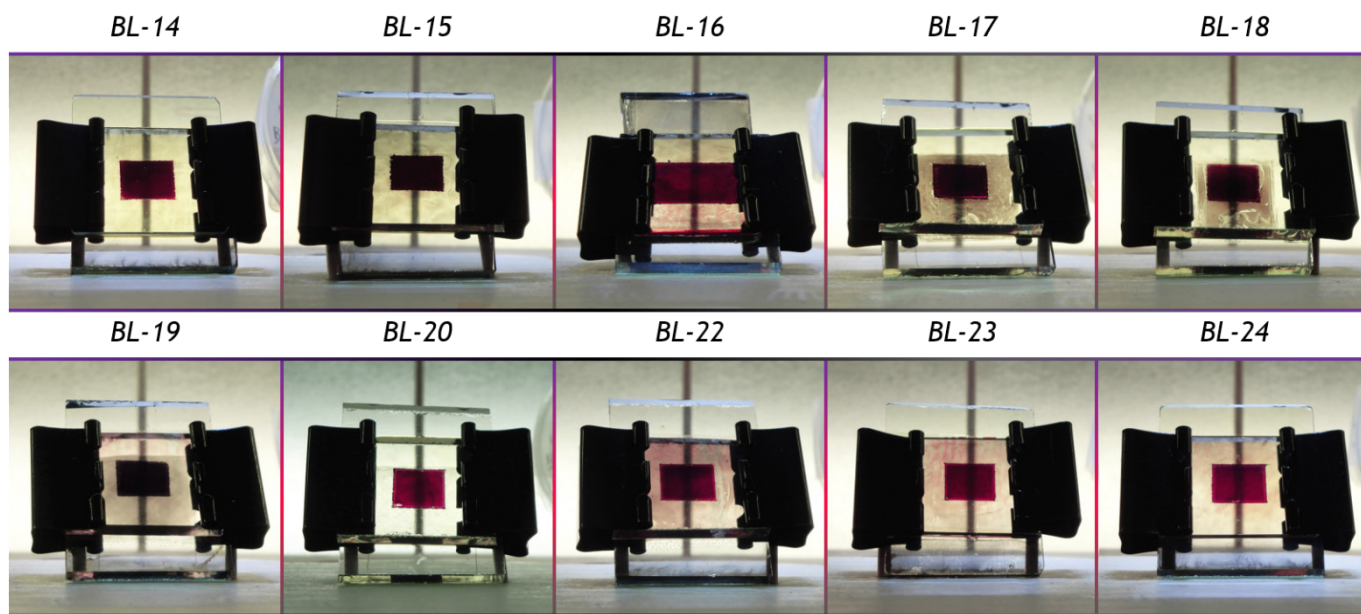
Διάγραμμα 6.8. Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης [$J - V$] DSSCs με ευαισθητοποιητή blueberries σε φωτοάνοδο TiO_2 (70% κ.β) και αντιηλεκτρόδιο άνθρακα-πλατίνας υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός 100 mW/cm^2).

Πίνακας 6.8. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
BL-22	0.25	FTO	1000	Pt+CB	EGE	0.458	5.807	0.484	0.642	2.667
BL-22 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt+CB	EGE	0.524	6.731	0.469	0.685	3.091
BL-23	0.25	ITO	1000	Pt+CB	EGE	0.356	4.803	0.429	0.691	1.422
BL-23 [mr]	0.25	ITO	1000	Pt+CB	EGE	0.368	4.918	0.424	0.713	1.473
BL-24	0.25	ITO/FTO	1000	Pt+CB	EGE	0.288	4.686	0.454	0.532	1.363
BL-24 [mr]	0.25	ITO/FTO	1000	Pt+CB	EGE	0.384	5.418	0.454	0.666	1.829

CE = Counter Electrode, EL = Electrolyte, CB = Carbon Black, Gr = Graphite.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, στον Πίνακα 6.8 διακρίνεται μια αρκετά υψηλή απόδοση στο DSSC\BL-22 [mr], όπου έγινε ταυτόχρονη χρήση πλατίνας και αιθάλης ως αντιηλεκτρόδιο.

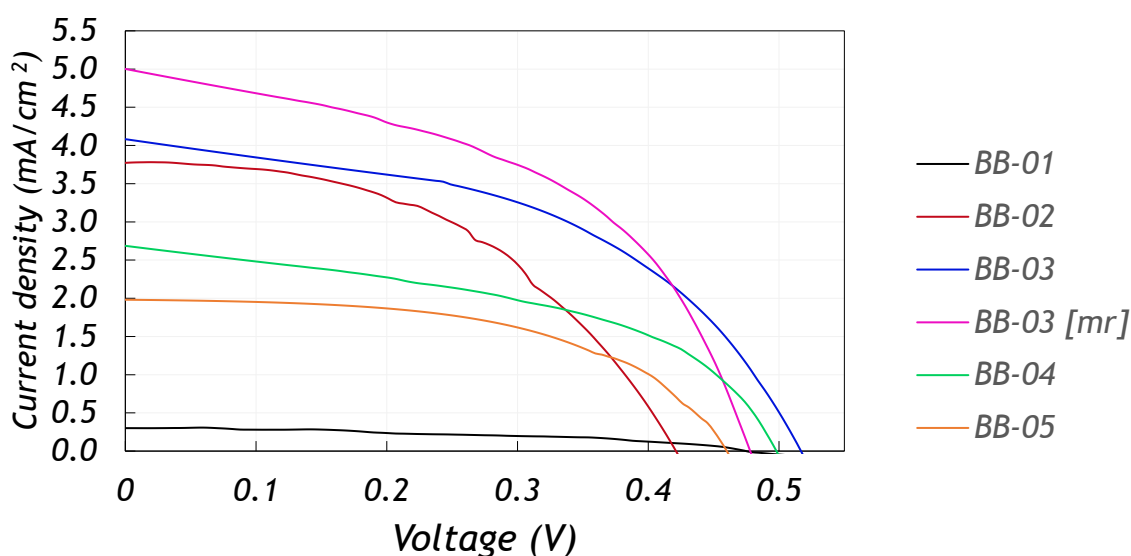


Εικόνα 6.4. Απεικόνιση DSSCs - Blueberries/Pt&C: BL-14 έως BL-24.

6.2. Ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα με Blackberries

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V curves) των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυττάρων με τη φυσική οργανική χρωστική από Blackberries (BB).

i. DSSCs [Blackberries/Pt]



Διάγραμμα 6.9. Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης [J – V] DSSCs με ευαισθητοποιητή blackberries σε φωτοάνοδο TiO_2 (60% κ.β) και αντιηλεκτρόδιο πλατίνας υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός 100 mW/cm^2).

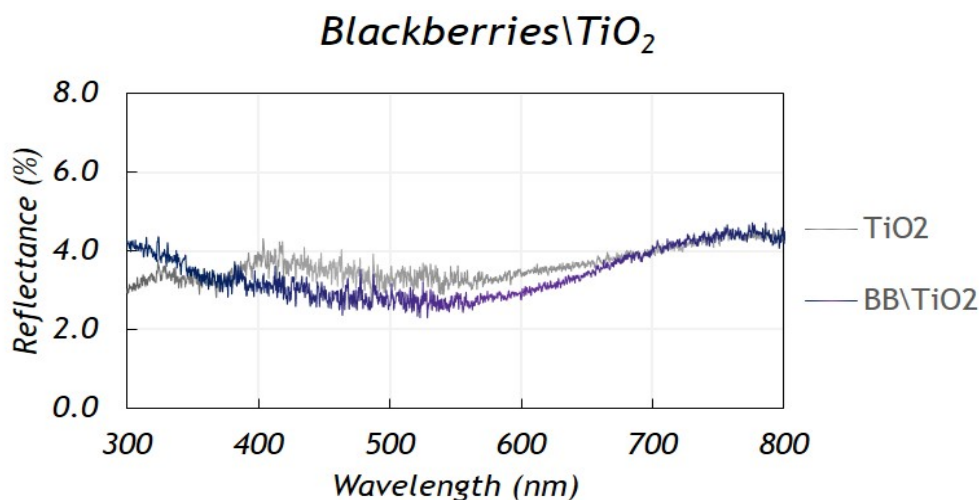
Πίνακας 6.9. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
BB-01	0.7	FTO	1000	Pt	EGE	0.042	0.307	0.479	0.438	0.093
BB-02	0.25	FTO	1000	Pt	HPE/EGE	0.189	3.752	0.419	0.540	1.147
BB-03	0.25	FTO	1000	Pt	HPE/EGE	0.251	4.235	0.479	0.502	1.376
BB-03 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt	HPE/EGE	0.312	4.993	0.514	0.489	1.725
BB-04	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.165	2.710	0.499	0.509	0.969
BB-05	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.112	1.996	0.459	0.533	0.663

Οι αναφορές [mr], αντιπροσωπεύουν τις επαναληπτικές μετρήσεις των DSSCs με τη χρήση ανακλαστικής επιφάνειας (mirror). Επιπλέον: TCO = Transparent Conductive Oxide, CE = Counter Electrode, EL = Electrolyte, ff = fill factor.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.9, συμπεραίνεται:

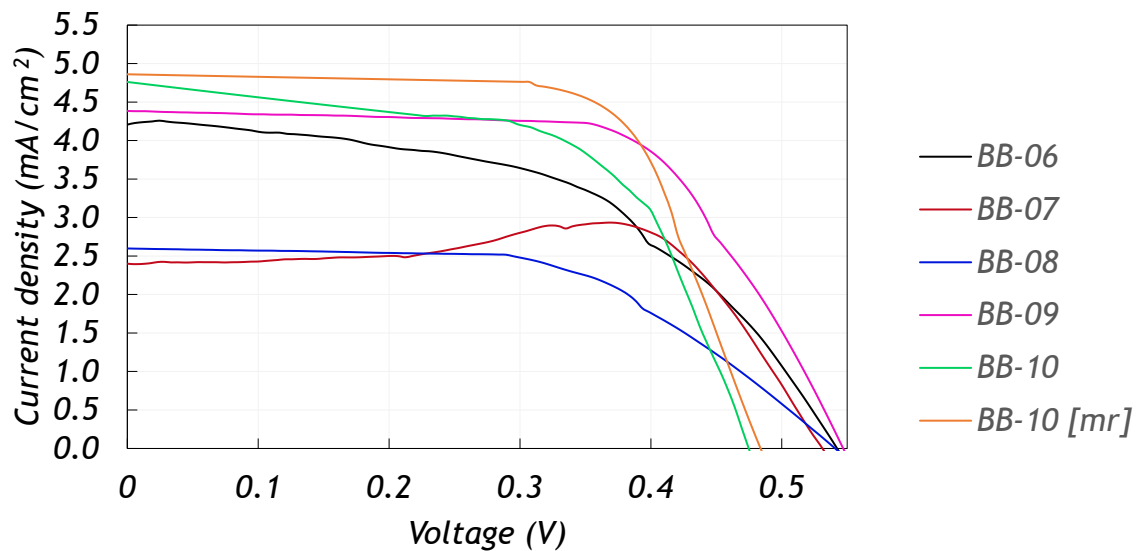
- Αύξηση στην πυκνότητα ρεύματος και συνεπώς της απόδοσης έπειτα από τις μετρήσεις με την τοποθέτηση ανακλαστικής επιφάνειας κάτωθεν της κυψελίδας.
- Η σημαντικά μειωμένη απόδοση του DSSC\BB-01 επήλθε έπειτα από δοκιμή της χρήσης του blocking-layer κάτωθεν του υμενίου TiO_2 , σε επαφή με το FTO.
- Τα DSSCs BB-02 και BB-03, όπου έγινε ταυτόχρονη χρήση των ηλεκτρολυτών HPE & EGE, παρουσίασαν ικανοποιητικά αποτελέσματα αμέσως μόλις παρασκευάστηκαν, παρόλα αυτά λόγω της συμμετοχής του ηλεκτρολύτη HPE, εμφάνισαν γρήγορη αποκόλληση της χρωστικής από το νανοκρυσταλλικό TiO_2 , με αποτέλεσμα τη ραγδαία μείωση της απόδοσης έπειτα της πρώτης μέτρησης.



Εικόνα 6.5. Ενδεικτικά φάσματα κατακόρυφης καθρεπτικής ανάκλασης του TiO_2 , πριν και μετά την ευαισθητοποίηση με Blackberries όπως μετρήθηκε με το όργανο ανακλαστικότητας FR-Basic.

Από τα παραπάνω φάσματα κατακόρυφης καθρεπτικής ανάκλασης, συμπεραίνουμε ότι η χρωστική blackberries απορροφά από τα 400 ως τα 700 nm μήκους κύματος φωτός (με peak κοντά στα 535nm), ενώ συμβάλει σε επιπλέον ανάκλαση στα φάσματα που δεν δύναται να απορροφήσει (όπως χαρακτηριστικά παρατηρείται σε μικρότερα μήκη κύματος των 350 nm).

ii. DSSCs [Blackberries/Pt]



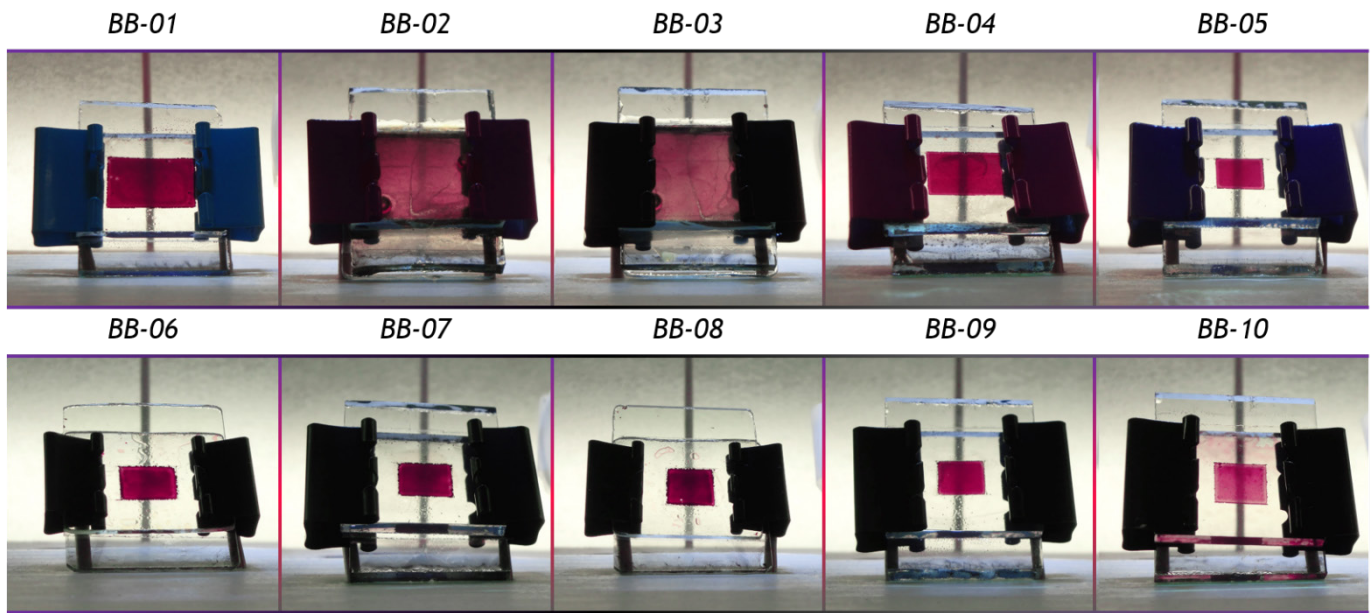
Διάγραμμα 6.10. Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης [$J - V$] DSSCs με ευαισθητοποιητή blueberries σε φωτοάνοδο TiO_2 (70% κ.β) και αντιηλεκτρόδιο πλατίνας υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός 100 mW/cm^2).

Πίνακας 6.10. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW/cm^2)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
BB-06	0.25	ITO	1000	Pt	EGE	0.297	4.302	0.534	0.564	1.748
BB-07	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.289	2.962	0.529	0.737	1.155
BB-08	0.25	ITO	1000	Pt	EGE	0.200	2.632	0.534	0.575	0.800
BB-09	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.340	4.357	0.544	0.713	2.180
BB-10	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.327	4.711	0.465	0.646	1.708
BB-10 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.337	4.883	0.479	0.731	2.075

TCO = Transparent Conductive Oxide, CE = Counter Electrode, EL = Electrolyte, ff = fill factor.

Από τα στοιχεία του Πίνακα 6.10, η σημαντικά χαμηλότερη απόδοση του DSSC\BB-08 οφείλεται κυρίως σε μια εμφανής ατέλεια του υμενίου TiO_2 του DSSC. Οι υψηλότερες αποδόσεις των στοιχείων του πίνακα 6.10 συγκριτικά με του Πίνακα 6.9 οφείλονται στην υψηλότερη περιεκτικότητα TiO_2 κ.β. κατά την παρασκευή πάστας, συνεπώς μεγαλύτερο πάχος υμενίου TiO_2 .

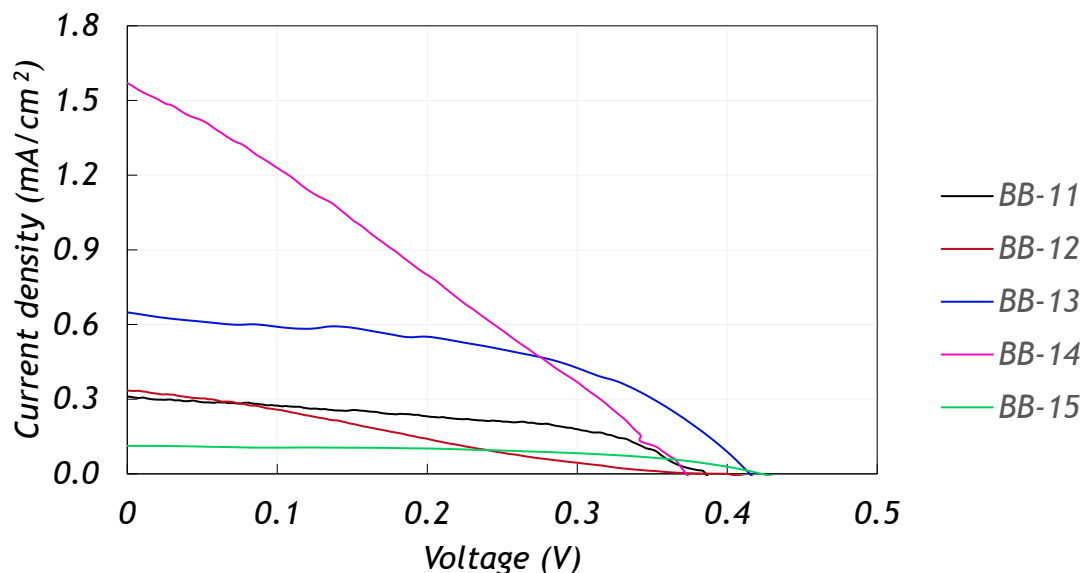


Εικόνα 6.6. Απεικόνιση DSSCs - Blackberries/Pt: BB-01 έως BB-10.

6.2.1. Αντιηλεκτρόδια άνθρακα σε DSSCs με Blackberries

Σε αυτό το κεφάλαιο συνεχίζονται τα αποτελέσματα των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυττάρων με Blackberries (BB), όπου έγινε χρήση σωματιδίων άνθρακα ως ηλεκτροκαταλύτη (αντιηλεκτρόδιο), με σκοπό τη μείωση ή εξάλειψη της πλατίνης.

iii. DSSCs [Blackberries/C]



Διάγραμμα 6.11. Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης [$J - V$] DSSCs με ευαισθητοποιητή blueberries σε φωτοάνοδο TiO_2 (70% κ.β) και αντιηλεκτρόδιο άνθρακα υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός 100 mW/cm^2).

Πίνακας 6.11. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

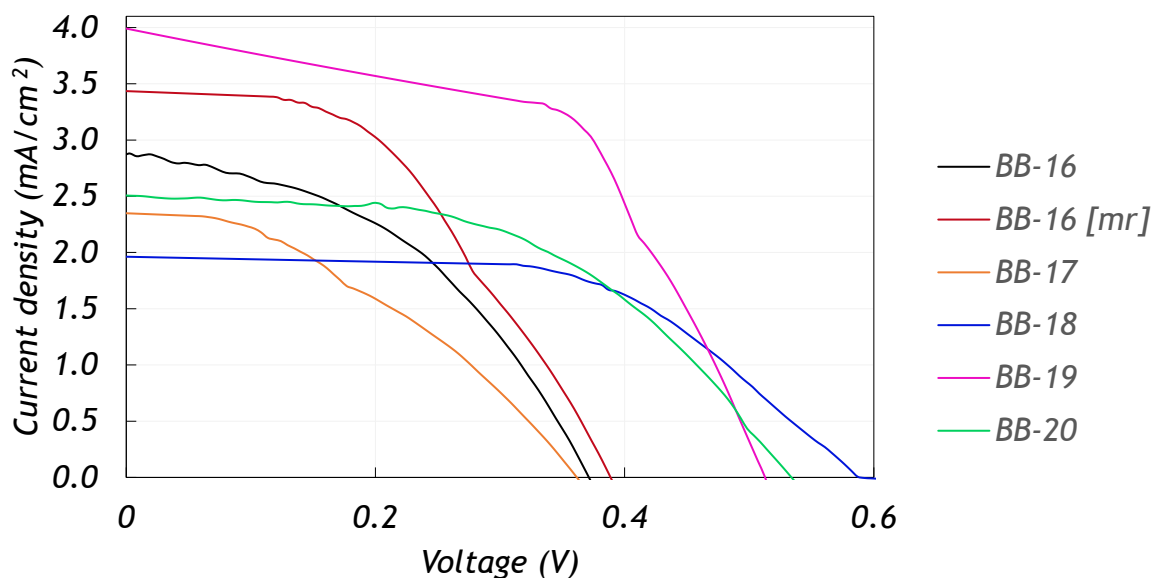
Name	Area (cm ²)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW)	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
BB-11	1.04	FTO	Blade	CB	EGE	0.058	0.313	0.384	0.497	0.081
BB-12	1.04	FTO	Blade	Gr	EGE	0.031	0.321	0.399	0.237	0.043
BB-13	1.17	FTO	Blade	Gr+CB	EGE	0.125	0.641	0.418	0.493	0.177
BB-14	0.5	FTO	Blade	Gr+CB	EGE	0.102	1.587	0.368	0.284	0.200
BB-15	1.69	FTO	1000	Gr+CB	HPE	0.042	0.113	0.424	0.537	0.035

TCO = Transparent Conductive Oxide, CE = Counter Electrode, EL = Electrolyte, CB = Carbon Black.

Τα συγκεκριμένα DSSCs: BB-11 έως BB-14 του Πίνακα 6.11, παρουσιάζουν πολύ χαμηλές αποδόσεις καθώς, πέραν του ότι δεν έγινε χρήση πλατίνας ως ηλεκτροκαταλύτη, τα υμένια TiO₂ αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο doctor-blade (γεγονός που οδηγεί σε χαμηλές αποδόσεις όπως αναφέρεται και στο κεφάλαιο 6.1).

Το DSSC\BB-15 παρουσιάζει επίσης πολύ χαμηλή απόδοση καθώς έπειτα από τη χρήση του ηλεκτρολύτη HPE, μεγάλο πλήθος των μορίων της χρωστικής αποκολλήθηκαν από το TiO₂ με αποτέλεσμα τη μείωση της απορρόφησης και του φωτορεύματος.

iv. DSSCs [Blackberries/Pt& C]



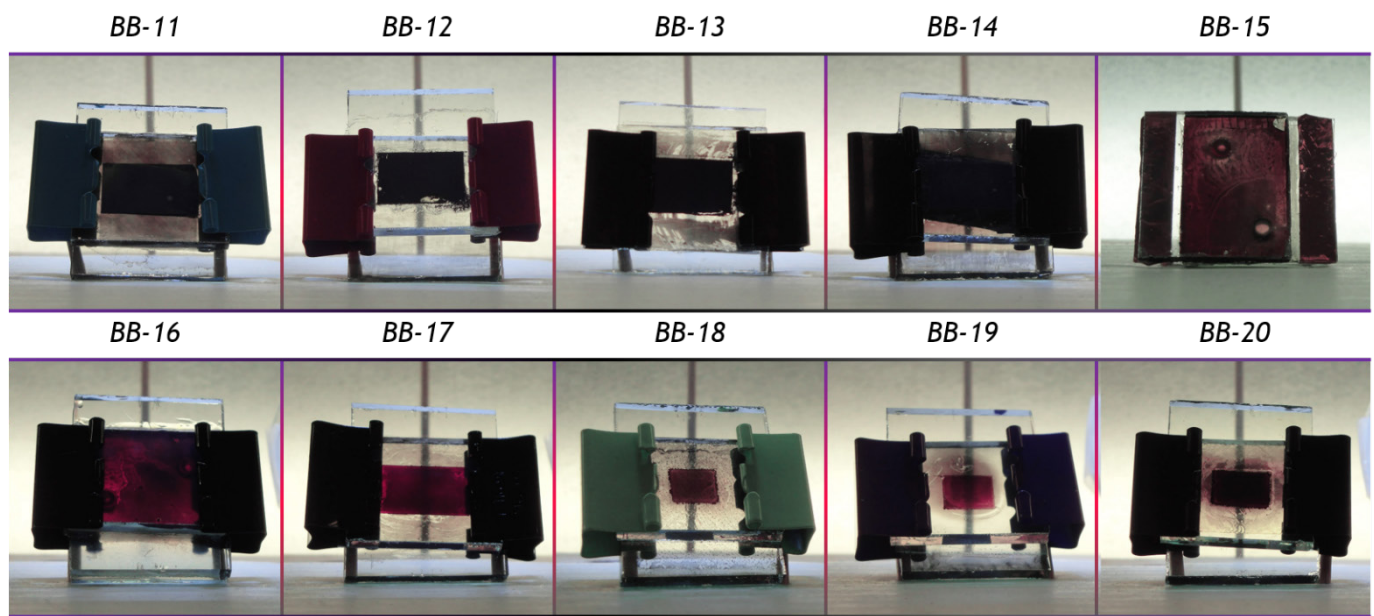
Διάγραμμα 6.12. Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης [$J - V$] DSSCs με ευαίσθητοποιητή blueberries σε φωτοάνοδο TiO₂ (70% κ.β) και αντιηλεκτρόδιο άνθρακα-πλατίνας υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός 100 mW/cm²).

Πίνακας 6.12. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
BB-16	0.25	FTO	1000	CB+Gr	EGE	0.119	2.880	0.374	0.455	0.683
BB-16 [mr]	0.25	FTO	1000	CB+Gr	EGE	0.155	3.456	0.389	0.443	0.887
BB-17	0.84	FTO	1500	CB+Gr	EGE	0.114	2.382	0.374	0.388	0.520
BB-18	0.25	FTO	1000	CB+Gr	EGE	0.164	1.963	0.589	0.569	0.658
BB-19	0.25	FTO	1500	Pt+CB+Gr	EGE	0.286	4.089	0.514	0.580	1.682
BB-20	0.25	FTO	1000	CB+Gr	EGE	0.172	2.505	0.534	0.514	0.976

TCO = Transparent Conductive Oxide, CE = Counter Electrode, EL = Electrolyte, CB = Carbon Black.

Παρατηρώντας τον Πίνακα 6.12, διακρίνεται η σημαντική διαφορά στην απόδοση του DSSC\BB-19, όπου έγινε η χρήση πλατίνας επιπρόσθετα των νανοσωματιδίων άνθρακα ως αντηλεκτρόδιο.

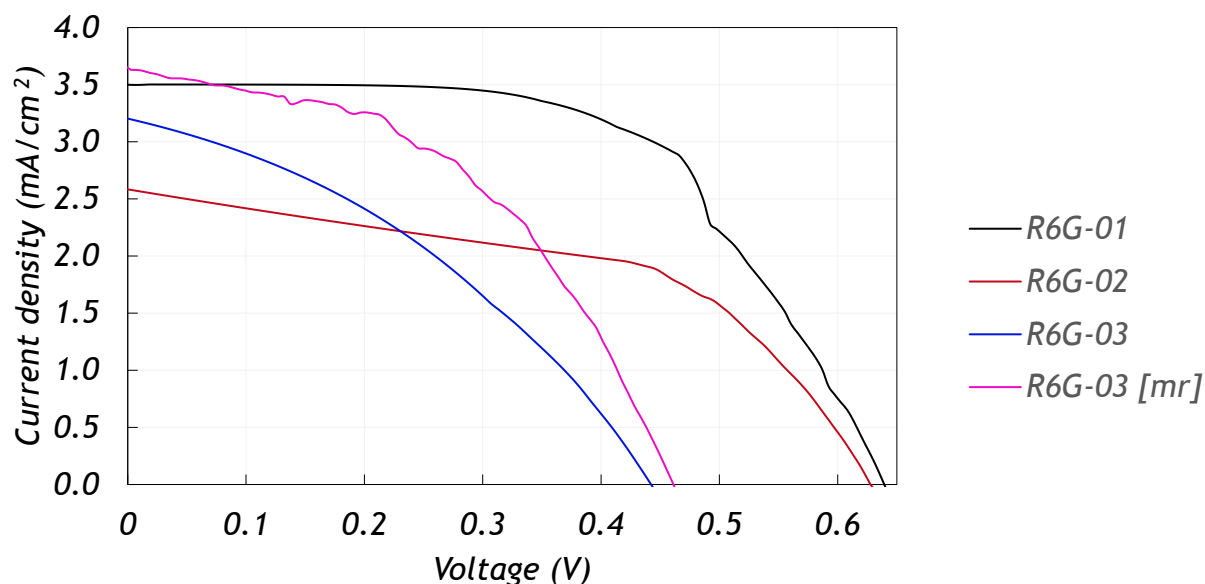


Εικόνα 6.7. Απεικόνιση DSSCs - Blackberries/Pt&C: BB-11 έως BB-20.

6.3. Ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα με Rhodamine 6G

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V curves) των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυττάρων με την οργανική χρωστική Rhodamine 6G (R6G).

i. DSSCs [Rhodamine 6G/Pt]



Διάγραμμα 6.13. Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης [J – V] DSSCs με ευαισθητοποιητή Rhodamine 6G σε φωτοάνοδο TiO_2 (70% κ.β) και αντιηλεκτρόδιο πλατίνας υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

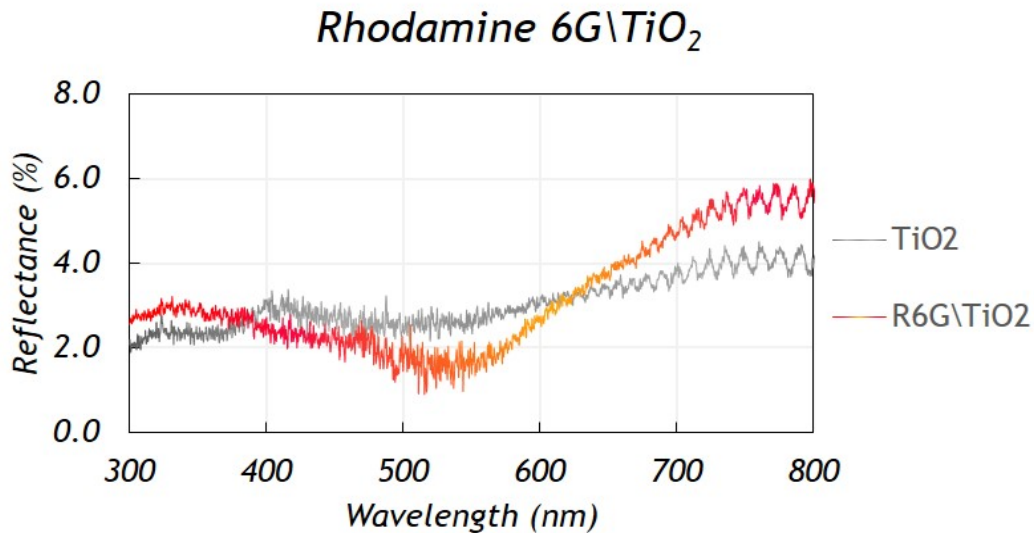
Πίνακας 6.13. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
R6G-01	0.25	FTO	1500	Pt	EGE	0.343	3.500	0.634	0.666	2.187
R6G-02	0.25	FTO	1500	Pt	EGE	0.209	2.570	0.619	0.525	1.435
R6G-03	0.25	ITO	1000	Pt	EGE	0.131	3.233	0.434	0.348	0.864
R6G-03 [mr]	0.25	ITO	1000	Pt	EGE	0.200	3.701	0.459	0.474	1.213

Οι αναφορές [mr], αντιπροσωπεύουν τις επαναληπτικές μετρήσεις των DSSCs με τη χρήση ανακλαστικής επιφάνειας (mirror). Επιπλέον: TCO = Transparent Conductive Oxide, CE = Counter Electrode, EL = Electrolyte, ff = fill factor.

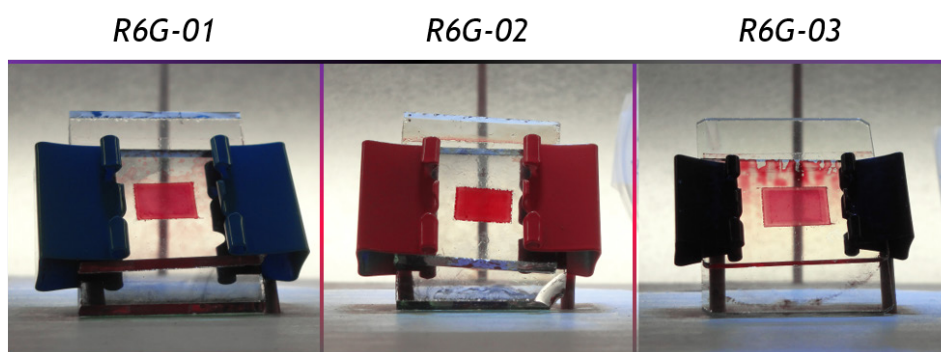
Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.13, η μικρότερη απόδοση στο DSSC/R6G-02 οφείλεται πιθανός σε συσσωμάτωση μορίων χρωστικής έπειτα από συν-ευαισθητοποίηση της rhodamine 6G με τη χρωστική carmine red (αναλύεται στο κεφάλαιο 3.4).

Γενικότερα, η χρωστική Rhodamine 6G παρουσίασε έντονη ευαισθησία κατά τη διάρκεια των μετρήσεων υπό προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας, εμφανίζοντας σημαντική διαφοροποίηση και απώλεια του φάσματος απορρόφησης έπειτα της πρώτης ακτινοβολήσης, μειώνοντας σημαντικά την φωτοβολταϊκή απόδοση των Rhodamine DSSCs.



Εικόνα 6.8. Ενδεικτικά φάσματα κατακόρυφης καθρεπτικής ανάκλασης του TiO₂, πριν και μετά την ευαισθητοποίηση με rhodamine 6G όπως μετρήθηκε με το όργανο ανακλαστικότητας FR-Basic.

Από τα παραπάνω φάσματα κατακόρυφης καθρεπτικής ανάκλασης, συμπεραίνουμε ότι η χρωστική Rhodamine 6G απορροφά από τα 400 ως τα 600 nm μήκους κύματος φωτός (με peak κοντά στα 540nm), ενώ συμβάλει σε επιπλέον ανάκλαση στα φάσματα που δεν δύναται να απορροφήσει (όπως χαρακτηριστικά παρατηρείται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος των 600 nm).

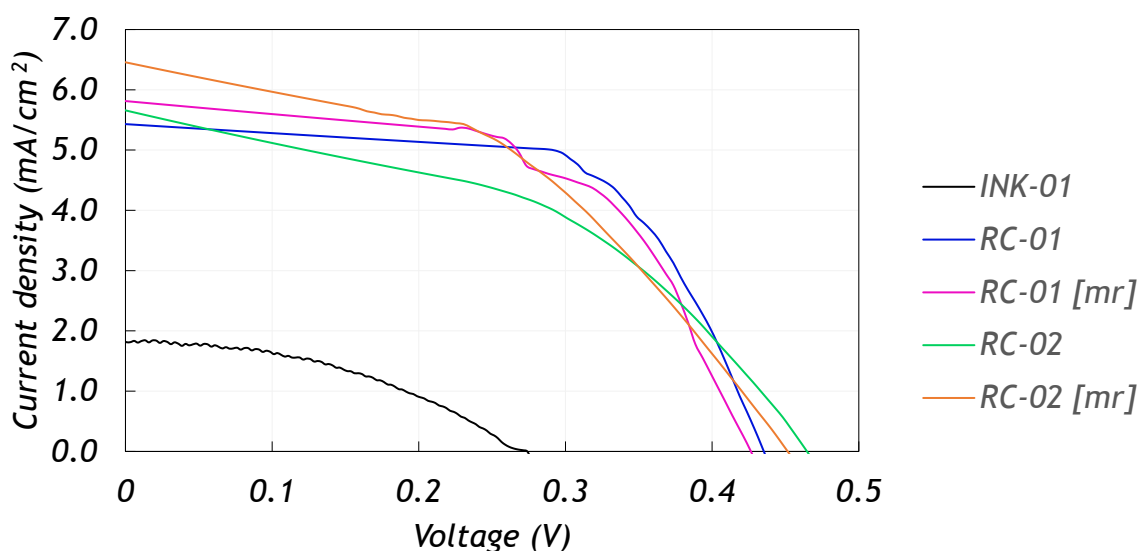


Εικόνα 6.9. Απεικόνιση DSSCs – Rhodamine 6G/Pt: R6G-01 έως R6G-03.

6.4. Ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα με άλλες φυσικές χρωστικές

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V curves) των ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυττάρων με τις χρωστικές: μπλε μελάνι (INK), red current (RC), Strawberries (SB) και Cherries (CH).

i. DSSCs [Dyes/Pt]



Διάγραμμα 6.14. Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης [$J - V$] DSSCs με ευαισθητοποιητές Ink και Red Currant σε φωτοάνοδο TiO_2 (70% κ.β) και αντιηλεκτρόδιο πλατίνας υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

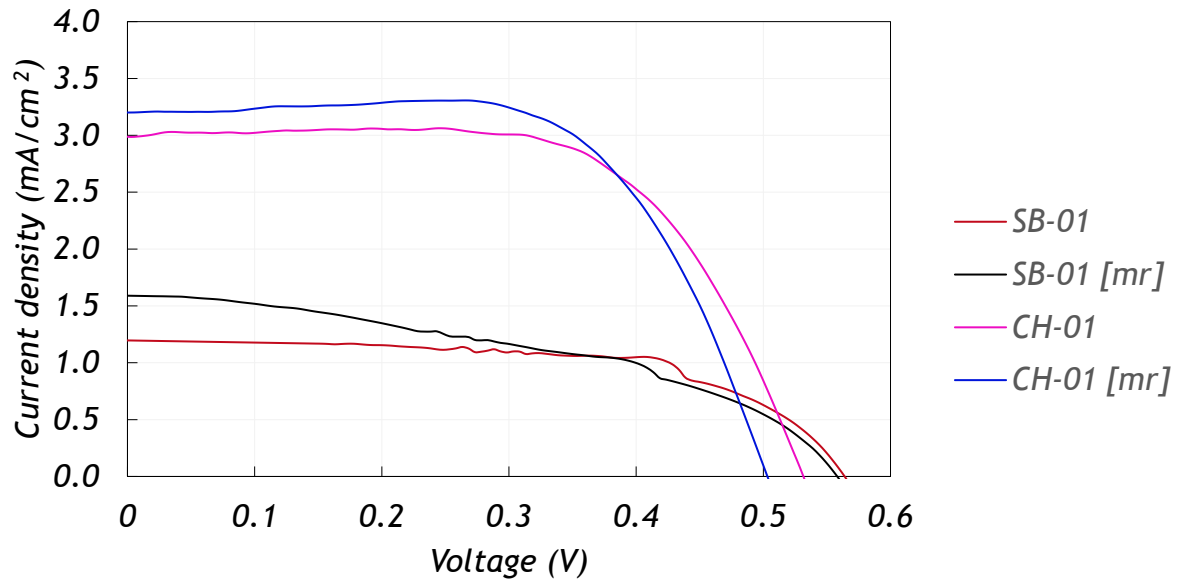
Πίνακας 6.14. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
INK-01	0.25	FTO	Blade	Pt	EGE	0.047	1.811	0.259	0.400	0.188
RC-01	0.25	FTO	1500	Pt	EGE	0.399	5.466	0.434	0.711	2.347
RC-01 [mr]	0.25	FTO	1500	Pt	EGE	0.382	5.835	0.419	0.708	2.306
RC-02	0.25	ITO/FTO	1000	Pt	EGE	0.314	5.703	0.464	0.459	1.717
RC-02 [mr]	0.25	ITO/FTO	1000	Pt	EGE	0.357	6.477	0.454	0.474	1.959

Οι αναφορές [mr], αντιπροσωπεύουν τις επαναληπτικές μετρήσεις των DSSCs με τη χρήση ανακλαστικής επιφάνειας (mirror). Επιπλέον: TCO = Transparent Conductive Oxide, CE = Counter Electrode, EL = Electrolyte, ff = fill factor.

Παρατηρώντας τον Πίνακα 6.14, συναντούμε παρόμοια απόδοση στο DSSC\RC-01 πριν και μετά τη μέτρηση με καθρέπτη, καθώς δεν επετεύχθη σημαντική αύξηση του φωτορεύματος έπειτα από την εφαρμογή καθρέπτη κάτωθεν του DSSC.

ii. DSSCs [Dyes/Pt]



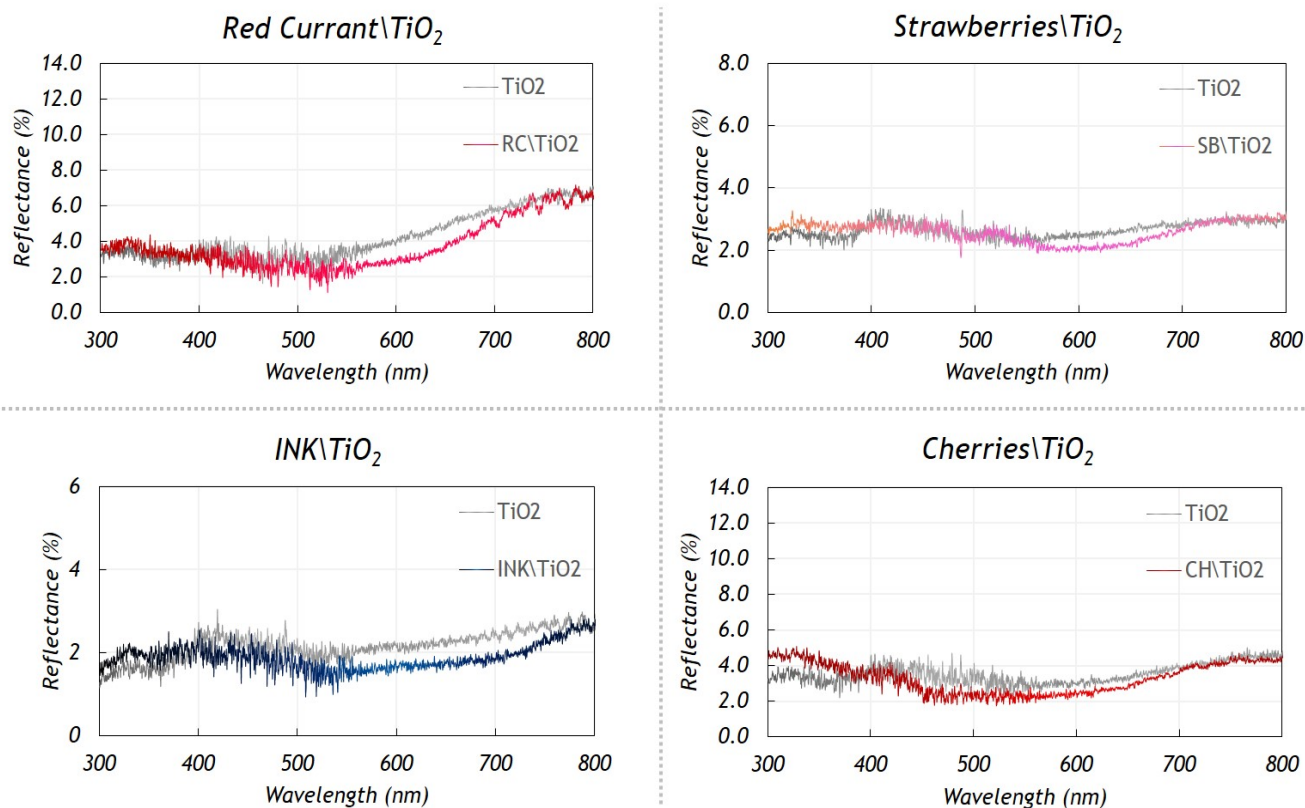
Διάγραμμα 6.15. Χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης [$J - V$] DSSCs με ευαισθητοποιητές Strawberries και Cherries σε φωτοάνοδο TiO_2 (70% κ.β) και αντιηλεκτρόδιο πλατίνας υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός 100 mW/cm^2).

Πίνακας 6.15. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

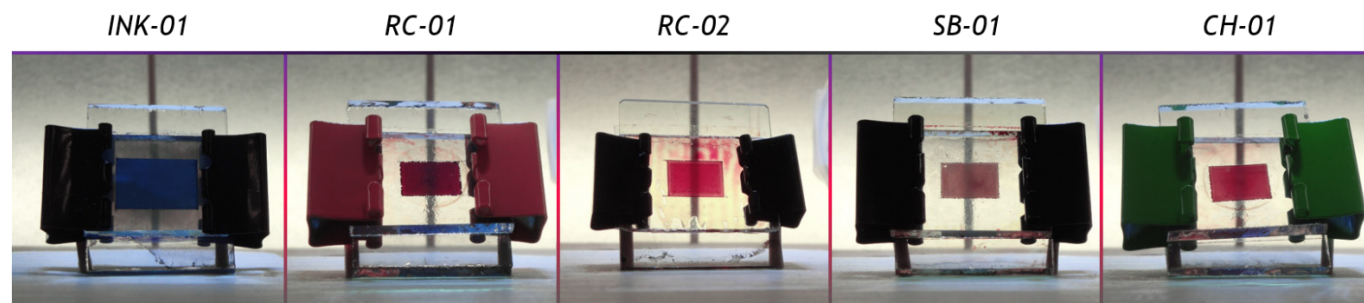
Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
SB-01	0.25	FTO	2500	Pt	EGE	0.119	1.200	0.579	0.576	0.427
SB-01 [mr]	0.25	FTO	2500	Pt	EGE	0.107	1.592	0.574	0.489	0.448
CH-01	0.25	FTO	2000	Pt	EGE	0.255	3.011	0.534	0.651	1.410
CH-01 [mr]	0.25	FTO	2000	Pt	EGE	0.290	3.272	0.509	0.659	1.611

Οι αναφορές [mr], αντιπροσωπεύουν τις επαναληπτικές μετρήσεις των DSSCs με τη χρήση ανακλαστικής επιφάνειας (mirror). Επιπλέον: TCO = Transparent Conductive Oxide, CE = Counter Electrode, EL = Electrolyte, ff = fill factor.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.15, παρατηρείται χαμηλή απόδοση στο DSSC ευαισθητοποιημένο με Strawberries συγκριτικά με τα υπόλοιπα berries, αποτέλεσμα που προκύπτει επίσης και από τα φάσματα ανάκλασης/απορρόφησης της Εικόνας 6.10.



Εικόνα 6.10. Ενδεικτικά φάσματα ανάκλασης του TiO₂, πριν και μετά την ευαισθητοποίηση με τις χρωστικές RC, SB, INK και CH όπως μετρήθηκε με το όργανο ανακλαστικότητας FR-Basic.

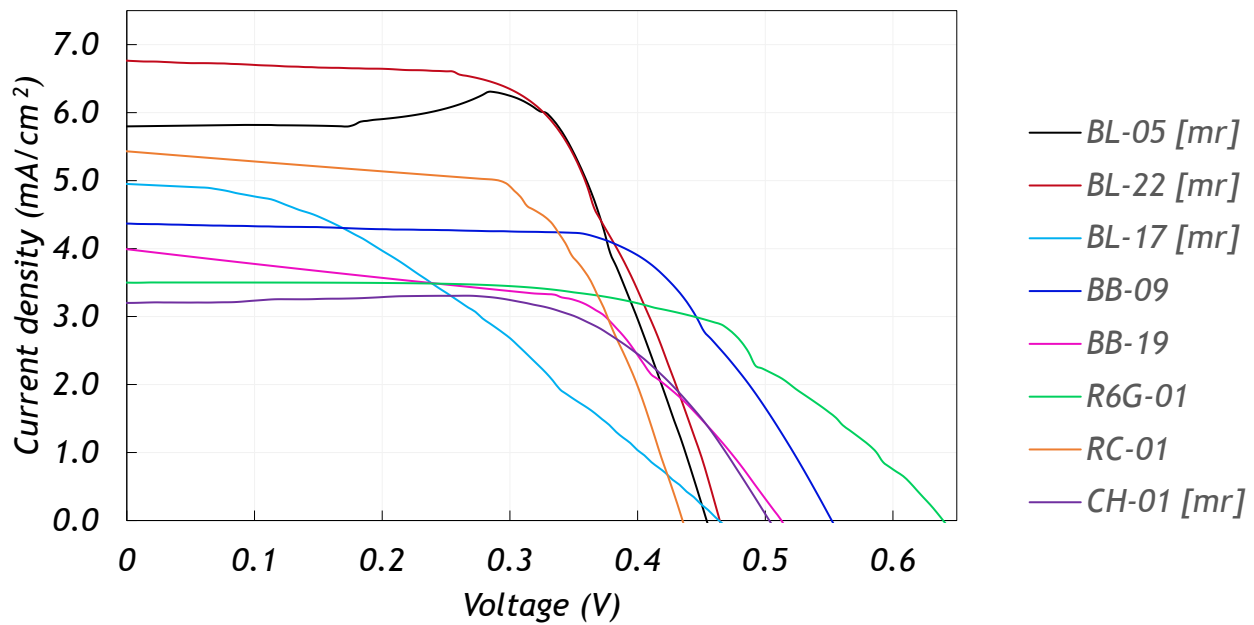


Εικόνα 6.11. Απεικόνιση DSSCs INK, RC, SB, CH με αντιηλεκτρόδιο πλατίνας.

6.5. Σύνοψη αποτελεσμάτων

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται μια σύνοψη των πειραματικών αποτελεσμάτων έπειτα από την ανάπτυξη και ευαισθητοποίηση των ηλιακών κυψελίδων με τις χρωστικές που αναφέρονται στα προηγούμενα κεφάλαια.

DSSCs Summary



Διάγραμμα 6.16. Σύνοψη αξιοσημείωτων αποτελεσμάτων πυκνότητας ρεύματος-τάσης [$J - V$] των μελετηθέντων DSSCs με τους ευαισθητοποιητές που αναφέρονται στα παραπάνω κεφάλαια υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός 100 mW/cm^2).

Πίνακας 6.16. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
BL-05 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.410	6.368	0.459	0.614	2.581
BL-22 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt+CB	EGE	0.524	6.731	0.469	0.685	3.091
BL-17 [mr]	0.25	FTO	1000	Gr+CB	EGE	0.211	4.978	0.459	0.421	1.224
BB-09	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.340	4.357	0.544	0.713	2.180
BB-19	0.25	FTO	1500	Pt+CB+Gr	EGE	0.286	4.089	0.514	0.580	1.682
R6G-01	0.25	FTO	1500	Pt	EGE	0.343	3.500	0.629	0.666	2.187
RC-01	0.25	FTO	1500	Pt	EGE	0.399	5.466	0.434	0.711	2.347
CH-01 [mr]	0.25	FTO	2000	Pt	EGE	0.290	3.272	0.509	0.659	1.611

Οι αναφορές [mr], αντιπροσωπεύουν τις επαναληπτικές μετρήσεις των DSSCs με τη χρήση ανακλαστικής επιφάνειας (mirror). Επιπλέον: CE = Counter Electrode, CB = Carbon Black, Gr = Graphite, EL = Electrolyte, ff = fill factor.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.16, διακρίνεται η διαφοροποίηση στην απόδοση των DSSCs με τη χρήση σωματιδίων άνθρακα ως αντιηλεκτρόδιο. Έπειτα από πληθώρα πειραματικών μετρήσεων στα δείγματα που αναπτύχθηκαν, το DSSC που εμφάνισε την υψηλότερη απόδοση ήταν το BL-22 ($\eta = 3.09\%$) το οποίο είχε ως αντιηλεκτρόδιο συνδυασμό πλατίνας και αιθάλης.

Παρόμοια δείγματα που αναπτύχθηκαν με τη χρήση πλατίνας/άνθρακα ως CE, επέδειξαν χαμηλότερη απόδοση από αυτή του προαναφερθέντος, αλλά και χαμηλότερη από τα DSSCs με την αποκλειστική χρήση πλατίνας. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι το μέγεθος αλλά και το πάχος ανάπτυξης υμενίου νανοσωματιδίων αιθάλης πρέπει να είναι πρωταρχικά καθορισμένο με σκοπό τη βέλτιστη φωτοβολταϊκή απόδοση των DSSCs (J. Kim & Rhee, 2012; Murakami et al., 2006).

Επιπλέον, είναι εμφανής η χαμηλότερη απόδοση των DSSCs στα οποία δεν έγινε χρήση πλατίνας. Συγκεκριμένα το DSSC που εμφάνισε την υψηλότερη απόδοση με την αποκλειστική χρήση σωματιδίων άνθρακα ως αντιηλεκτρόδιο ήταν το BL-17 ($\eta = 1.2\%$), ενώ παρατηρείται σημαντική διαφορά στο αντίστοιχο DSSC με την αποκλειστική χρήση πλατίνας BL-05 ($\eta = 2.6\%$).

Γενικά συμπεραίνεται ότι μια περισσότερο λεπτομερής προσέγγιση όσο αφορά τα αντιηλεκτρόδια άνθρακα, δύναται να μειώσει αρκετά το κόστος ανάπτυξης των DSSCs πετυχαίνοντας υψηλές φωτοβολταϊκές αποδόσεις.

Συγκεντρωτικά, η χρωστική Blueberries επέφερε τις υψηλότερες τιμές φωτορεύματος και συνολικής απόδοσης των DSSCs από τις υπόλοιπες. Αξίζει να σημειωθεί ότι η χρωστική Rhodamine 6G εμφάνισε τις υψηλότερες τιμές τάσης ανοιχτού κυκλώματος (V_{OC}), η οποία όμως παρουσίασε έντονη ευαισθησία υπό ακτινοβολία 1.5 A.M., με σημαντική απώλεια ικανότητας απορρόφησης του φωτός έπειτα από σύντομο χρονικό διάστημα.

Επιπλέον, παρατηρείται μια σημαντική ενίσχυση του φωτορεύματος έπειτα από την τοποθέτηση επιφάνειας υψηλής ανακλαστικότητας κάτωθεν των κυψελίδων, όπου σημειώθηκε 15% αύξηση της απόδοσης κατά μέσο όρο.

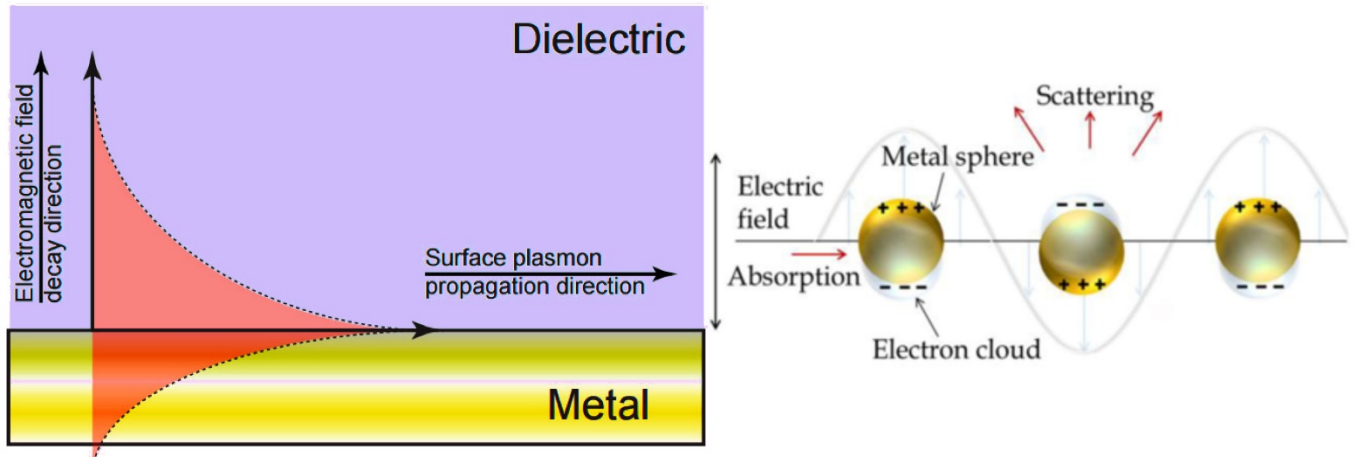
Πλασμονικά Νανοσωματίδια

7. ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ ΠΛΑΣΜΟΝΙΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

7.1. Πλασμόνια επιφάνειας

Τα μέταλλα έχουν μια ιδιαίτερη ηλεκτροδυναμική απόκριση στο φως η οποία βασίζεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου του εισερχόμενου φωτός. Βασικό δημιούργημα αυτής της αλληλεπίδρασης είναι η δημιουργία μιας δέσμιας κατάστασης μεταξύ φωτονίου-ηλεκτρονίου η οποία ονομάζεται πλασμόνιο. Τα πλασμόνια επιφάνειας δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση φωτός-ύλης στη διεπιφάνεια μετάλλου-

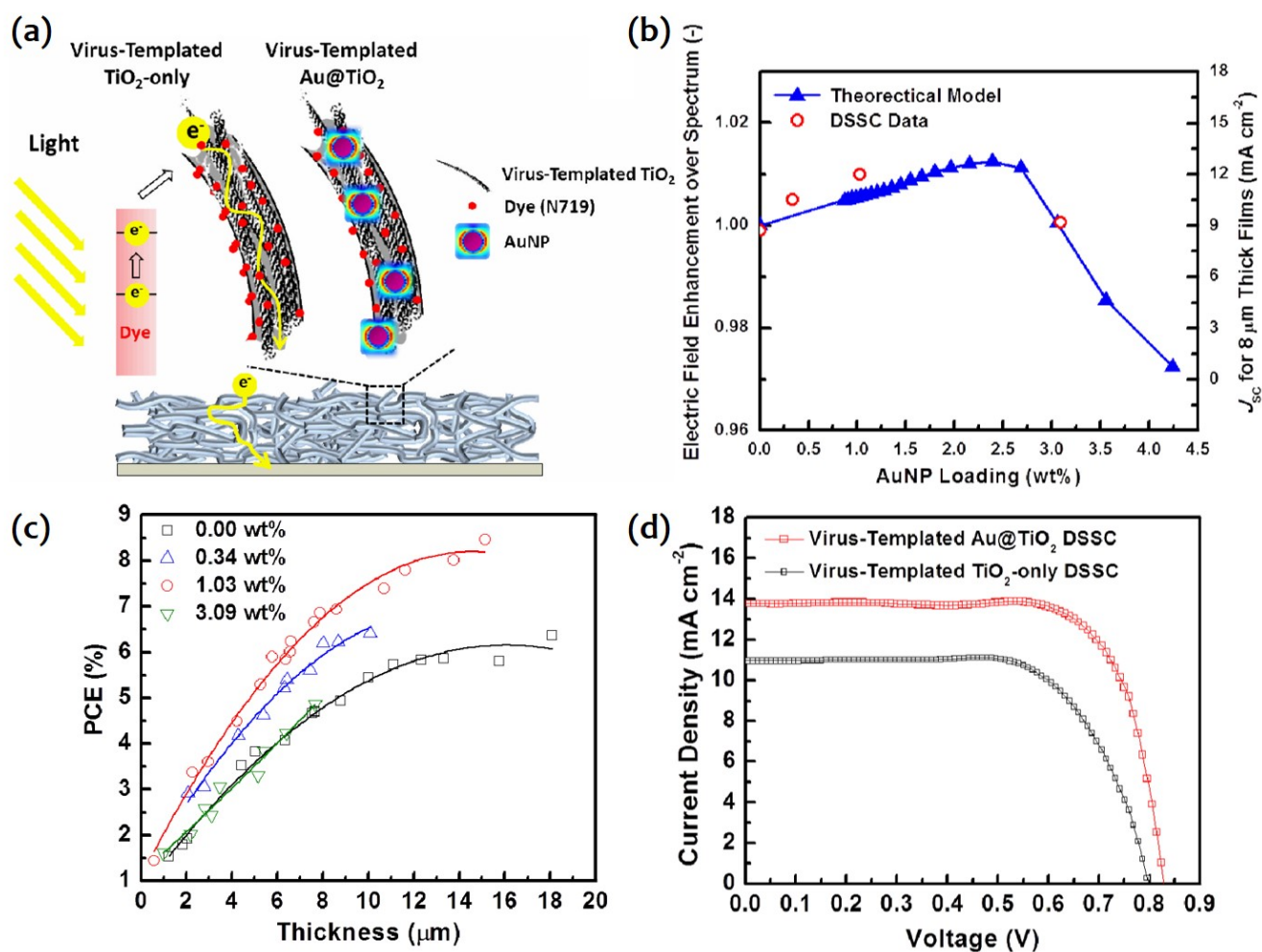
διηλεκτρικού και πρόκειται για ένα δέσμιο κύμα, ουσιαστικά μια δέσμια κατάσταση φωτονίου-πλασμονίου, και ονομάζεται πλασμόνιο επιφάνειας. Τα πλασμόνια επιφάνειας είναι εντοπισμένα στην διεπιφάνεια μετάλλου-διηλεκτρικού και διαδίδονται κατά μήκος της, με τα πεδία να φθίνουν εκθετικά μακριά από αυτήν (Λοιδωρίκης, 2011).



Εικόνα 7.1. Σχηματική κατανομή του πεδίου συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων (SPR) σε διεπαφή μετάλλου-διηλεκτρικού, και απεικόνιση της πλασμονικής ταλάντωσης μεταλλικών σφαιρών (μετατόπιση του νέφους ηλεκτρονίων αγωγιμότητας σε σχέση με τους πυρήνες) (Roh, Chung & Lee, 2011).

Με σκοπό την ενίσχυση των οπτικών ιδιοτήτων του TiO_2 , έχουν δημοσιευθεί πληθώρα μελετών εισαγωγής μεταλλικών νανοσωματιδίων στη μεσοπορώδη δομή του, όπως ο χρυσός (Au) (Dai et al., 2017; Lagos, Sigalas & Lidorikis, 2011; Y. Li et al., 2017; B. Lu et al., 2016), ο αργυρός (Ag) (L. Chen et al., 2017; Y. Liu et al., 2017; Ong et al., 2016), ο χαλκός (Cu) (Clarizia et al., 2016; P.-H. Liu et al., 2017; Sugawa et al., 2017) και το βισμούθιο (Bi) (Sun et al., 2017), τα οποία εμφανίζουν ισχυρή οπτική απορρόφηση λόγω του φαινομένου συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων (SPR) το οποίο εντοπίζεται σε συγκεκριμένα μήκη κύματος του προσπίπτοντος φωτός ανάλογα του μεγέθους και του σχήματος των νανοσωματιδίων αλλά και της διηλεκτρικής σταθεράς του διηλεκτρικού μέσου. Αυτή η ιδιότητα έχει ενσωματωθεί σε φωτοανόδους DSSCs με σκοπό την αύξηση της συγκομιδής φωτός (P.-Y. Chen et al., 2013; N. Yang et al., 2012). Πιο συγκεκριμένα, στη μελέτη των Chen et al., αναφέρεται ότι η εισαγωγή νανοσωματιδίων χρυσού (Au) διαμέτρου 20nm σε μεσοπορώδες υμένιο TiO_2 ευαισθητοποιημένο με N719 ενίσχυσε την απόδοση των DSSCs κατά 40% (από 6.03% σε 8.46%) με περιεκτικότητα AuNPs 1.03 wt% (P.-Y. Chen et al., 2013). Σε μελέτη των Wang et al., αναδεικνύεται ότι η εισαγωγή νανοσωματιδίων Au δύναται να βελτιώσει τη φωτοβολταϊκή απόδοση των DSSCs λόγω της αυξημένης οπτικής διαδρομής μέσω σκέδασης και αντανάκλασης του φωτός (Q. Wang et al., 2013). Όσο αφορά τον άργυρο (Ag), με σκοπό να

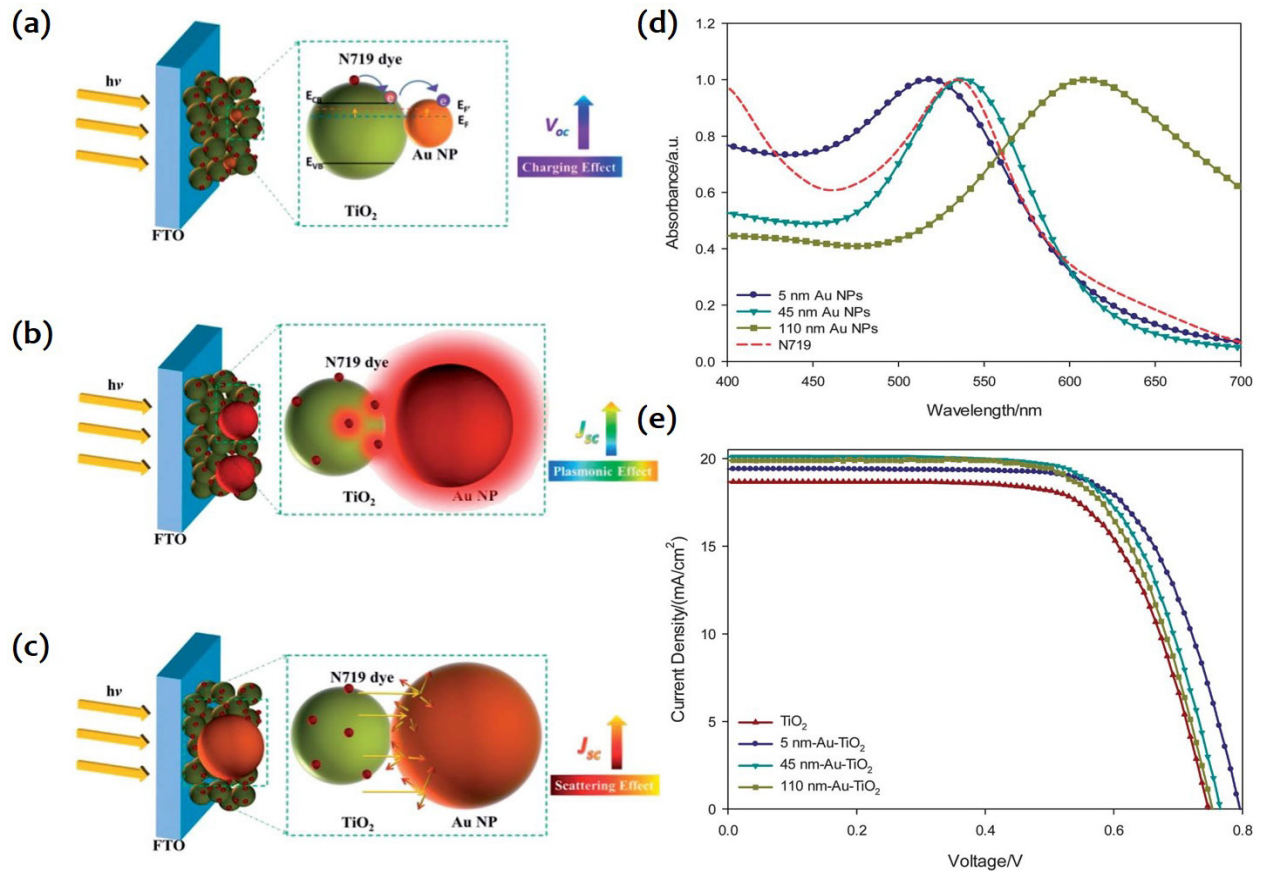
αποφευχθεί το έντονο φαινόμενο της διάβρωσης, σε μελέτη των Hwang et al. παρασκευάστηκαν νανοδομές $\text{SiO}_2@\text{Ag}@\text{TiO}_2$, στις οποίες η επικάλυψη του SiO_2 απέτρεψε τη διάβρωση των νανοσωματιδίων αργύρου διαμέτρου 15nm από τον ηλεκτρολύτη I^-/I_3^- , παρουσιάζοντας ενίσχυση στη σκέδαση και αντανάκλαση του φωτός με αποτέλεσμα αύξηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης κατά 28% (από 6.8% σε 8.7%) με περιεκτικότητα AgNPs 0.40 wt% (Hwang, Roh & Jang, 2013).



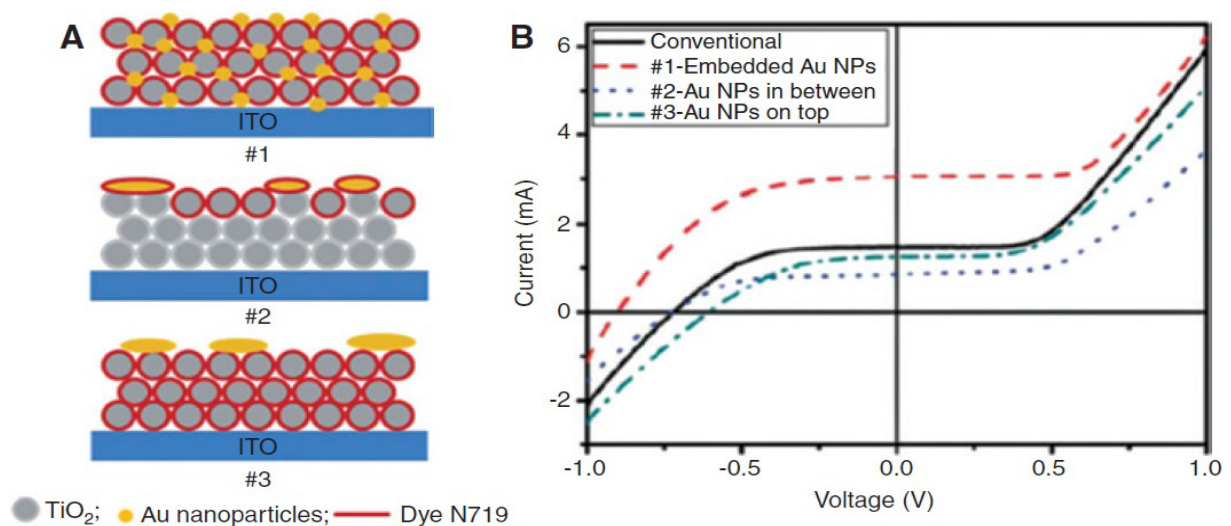
Εικόνα 7.2. (α) Δομές και μηχανισμοί των DSSCs με TiO_2 και $\text{Au}@\text{TiO}_2$, (β) η εξάρτηση της ενίσχυσης των DSSCs από τη συγκέντρωση AuNP σε υμένια TiO_2 πάχους 8 μm , (γ) η επίδραση των LSPs στην απόδοση των DSSCs επί της συγκέντρωσης των AuNPs σε φωτοανόδους με διαφορετικά πάχη και (δ) J-V καμπύλες του αποδοτικότερου DSSC με και χωρίς AuNPs (συγκέντρωση AuNP = 1,03% κ.β., PCE = 8,46%, FF = 74%, ~15,1 μm έναντι του συμβατικού TiO_2 με PCE = 6,03%) (P.-Y. Chen et al., 2013).

Σε μελέτη των Wang et al., παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα των Au-TiO_2 -DSSCs, ρυθμίζοντας τα μεγέθη των AuNPs από 5nm έως 110nm, όπου αναδεικνύονται τα φαινόμενα φωτοβολταϊκής φόρτισης, πλάσμονικού συντονισμού και σκέδασης των AuNPs τα οποία συνυπάρχουν αλλά επιλεκτικά κυριαρχούν σε διαφορετικά μεγέθη. Ως αποτέλεσμα, επιτυγχάνεται μέγιστη απόδοση

10.8% εισάγοντας 5nm AuNPs-TiO₂ σε DSSC με ευαισθητοποιητή N719 (AuNPs 45nm: 10.5%, AuNPs 110nm: 10.2%) έναντι 9.6% του συμβατικού TiO₂ (Q. Wang et al., 2013).



Εικόνα 7.3. Σχηματική απεικόνιση της επίδρασης διαφορετικών διαστάσεων νανοσωματιδίων χρυσού (a) AuNPs 5nm: φωτοβολταϊκή φόρτιση, (b) AuNPs 45nm: πλασματικό αποτέλεσμα (c) AuNPs 110nm: σκέδαση φωτός. (d) Φάσματα απορρόφησης διαφορετικών μεγεθών AuNPs σε νερό (συμπαγής γραμμή) και της χρωστικής N719 σε αιθανόλη (διακεκομμένη γραμμή). (e) J-V καμπύλες Au-TiO₂-DSSCs και TiO₂-DSSCs υπό 100mW/cm² (Q. Wang et al., 2013).



Εικόνα 7.4. (A) Σχηματικά διαγράμματα τριών διαφορετικών διατάξεων AuNPs/χρωστικής/TiO₂ και (B) καμπύλες I-V των αντίστοιχων DSSCs (Gangadharana et al., 2017)

Συνοπτικά, τα νανοσωματίδια χρυσού έχουν επιδείξει καλύτερη εναρμόνιση και επιδόσεις εντός των DSSCs, λόγω της σημαντικής συμβολής τους στη βελτίωση των οπτικών ιδιοτήτων της εκάστοτε φωτοανόδου αλλά και της ευρωστίας των AuNPs στις συνθήκες που τα περιβάλλουν, εν αντιθέσει των υπολοίπων νανοσωματιδίων. Γενικότερα, η επίδραση των νανοσωματιδίων των ευγενών μετάλλων εξακολουθεί να είναι αμφιλεγόμενη σχετικά με τη μακροπρόθεσμη συμβολή τους στα DSSCs και απαιτούνται συστηματικές μελέτες για τον ακριβή ρόλο τους σε μελλοντικές έρευνες.

Προσομοιώσεις

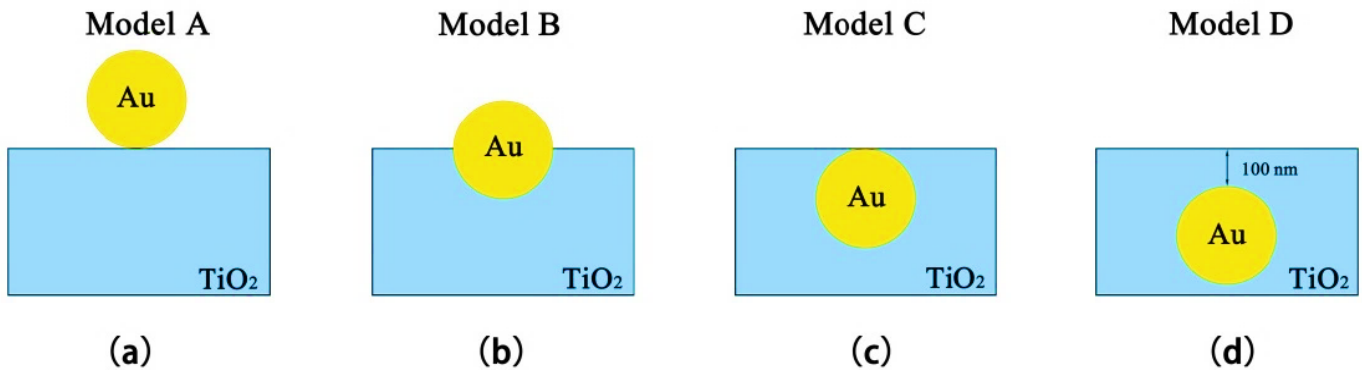
8. ΠΛΑΣΜΟΝΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

8.1. Εισαγωγή πλασμονικών νανοσωματιδίων σε φωτοάνοδο

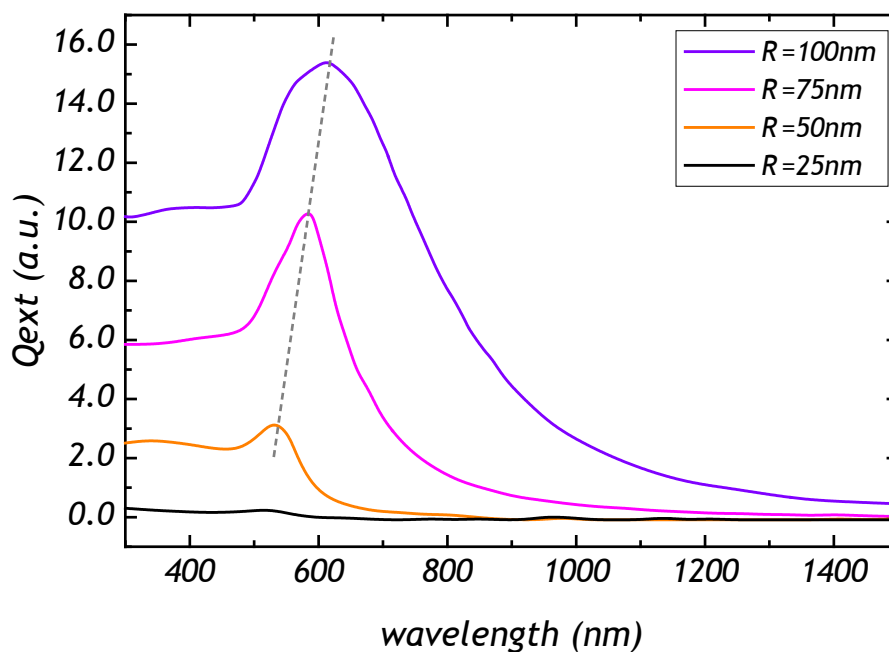
Η μελέτη ενίσχυσης της φωτοβολταϊκής απόδοσης των DSSCs με την εισαγωγή πλασμονικών νανοσωματιδίων έγινε υπολογιστικά συναρτήσεως των πειραματικών αποτελεσμάτων και σε συμφωνία με πρόσφατες σχετικές δημοσιεύσεις. Πιο συγκεκριμένα, σε υπολογιστική έρευνα των Yao et al., γίνεται ανάλυση του εντοπισμένου συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων (LSPR) νανοσωματιδίων χρυσού (AuNPs), και οι επιδράσεις τους σε σύνθετο φωτοκαταλύτη Au@TiO₂, σε διαφορετικά μεγέθη και σχήματα. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο πεπερασμένων διαφορών στο πεδίο του χρόνου (Finite Difference Time Domain: FDTD). Επιπλέον, αναφέρονται και οι μεταβολές των LSPR συναρτήσεως του μεγέθους, του σχήματος και της θέσης των νανοσωματιδίων Au στο TiO₂ (G.-Y. Yao, Liu & Zhao, 2018).

Συγκεκριμένα αναφέρεται ότι όταν τα AuNPs ενσωματώνονται πλήρως στο μεσοπορώδες TiO₂, οι πλασμονικοί συντονισμοί προκαλούν απορροφήσεις πολλαπλών κορυφών. Γενικότερα, τα αποτελέσματα LSPR εξαρτώνται σημαντικά από τη θέση των νανοσωματιδίων Au στο TiO₂ και όσο η θέση των AuNPs βυθίζεται σταδιακά στο υπόστρωμα TiO₂, το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο σταδιακά αυξάνεται. Από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων των AuNPs, αξίζει να σημειωθεί ότι όταν οι νανοσφαίρες τοποθετούνται εσωτερικά σε βάθος 100nm TiO₂, οι τοπικές εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου παρουσιάζουν τη μέγιστη τιμή και παράγουν δύο ισχυρές κορυφές απορρόφησης στην περιοχή του ορατού φωτός, οι οποίες μετατοπίζονται καθώς η θέση των νανοσφαιρών αναδύεται βαθμιαία στο TiO₂.

8.1.1. Νανοσφαίρες χρυσού



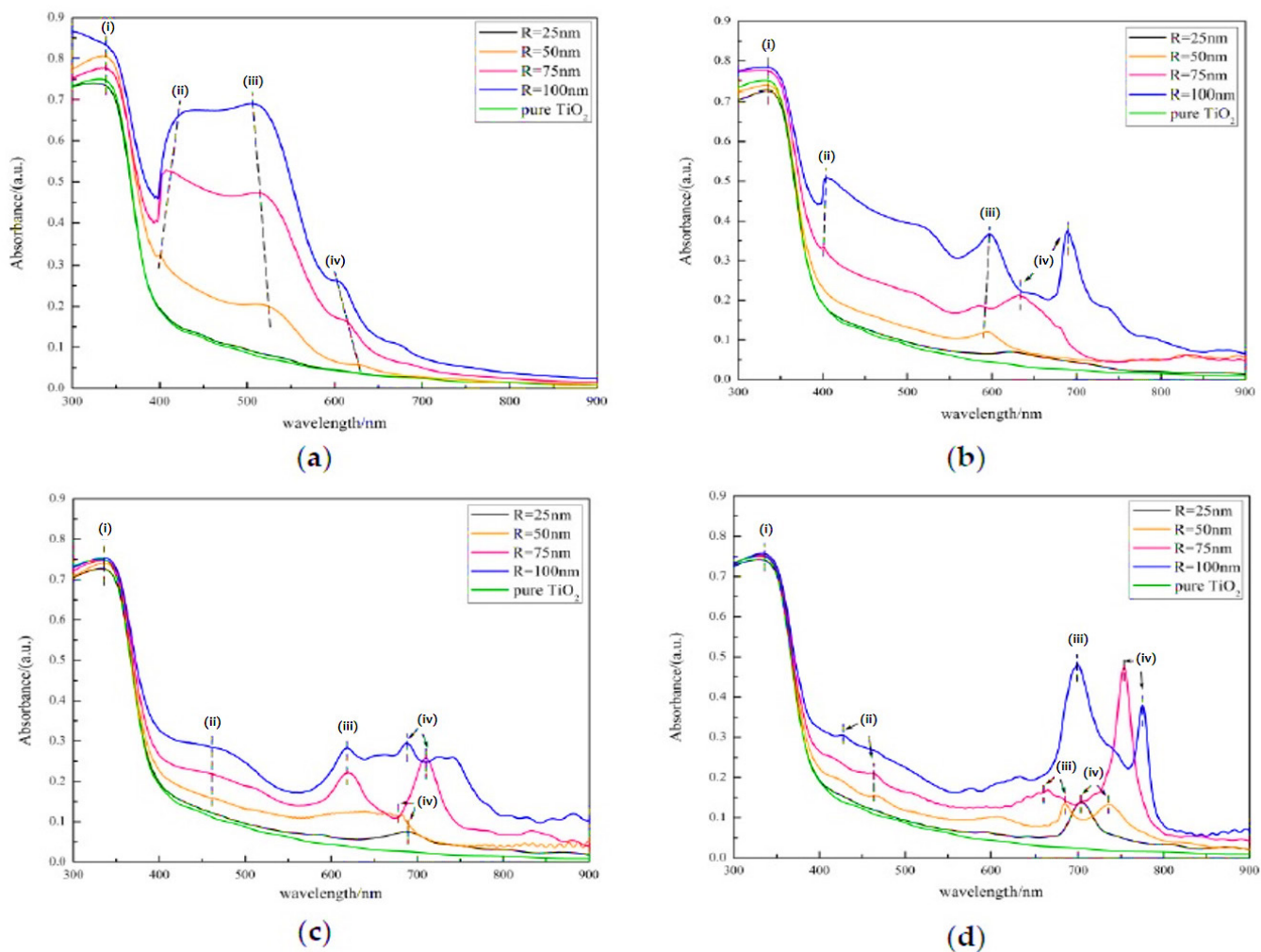
Εικόνα 8.1. Η θέση του νανοσωματιδίου Au στο μεσοπορώδες TiO_2 : (α) σε επαφή με την επιφάνεια του TiO_2 , (β) μισο-ενσωματωμένο στο TiO_2 και το κέντρο του AuNP συμπίπτει με την επιφάνεια του TiO_2 , (γ) πλήρως ενσωματωμένο στο υπόστρωμα TiO_2 και (d) ενσωματωμένο στο TiO_2 σε βάθος 100 nm κάτω από την επιφάνειά του (G.-Y. Yao, Liu & Zhao, 2018).



Διάγραμμα 8.1. Τα φάσματα απορρόφησης απομονωμένων νανοσφαιρών Au με διαφορετικές διαμέτρους.

Πίνακας 8.1. Η ηλεκτρική ένταση κοντά στο πεδίο των AuNPs συναρτήσει της διαμέτρου.

Ακτίνα/nm	Η μέγιστη απορρόφηση του LSPR/nm	E^2
25	517	4.400
50	530	5.983
75	581	6.412
100	610	4.883



Διάγραμμα 8.2. Τα φάσματα απορρόφησης των νανοσφαιρών AuNPs σε TiO_2 με διαφορετικές ακτίνες και θέση: (a) Model A, (b) Model B, (c) Model C, και (d) Model D όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 8.1 (G.-Y. Yao, Liu & Zhao, 2018).

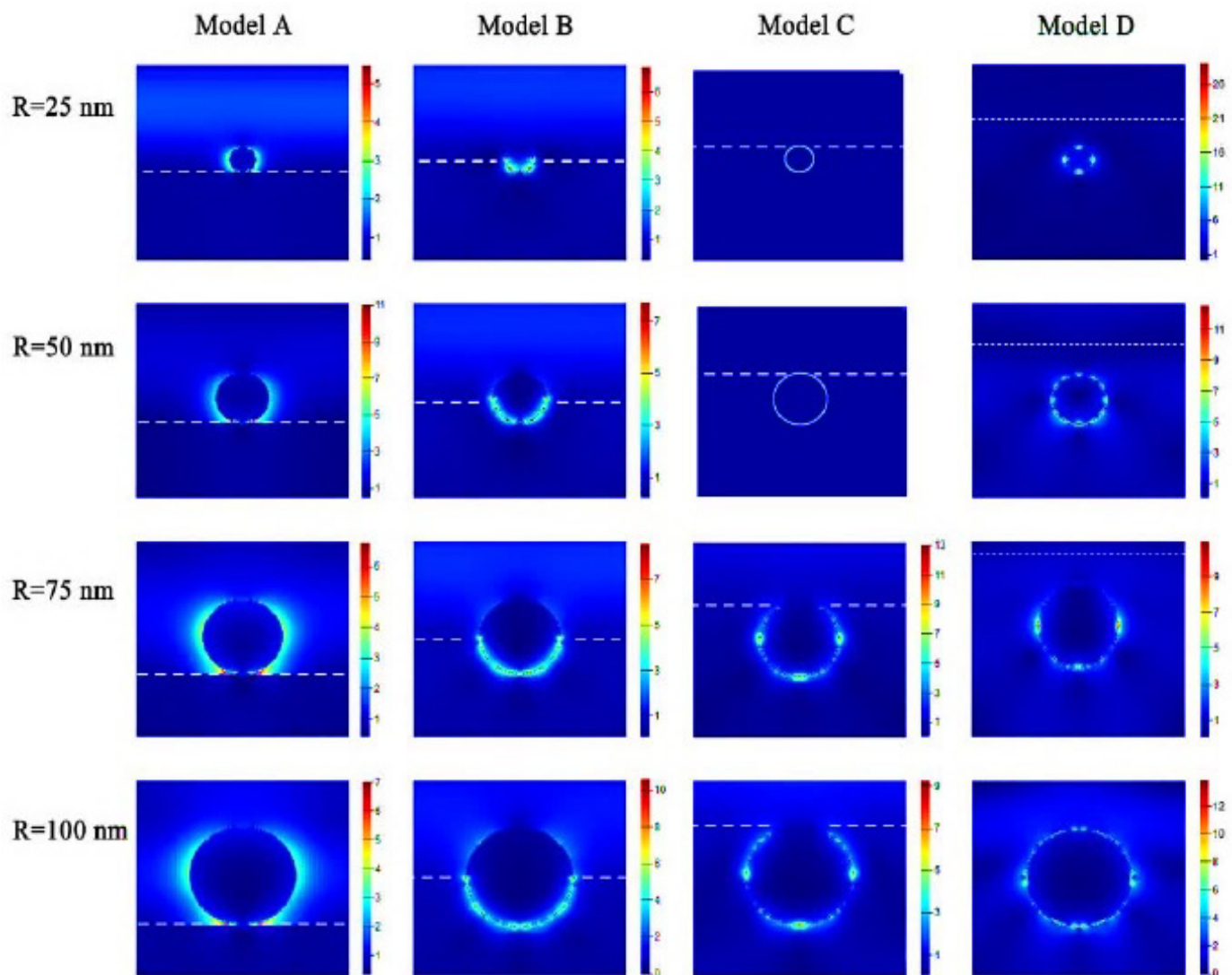
Από το παραπάνω Διάγραμμα 8.2, συμπεραίνεται ότι η κορυφή απορρόφησης των LSPR μετατοπίζεται προς το κόκκινο χρώμα (μεγαλύτερο μήκος κύματος) καθώς οι νανοσφαίρες Au βυθίζονται βαθμιαία στο υπόστρωμα TiO_2 . Αυτές οι μετατοπίσεις προκύπτουν εξαιτίας της συνολικής αύξησης του δείκτη διάθλασης, δηλαδή του διηλεκτρικού μέσου που περιβάλλει πλέον τις νανοσφαίρες Au. Οι νανοδομές πυρήνα-κελύφους (core-shell) Au@TiO_2 , έχουν δείκτη διάθλασης ≈ 2.5 , ενώ οι δομές με εκτεθειμένα τα σωματίδια χρυσού έχουν δείκτη διάθλασης ≈ 1.4 (G.-Y. Yao, Liu & Zhao, 2018).

Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση των AuNPs - 100nm - Model A, παρατηρούνται τέσσερις κορυφές απορρόφησης στα ~ 350 , ~ 420 , ~ 520 , και $\sim 610\text{nm}$ στο Διάγραμμα 8.2 (a). Η κορυφή απορρόφησης στα $\sim 350\text{nm}$ αποτελεί αναμφισβήτητο προϊόν του TiO_2 , το οποίο επισημαίνεται ως "(i)" και προσδιορίζει μια ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ Au και TiO_2 . Αυτή η αλληλεπίδραση καθορίζεται κυρίως από τις διεπιφανειακές ηλεκτρονιακές καταστάσεις, με αποτέλεσμα τη

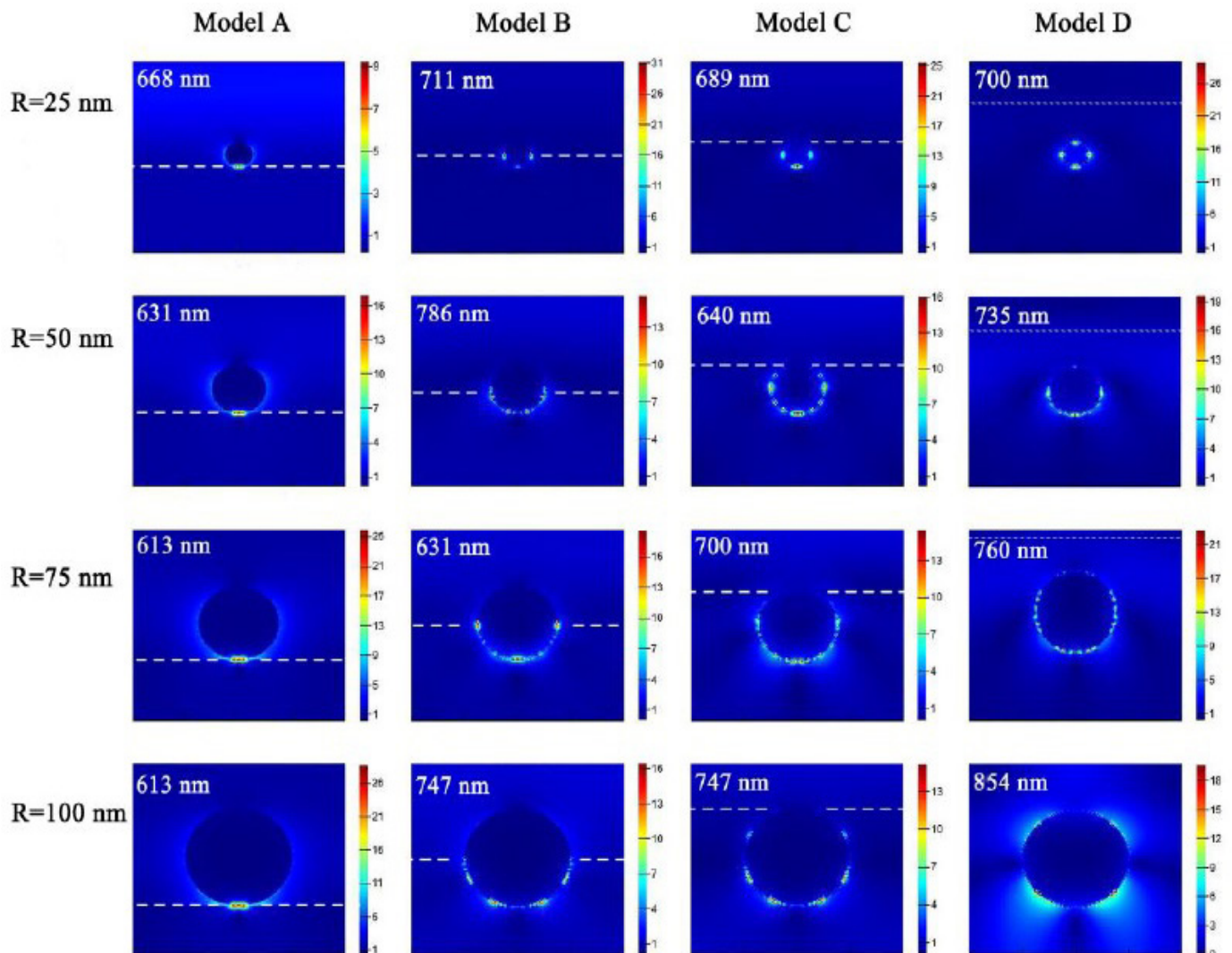
μετάβαση ηλεκτρονίων από τις υψηλά κατεχόμενες καταστάσεις των νανοσωματιδίων Au στη ζώνη σθένους του υποστρώματος TiO_2 (Jiang & Zhao, 2017). Συνεπώς, η κορυφή απορρόφησης που στα $\sim 420\text{nm}$ αποδίδεται στις ηλεκτρονιακές μεταβάσεις μεταξύ των AuNPs και του TiO_2 , το οποίο επισημαίνεται ως "(ii)" στο Διάγραμμα 8.2 (α). Σύμφωνα με δημοσιευμένες πειραματικές μετρήσεις, η κορυφή απορρόφησης στα $\sim 520\text{nm}$ προκαλείται από τις επιδράσεις των LSPR, το οποίο επισημαίνεται ως "(iii)". Υπάρχει άλλη μια κορυφή απορρόφησης στα $\sim 610\text{nm}$, η οποία είναι επισημαίνεται ως "(iv)", η οποία οφείλεται στο γεγονός ότι τα ενεργειακά επίπεδα των νανοσωματιδίων δεν είναι συνεχή σε σύγκριση με τα συμπαγή (bulk) υλικά αλλά διακρίνονται λόγω των επιδράσεων των κβαντικών μεγεθών το οποίο δύναται να εμφανίζει σε αιχμηρές και έντονες απορροφήσεις που αντιστοιχούν στις μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών ζωνών των νανοσωματιδίων (Rao et al., 2002). Σε μελέτες των Guerrisi και Liu, αναφέρεται ότι το άκρο της απορρόφησης των AuNPs, μπορεί να θεωρηθεί ότι οφείλεται στις μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών ζωνών των AuNPs, βρίσκεται στα $\sim 1.94\text{ eV}$ ($\sim 640\text{nm}$) (Guerrisi, Rosei & Winsemius, 1975; L. Liu et al., 2014).

Όταν η ακτίνα των νανοσφαιρών Au μειώνεται από 100 σε 25nm , αυτές οι τέσσερις κορυφές απορρόφησης διαφοροποιούνται: (1) οι ιδιότητες απορρόφησης λόγω του υποστρώματος TiO_2 δεν παρουσιάζουν καμία προφανή μεταβολή, (2) η κορυφή απορρόφησης λόγω ηλεκτρονιακών μεταβάσεων μεταξύ AuNPs και TiO_2 μεταβάλλονται σταδιακά σε μικρότερα μήκη κύματος (μπλε μετατόπιση), (3) η κορυφή απορρόφησης των LSPR AuNPs μεταβάλλεται σταδιακά και μειώνεται βαθμιαία λόγω του μεγέθους των NPs και (4) οι κορυφές απορρόφησης λόγω μεταβάσεων μεταξύ των ενεργειακών ζωνών των AuNPs μειώνεται σταδιακά υποδηλώνοντας ότι η οπτική απορρόφηση των νανοσφαιρών Au επηρεάζεται σημαντικά (Pakizeh, 2011). Στη συγκεκριμένη μελέτη των Yao et al., αναφέρεται ότι στην περίπτωση των 25nm AuNPs, παρουσιάζεται μικρή μεταβολή των ιδιοτήτων οπτικής απορρόφησης, υποδηλώνοντας χαμηλή απόκριση στο προσπίπτον φως. Επιπλέον, όσο αφορά τις περιπτώσεις ενσωμάτωσης των AuNPs εσωτερικά του TiO_2 , έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι η LSPR εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος των σωματιδίων και μετατοπίζεται προοδευτικά σε μεγαλύτερα μήκη κύματος με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων (J. Li et al., 2014; B. Lu et al., 2016). Συμπληρωματικά, αναφέρεται ότι αυτές οι μεταβάσεις αντικατοπτρίζουν την συμβολή των 5d ηλεκτρονίων της ηλεκτρονιακής δομής του Au καθώς υπό τη διέγερση του φωτός, η ζώνη 5d δύναται να παράγει ένα μεγάλο αριθμό ηλεκτρονιακών μεταβάσεων και να παρουσιάσει ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο (Jin, 2010; Sönnichsen et al., 2002). Όταν οι νανοσφαίρες Au ενσωματώνονται σταδιακά στο υπόστρωμα TiO_2 , οι οπτικές ιδιότητες απορρόφησης εμφανίζουν ορισμένες μεταβολές, όπως φαίνεται στο

Διάγραμμα 8.2: (i) η απορρόφηση του TiO_2 εμφανίζει παρόμοια χαρακτηριστικά ανεξαρτήτως του μεγέθους και τη θέση των AuNPs, (ii) η ένταση απορρόφησης λόγω των ηλεκτρονικών μεταβάσεων μεταξύ AuNPs και TiO_2 σταδιακά μειώνεται, αποτέλεσμα που υποδηλώνει ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των AuNPs και του TiO_2 βαθμιαία εξασθενεί κατά τη βύθισή τους, (iii) η κορυφές απορρόφησης πλασμονικού συντονισμού αρχικά μειώνονται και στη συνέχεια αυξάνονται σε διακριτές κορυφές και, (iv) η απορρόφηση λόγω μεταβάσεων ενεργειακών ζωνών αυξάνεται σταδιακά. Από τα παραπάνω προσομοιωμένα αποτελέσματα, αναδεικνύεται ότι τα αποτελέσματα LSPR εξαρτώνται σημαντικά από τη θέση των νανοσφαιρών Au στο υπόστρωμα TiO_2 και είναι εμφανές ότι η κορυφή απορρόφησης των LSPR, μετατοπίζεται σταδιακά σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, καθώς οι νανοσφαίρες Au βαθμιαία βυθίζονται.

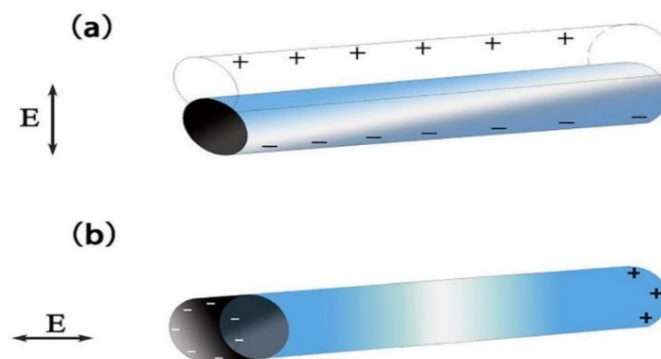


Εικόνα 8.2. Η κατανομή του τοπικά ενισχυμένου ηλεκτρικού πεδίου λόγω πλασμονικού συντονισμού (LSPR) των AuNPs στο TiO_2 . Η διακεκομμένη γραμμή αναπαράγει τη διεπαφή μεταξύ του δακτυλίου AuNPs και TiO_2 (G.-Y. Yao, Liu & Zhao, 2018).

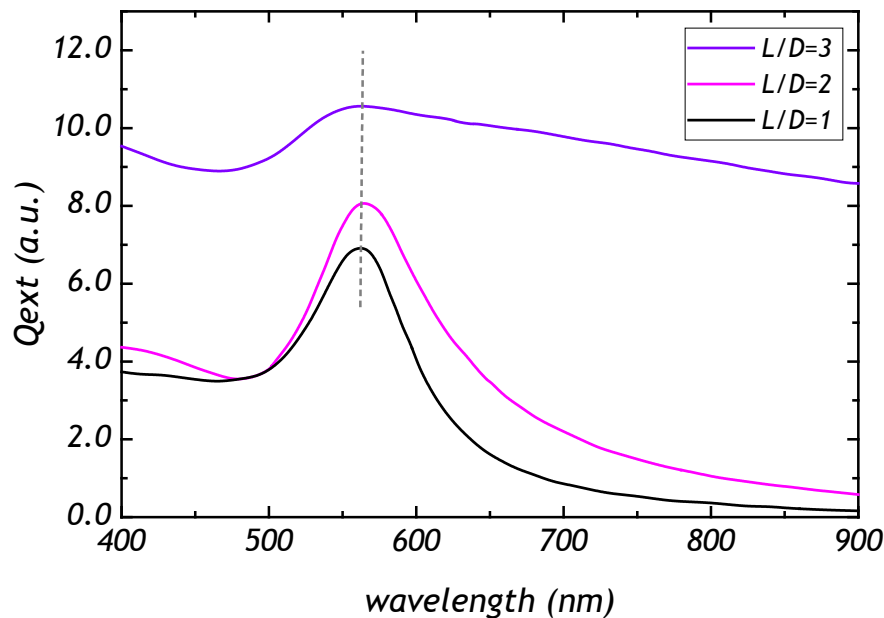


Εικόνα 8.3. Η κατανομή του τοπικού μέγιστου ηλεκτρικού πεδίου των νανοσφαιρών Au στο TiO_2 στην περιοχή προσομοίωσης 300-900nm. Η διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει τη διεπαφή μεταξύ των AuNPs και του TiO_2 (G.-Y. Yao, Liu & Zhao, 2018).

8.1.2. Νανοράβδοι χρυσού



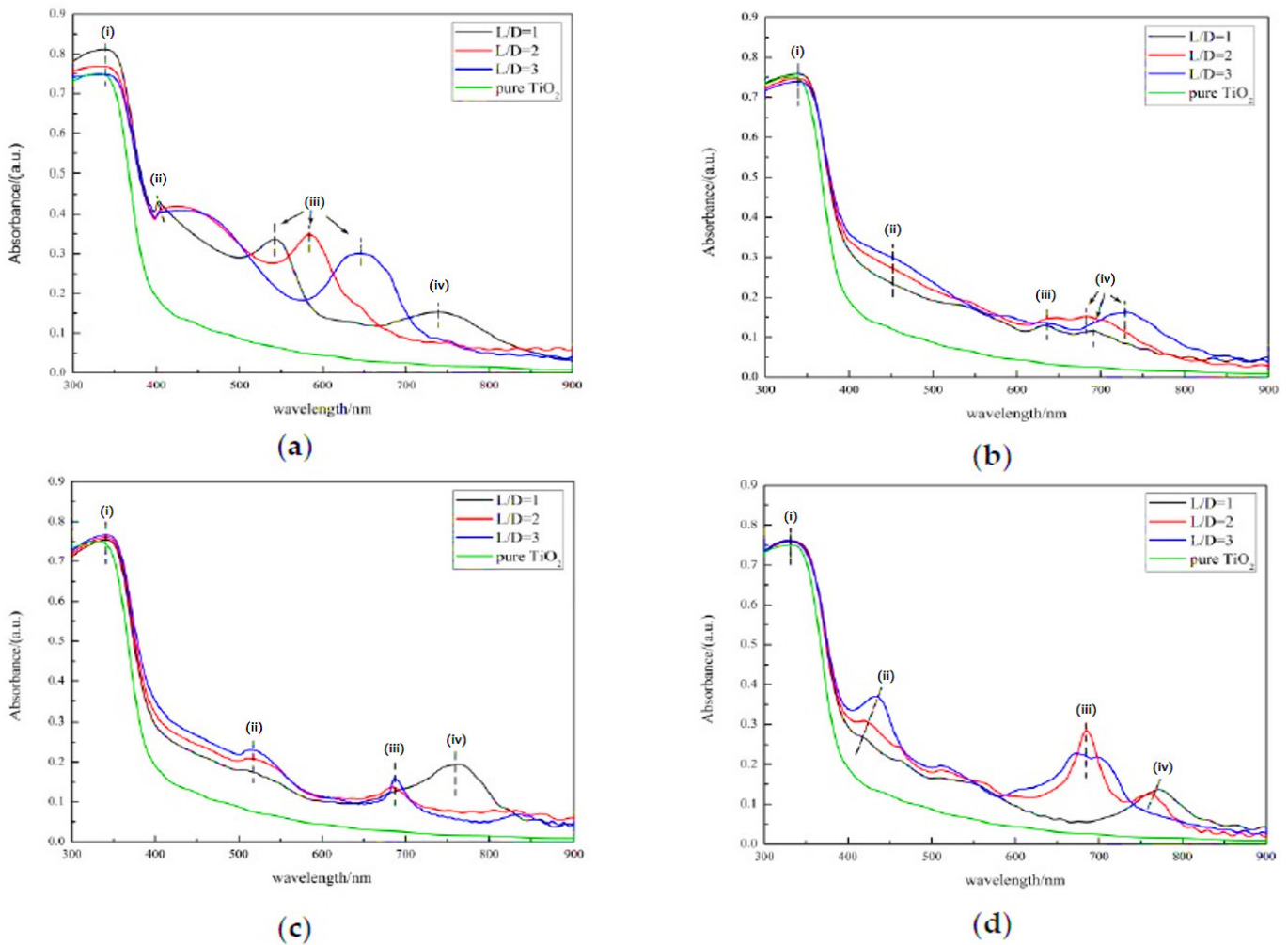
Εικόνα 8.4. Σχηματική απεικόνιση δύο τύπων LSPR μεταλλικών νανοράβδων: (a) πλευρικού συντονισμού (LSPR_L : lateral resonance) και (b) διαμήκους συντονισμού (LSPR_L : longitudinal resonance)



Διάγραμμα 8.3. Τα φάσματα απορρόφησης απομονωμένων νανοράβδων Au με διαφορετικές αναλογίες μήκους-πλάτους.

Σε σύγκριση με τις νανοσφαίρες Au, οι νανοράβδοι Au (AuNRs) έχουν διαφορετικούς βαθμούς πόλωσης κατά μήκος διαφορετικών διευθύνσεων, λόγω της δομικής ανισοτροπίας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 8.4. Εάν το προσπίπτον φως είναι παράλληλο προς την κατεύθυνση του άξονα των νανοράβδων Au, το ηλεκτρικό πεδίο είναι κάθετο ως προς την κατεύθυνση του άξονα με αποτέλεσμα να προκαλείται ο πλευρικός συντονισμός (LSPR_T). Εάν το προσπίπτον φως είναι κάθετο προς την κατεύθυνση του άξονα των νανοράβδων Au, το ηλεκτρικό πεδίο είναι παράλληλο ως προς την κατεύθυνση του άξονα με αποτέλεσμα να προκαλείται ο διαμήκους συντονισμός (LSPR_L).

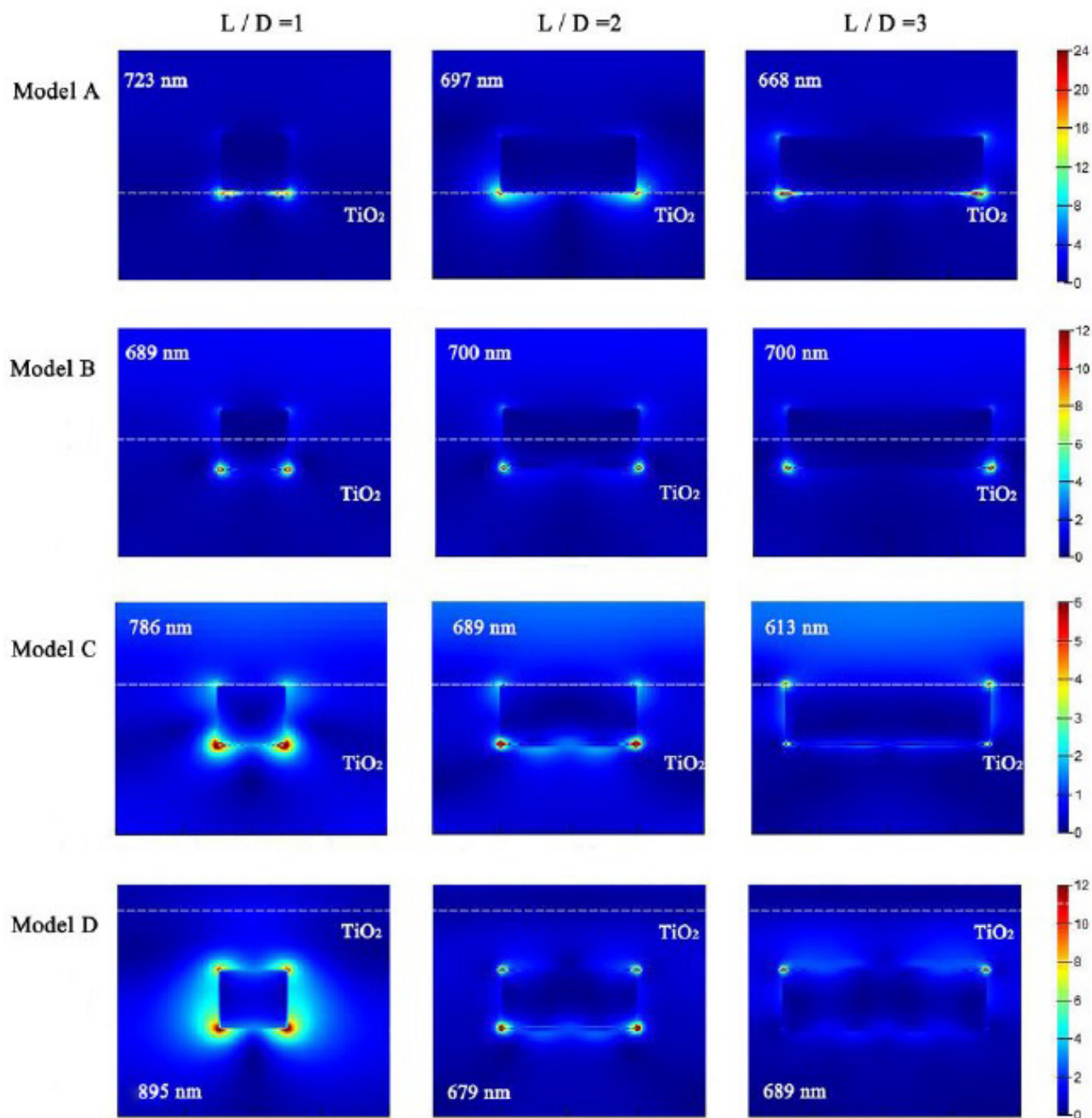
Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 8.3, στην περίπτωση των μεμονωμένων νανοράβδων Au, όταν διαφοροποιείται ο λόγος μήκους-πλάτους (L/D : Length/Depth), συνεπάγεται και αλλαγή στην ένταση της κορυφής συντονισμού του LSPR_T , ενώ η θέση της κορυφής είναι σχεδόν αμετάβλητη (κεντραρισμένη στα $\sim 560\text{nm}$) σύμφωνα με δημοσιευμένες πειραματικές μετρήσεις (Dai et al., 2017; Hu et al., 2013; Oyelere et al., 2007). Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι το σχήμα των AuNRs είναι μη-κρίσιμος παράγοντας για τα αποτελέσματα του LSPR_T .



Διάγραμμα 8.4. Τα φάσματα απορρόφησης των νανοράβδων AuNRs σε TiO₂ με διαφορετικές αναλογίες μήκους-πλάτους και θέσης: (a) Model A, (b) Model B, (c) Model C, και (d) Model D όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 8.1 (G.-Y. Yao, Liu & Zhao, 2018).

Τα φάσματα απορρόφησης των νανοράβδων Au με διαφορετικά L/D και θέσεις στο TiO₂ απεικονίζονται γραφικά στο Διάγραμμα 8.4. Σε σύγκριση με το μεμονωμένο TiO₂, τα εισερχόμενα AuNRs παράγουν μερικές νέες ζώνες απορρόφησης στην περιοχή του ορατού φωτός. Καθώς αυξάνεται ο λόγος L/D, οι θέσεις των κορυφών (i), (ii) και (iv) μετατοπίζονται προς το κόκκινο χρώμα. Γενικότερα, τα φαινόμενα είναι αρκετά όμοια με εκείνα των AuNRs όπως αναφέρονται παραπάνω στο Κεφάλαιο 8.1.1. Επιπλέον, αυτές οι παρατηρήσεις συμφωνούν με πειραματικές μετρήσεις (Hu et al., 2013). Κατά τη βύθιση των AuNRs, προφανώς οι οπτικές ιδιότητες παρουσιάζουν κάποια διακύμανση και μεταξύ αυτών των ζωνών απορρόφησης, η ένταση της κορυφής (iv) που προκαλείται ως συνέπεια των LSPR εμφανίζεται ισχυρότερη στην περίπτωση που τα AuNRs βρίσκονται στην επιφάνεια του TiO₂. Όσο αυτά σταδιακά ενσωματώνονται στο TiO₂, η ένταση των ζωνών απορρόφησης αρχικά μειώνεται αλλά στη συνέχεια αυξάνεται και η θέση βαθμιαία μετατοπίζεται. Αυτά τα προσομοιωμένα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η ένταση και η

Θέση των επιδράσεων LSPR επηρεάζονται από το σχήμα και τη θέση των AuNRs (G.-Y. Yao, Liu & Zhao, 2018).



Εικόνα 8.5. Η κατανομή του τοπικού μέγιστου ηλεκτρικού πεδίου των νανοράβδων Au στο TiO₂ στην περιοχή προσομοίωσης 300-900nm. Η διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει τη διεπαφή μεταξύ των AuNPs και του TiO₂ (G.-Y. Yao, Liu & Zhao, 2018).

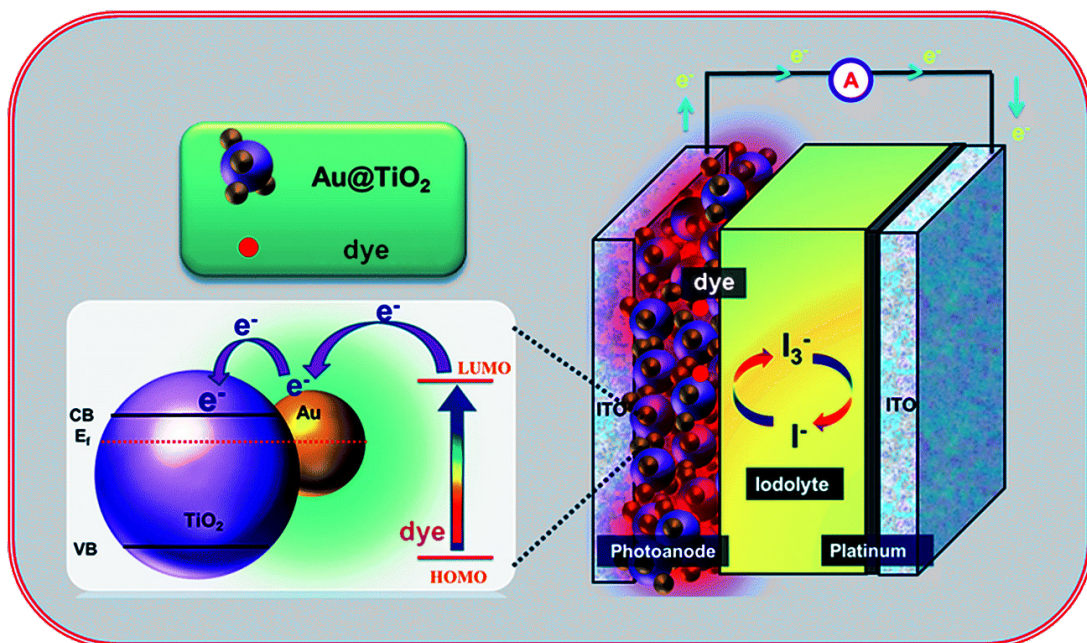
Η κατανομή του τοπικού μέγιστου ηλεκτρικού πεδίου σε ολόκληρη την περιοχή προσομοίωσης 300-900nm των AuNRs με διαφορετικές αναλογίες L/D και διαφορετικές θέσεις απεικονίζεται στην Εικόνα 8.5. Καθώς αυξάνεται ο λόγος L/D, το τοπικό μέγιστο ηλεκτρικό πεδίο βαθμιαία εξασθενεί.

Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται ιδιαίτερα στην περίπτωση των ενσωματωμένων AuNRs στο TiO_2 (Model D). Από την άλλη, όταν τα AuNRs ενσωματώνονται σταδιακά στο υπόστρωμα TiO_2 , το τοπικό μέγιστο ηλεκτρικό πεδίο αρχικά αποδυναμώνεται αλλά στη συνέχεια ενισχύεται. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές στην περίπτωση των AuNRs με την αναλογία $L/D=1$. Επιπλέον, στην περίπτωση των AuNRs που καλύπτονται από το TiO_2 σε βάθος 100nm, (Model D - παρομοίως όπως και στο σύστημα core-shell των AuNPs@TiO_2), δύναται να ενισχύσουν σημαντικά το τοπικό μέγιστο ηλεκτρικό πεδίο (Dai et al., 2017; Y. Li et al., 2017).

Από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, συμπεραίνεται ότι περισσότερο ωφέλιμη διάταξη εισαγωγής πλασμονικών νανοσωματιδίων σε DSSCs αποτελούν οι νανοσφαίρες χρυσού μικρής διαμέτρου σε επαφή εξωτερικά των σωματιδίων TiO_2 (Model A), καθώς υπάρχει καλύτερη συνάφεια με τα φάσματα απορρόφησης των χρωστικών / ευαισθητοποιητών των DSSCs.

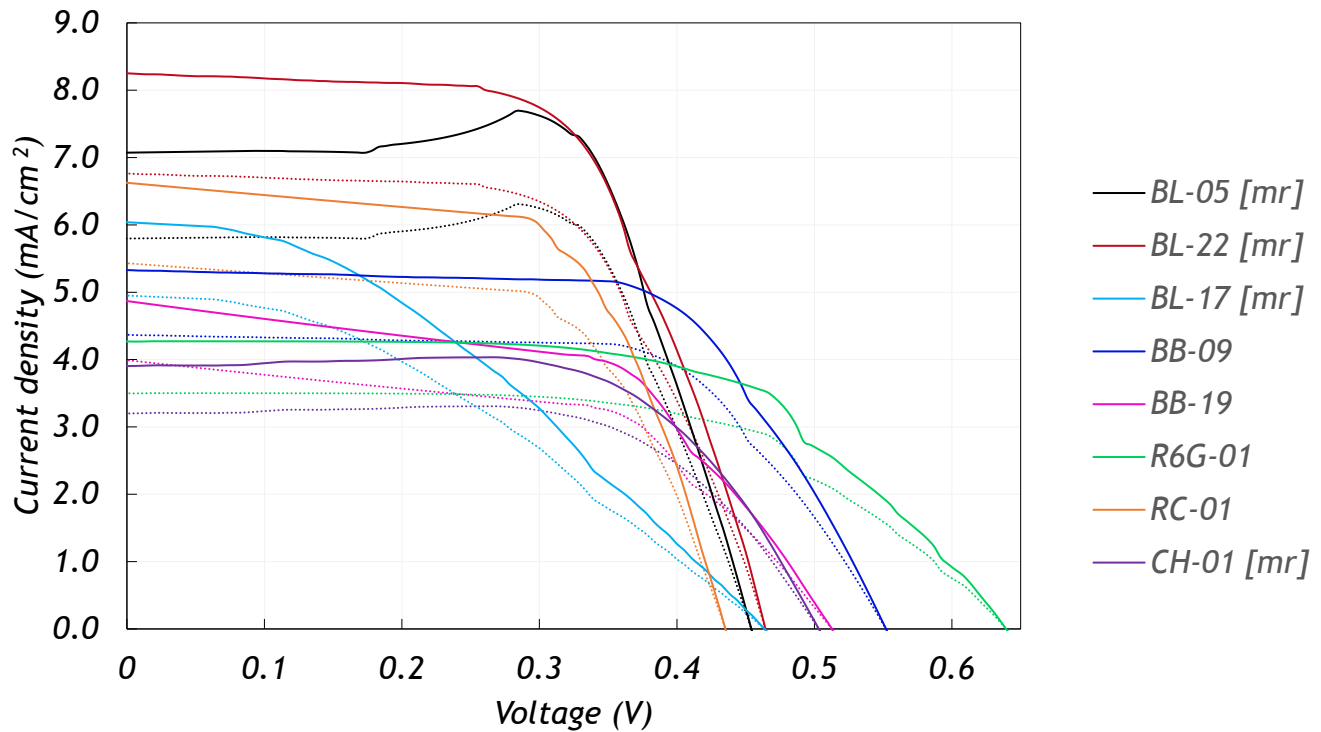
8.2. Αποτελέσματα εισαγωγής πλασμονικών νανοσωματιδίων σε DSSCs

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσομοιώσεων έπειτα από την εισαγωγή πλασμονικών νανοσφαιρών χρυσού (AuNPs) διαμέτρου 20nm εντός των DSSCs, συναρτήσει σχετικών δημοσιεύσεων πειραματικών και υπολογιστικών μελετών με τη χρήση πλασμονικών νανοσωματιδίων σε DSSCs όπως αναφέρονται στο προηγούμενο Κεφάλαιο 8.1, καθώς και των πειραματικών αποτελεσμάτων όπως αναφέρονται στο Κεφάλαιο 6.5.



Εικόνα 8.6. Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας DSSC με φωτοάνοδο Au@TiO_2 (Lim et al., 2015).

DSSCs Summary introducing AuNPs



Διάγραμμα 8.5. Σύνοψη αξιοσημείωτων αποτελεσμάτων πυκνότητας ρεύματος-τάσης [$J - V$] των μελετηθέντων DSSCs έπειτα από την εισαγωγή AuNPs@TiO₂, με τους ευαισθητοποιητές που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 6 υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός 100 mW/cm²). Επισημαίνεται ότι οι διακεκομμένες γραμμές αποτελούν τα πειραματικά αποτελέσματα των DSSCs συμβατικού TiO₂.

Πίνακας 8.2. Παράμετροι των άνωθεν χαρακτηριστικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος-τάσης

Name	Area (cm ²)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW)	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
BL-05 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.500	7.769	0.459	0.663	3.149
BL-22 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt+CB	EGE	0.639	8.212	0.469	0.740	3.771
BL-17 [mr]	0.25	FTO	1000	Gr+CB	EGE	0.257	6.073	0.459	0.455	1.493
BB-09	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.394	5.054	0.544	0.756	2.529
BB-19	0.25	FTO	1500	Pt+CB+Gr	EGE	0.332	4.743	0.514	0.615	1.951
R6G-01	0.25	FTO	1500	Pt	EGE	0.398	4.060	0.634	0.706	2.537
RC-01	0.25	FTO	1500	Pt	EGE	0.463	6.341	0.434	0.754	2.723
CH-01 [mr]	0.25	FTO	2000	Pt	EGE	0.354	3.992	0.509	0.712	1.965

Οι αναφορές [mr], αντιπροσωπεύουν τις επαναληπτικές μετρήσεις των DSSCs με τη χρήση ανακλαστικής επιφάνειας (mirror). Επιπλέον: CE = Counter Electrode, CB = Carbon Black, Gr = Graphite, EL = Electrolyte, ff = fill factor.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 8.2, διακρίνεται η αύξηση του φωτορεύματος έπειτα από την εισαγωγή AuNPs και συνεπώς της απόδοσης των DSSCs κατά 16%. Επιπλέον αύξηση δύναται να επιτευχθεί με τη χρήση AuNPs και ανακλαστικής επιφάνειας κάτωθεν των DSSCs κατά 22%, συγκριτικά με τη χρήση συμβατικού υποστρώματος TiO_2 .

Συμπεράσματα

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ DSSCs

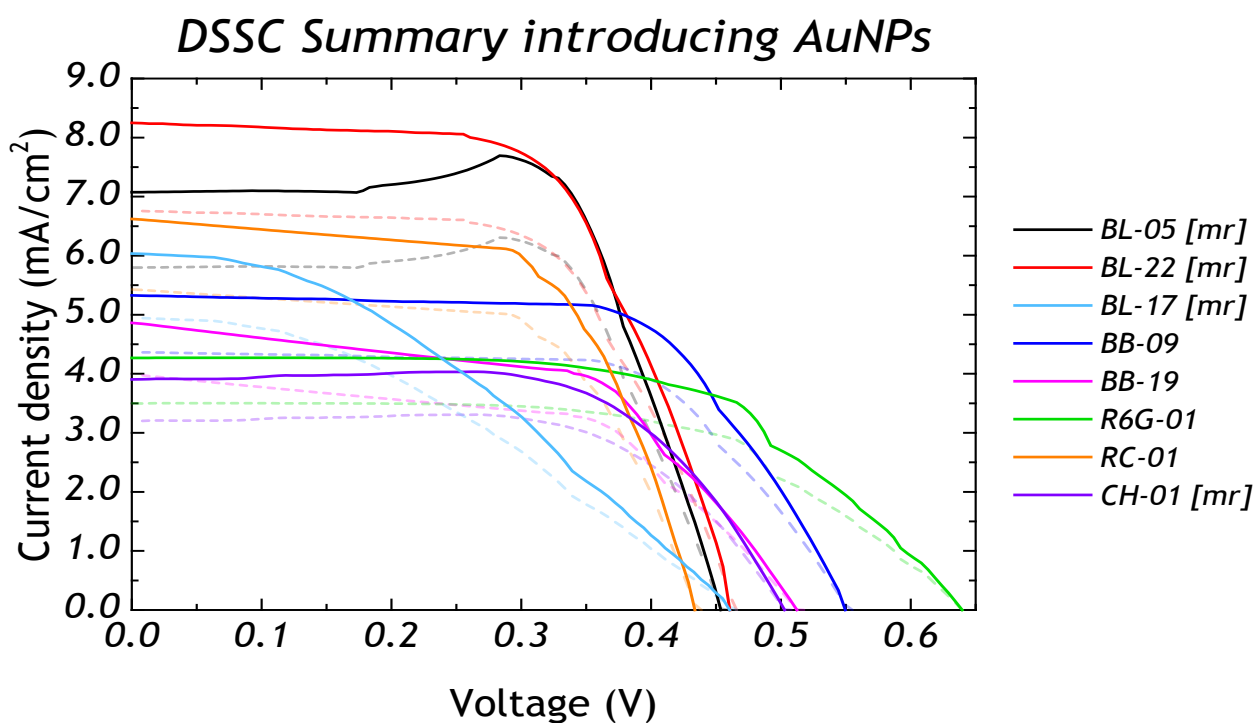
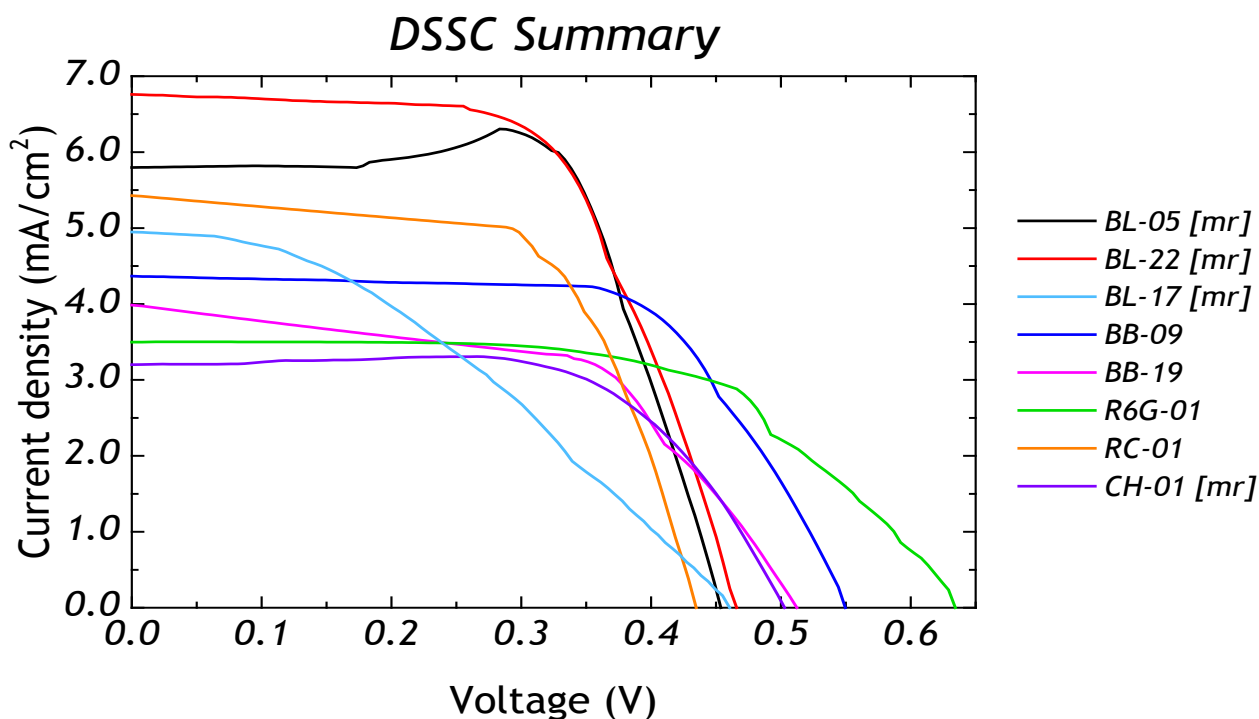
9.1. Σύνοψη αποτελεσμάτων και συμπεράσματα

Συνοψίζοντας τα πειραματικά και υπολογιστικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, αξίζει να σημειωθεί ότι η υψηλότερη απόδοση DSSC επετεύχθη από την κυψελίδα BL-22 [mr], η οποία ήταν ευαισθητοποιημένη με Blueberries, είχε ως αντιηλεκτρόδιο συνδυασμό πλατίνας/αιθάλης και με τη χρήση του ηλεκτρολύτη iodide in ethylene glycol (EGE) ανέδειξε απόδοση $\eta = 3.09\%$ έπειτα από την τοποθέτηση επιφάνειας υψηλής ανακλαστικότητας κάτωθεν της κυψελίδας. Έπειτα από υπολογισμό εισαγωγής πλασμονικών νανοσφαιρών χρυσού στο μεσοπορώδες TiO_2 , παρατηρήθηκε αύξηση της απόδοσης του συγκεκριμένου DSSC κατά 22%, σημειώνοντας απόδοση $\eta = 3.77\%$.

Όσο αφορά την καλύτερη λειτουργικότητα και σταθερότητα των DSSCs της παρούσας εργασίας συναρτήσει των ευαισθητοποιητών που χρησιμοποιήθηκαν, ως βέλτιστη εφαρμογή ηλεκτρολύτη αναδεικνύεται η χρήση του EGE, εν αντιθέσει των HPE και HSE οι οποίοι εμφάνισαν σημαντική και ταχεία απώλεια φωτορεύματος λόγω έντονης επιρροής επί της χρωστικής στο TiO_2 .

Γενικά, τα αντιηλεκτρόδια πλατίνας επιδεικνύουν υψηλότερες αποδόσεις από ότι τα αντιηλεκτρόδια άνθρακα, αλλά επισημαίνεται ότι μια καθορισμένη εναπόθεση νανοσωματιδίων άνθρακα ως προς το μέγεθός τους αλλά και το τελικό πάχος υμενίου επί της πλατίνας, δύναται να αυξήσει τις αποδόσεις των DSSCs καθώς αυξάνει η ενεργός επιφάνεια χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η ηλεκτρική αγωγιμότητα και ταυτόχρονα ελαχιστοποιείται η χρήση της πλατίνας και το κόστος παρασκευής των DSSCs.

Επιπλέον, παρατηρήθηκε σημαντική ενίσχυση του φωτορεύματος έπειτα από την τοποθέτηση επιφάνειας υψηλής ανακλαστικότητας κάτωθεν των κυψελίδων, όπου σημειώθηκε 15% αύξηση της απόδοσης κατά μέσο όρο.



Διάγραμμα 9.1. Σύνοψη αξιοσημείωτων αποτελεσμάτων πυκνότητας ρεύματος-τάσης [$J - V$] των μελετηθέντων DSSCs με πριν και μετά την εισαγωγή $\text{AuNPs}@ \text{TiO}_2$, με τους ευαισθητοποιητές που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 6 υπό προσομοίωση ηλιακού φωτός (ένταση φωτός $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) [οι διακεκομμένες γραμμές αποτελούν τα πειραματικά αποτελέσματα των DSSCs χωρίς την ενίσχυση των AuNPs].

Πίνακας 9.1. Σύνοψη αξιοσημείωτων αποτελεσμάτων DSSCs συμβατικού TiO_2

Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
BL-05 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.410	6.368	0.459	0.614	2.581
BL-22 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt+CB	EGE	0.524	6.731	0.469	0.685	3.091
BL-17 [mr]	0.25	FTO	1000	Gr+CB	EGE	0.211	4.978	0.459	0.421	1.224
BB-09	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.340	4.357	0.544	0.713	2.180
BB-19	0.25	FTO	1500	Pt+CB+Gr	EGE	0.286	4.089	0.514	0.580	1.682
R6G-01	0.25	FTO	1500	Pt	EGE	0.343	3.500	0.629	0.666	2.187
RC-01	0.25	FTO	1500	Pt	EGE	0.399	5.466	0.434	0.711	2.347
CH-01 [mr]	0.25	FTO	2000	Pt	EGE	0.290	3.272	0.509	0.659	1.611

Πίνακας 9.2. Σύνοψη αξιοσημείωτων αποτελεσμάτων DSSCs με τη χρήση $\text{AuNPs}@ \text{TiO}_2$

Name	Area (cm^2)	TCO	rpm	CE	EL	P_{max} (mW)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	ff	Efficiency η (%)
BL-05 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.500	7.769	0.459	0.663	3.149
BL-22 [mr]	0.25	FTO	1000	Pt+CB	EGE	0.639	8.212	0.469	0.740	3.771
BL-17 [mr]	0.25	FTO	1000	Gr+CB	EGE	0.257	6.073	0.459	0.455	1.493
BB-09	0.25	FTO	1000	Pt	EGE	0.394	5.054	0.544	0.756	2.529
BB-19	0.25	FTO	1500	Pt+CB+Gr	EGE	0.332	4.743	0.514	0.615	1.951
R6G-01	0.25	FTO	1500	Pt	EGE	0.398	4.060	0.634	0.706	2.537
RC-01	0.25	FTO	1500	Pt	EGE	0.463	6.341	0.434	0.754	2.723
CH-01 [mr]	0.25	FTO	2000	Pt	EGE	0.354	3.992	0.509	0.712	1.965

Οι αναφορές [mr], αντιπροσωπεύουν τις επαναληπτικές μετρήσεις των DSSCs με τη χρήση ανακλαστικής επιφάνειας (mirror). Επιπλέον: CE = Counter Electrode, CB = Carbon Black, Gr = Graphite, EL = Electrolyte, ff = fill factor.

Μελλοντικές έρευνες

10. ΜΕΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ ΣΕ DSSCs

10.1. Ηλεκτρολύτης

Η χρήση του ηλεκτρολύτη είναι καθοριστικής σημασίας όσο αφορά τη σταθερότητα και την απόδοση των DSSCs. Στην παρούσα εργασία αναδεικνύεται ότι η επιλογή ηλεκτρολυτών που εμπεριέχουν ακετονιτρίλιο ή 3-methoxypropionitrile συνδυαστικά με τις οργανικές χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν, αποδείχθηκε καταστροφική καθώς σε πολύ σύντομο χρόνο υπήρξε εμφανής μείωση του φωτορεύματος των αντίστοιχων DSSCs, μηδενίζοντας ουσιαστικά την απόδοση αυτών.

Γενικότερα, είναι προφανές ότι η υγρή κατάσταση ενός συστατικού εσωτερικά της διάταξης δεν αποτελεί ιδανικό παράγοντα έρευνας όσο αφορά την επίτευξη του σημαντικότερου στόχου της σταθερότητας των DSSCs. Είναι γεγονός ότι επί της παρούσης, σε παρόμοιες διατάξεις ηλιακών κυττάρων, οι μέγιστες αποδόσεις έχουν επέλθει με τη χρήση υγρών ηλεκτρολυτών οι οποίοι όμως παρουσιάζουν σημαντικά προβλήματα κατά την πάροδο του χρόνου, όπως η πτητικότητα και η αλληλεπίδρασή τους με τον ευαισθητοποιητή. Στην περίπτωση των ιοντικών υγρών τα οποία διαθέτουν την επιθυμητή μη-πτητική ιδιότητα, δύναται να επιτευχθούν υψηλές και μακροπρόθεσμες αποδόσεις, ωστόσο επικρατεί η δυσκολία της εφαρμοσιμότητας σχετικών DSSCs κατά την τοποθέτησή τους σε επιφάνειες υπό γωνία.

Ένας πολύ σημαντικός τομέας στην περαιτέρω εξέλιξη των DSSCs, θα αποτελούσε μια μελέτη στην εύρεση ενός πολύ ικανού μεταφορέα φορτίων στερεάς κατάστασης εντός της διάταξης, προϊόν που δύναται να προέλθει επηρεαζόμενο από προηγούμενες μελέτες όπως χαρακτηριστικά αναφέρονται στο Κεφάλαιο 3.3, με απώτερο σκοπό μια ικανοποιητική φωτοβολταϊκή απόδοση και την επιθυμητή μακροπρόθεσμη σταθερότητα της απόδοσης των DSSCs.

10.2. Αντιηλεκτρόδιο

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας όπως αποδεικνύεται και από την παρούσα εργασία για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης και λειτουργικότητας των DSSCs αποτελεί το αντιηλεκτρόδιο στη διάταξη της κυψελίδας. Κατά την πειραματική διαδικασία ανάπτυξης DSSCs, παρατηρήθηκε ότι μια καθορισμένη εναπόθεση νανοσωματιδίων άνθρακα ως προς το μέγεθός τους αλλά και το τελικό πάχος υμενίου επί της πλατίνας, δύναται να επιδείξει υψηλότερες αποδόσεις συγκριτικά με παρόμοια DSSCs όπου έγινε αποκλειστική χρήση πλατίνας.

Τα αντιηλεκτρόδια άνθρακα αλλά και τα αγώγιμα πολυμερή, φαίνεται να έχουν πολύ ικανές ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες από πρόσφατες πειραματικές μελέτες όπως παρουσιάζονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3.5, αποσκοπώντας στην μείωση ή και εξάλειψη της χρήσης πλατίνας, και την ανάπτυξη χαμηλού κόστους DSSCs με υψηλές αποδόσεις και σταθερότητα μετατροπής κατά την πάροδο του χρόνου.

10.3. Αρχιτεκτονικές ενίσχυσης του φωτορεύματος

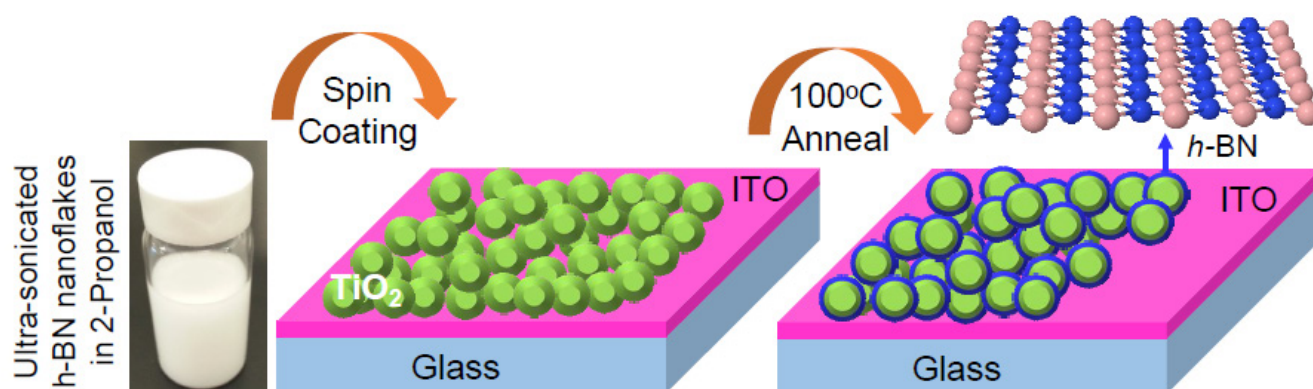
Πέραν της προφανής αναζήτησης του περισσότερου ικανού ευαισθητοποιητή με σκοπό την αύξηση του φωτορεύματος, επίσης αρκετά ωφέλιμη αναζήτηση αποτελεί η κατάλληλη αρχιτεκτονική ανάπτυξης ηλιακών κυττάρων με δυνατότητες ενίσχυσης / παγίδευσης του φωτός εσωτερικά της διάταξης. Όπως παρατηρείται στην παρούσα εργασία, έπειτα από την τοποθέτηση ανακλαστικής επιφάνειας κάτωθεν των κυψελίδων, παρατηρείται ενίσχυση του φωτορεύματος σημειώνοντας 15% αύξηση της απόδοσης των DSSCs κατά μέσο όρο.

Ένα επιπλέον πεδίο μελέτης αποτελεί η εισαγωγή πλασμονικών νανοσωματιδίων εσωτερικά των DSSCs (Vangelidis et al., 2018). Όπως παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 9 της παρούσας εργασίας, αναδεικνύεται αύξηση της απόδοσης των DSSCs κατά 22% με την εισαγωγή νανοσφαιρών χρυσού στο μεσοπορώδες TiO_2 .

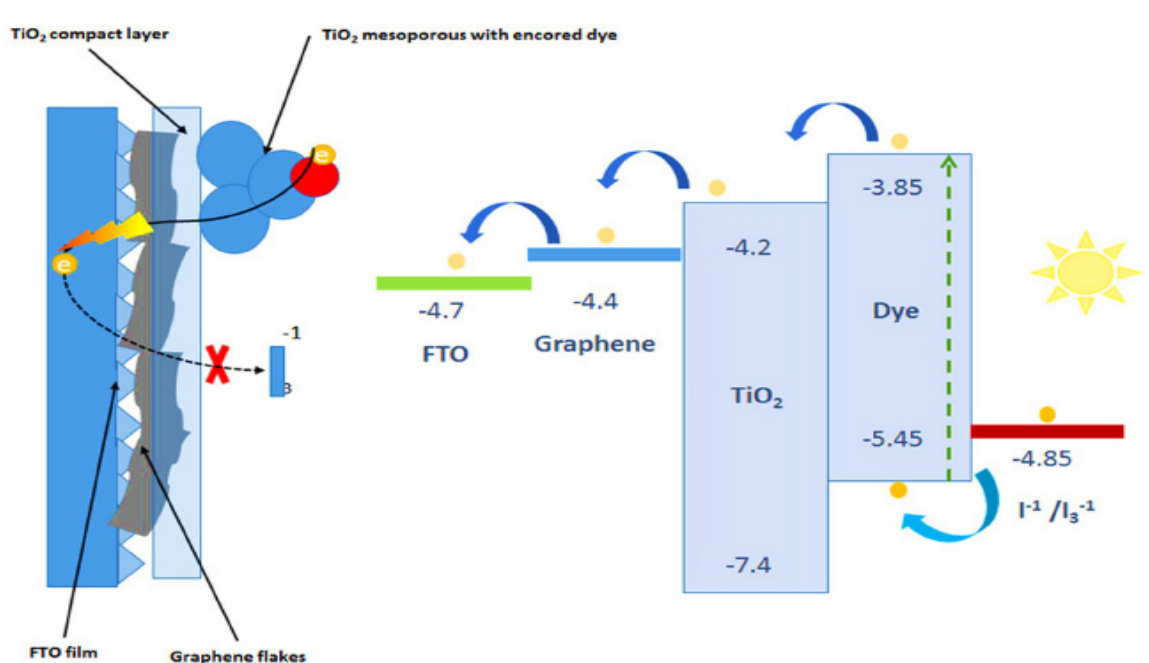
Μια επιπλέον ωφέλιμη προσέγγιση όσο αφορά την αύξηση της απόδοσης των DSSCs, όπως αναφέρεται από πειραματική μελέτη των Ito et al., αποτελεί η τοποθέτηση αντι-ανακλαστικής επιφάνειας άνωθεν της κυψελίδας όπου σημειώνεται αύξηση της συλλογής φωτονίων από την κυψελίδα, δηλαδή της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (EQE) κατά ~10% (Ito, Murakami, et al., 2008).

10.4. Παθητικοποίηση των διεπαφών

Μια πολύ ενδιαφέρουσα προσέγγιση με σκοπό τη μείωση της επανασύνδεσης φορτίων (recombination) εσωτερικά μιας φωτοβολταϊκής διάταξης είναι η παθητικοποίηση των διεπαφών (passivating contacts/interfaces). Σε μελέτη των Shanmugam et al., αναφέρεται ότι αναπτύχθηκε φωτοάνοδος TiO_2 με υπέρλεπτη επικάλυψη εξαγωνικού νιτριδίου του βορίου ($h\text{-BN}$). Αυτή η τεχνική αποδείχθηκε πειραματικά ότι μειώνει την επανασύνδεση φορτίων μεταξύ TiO_2 /χρωστικής/ηλεκτρολύτη, βελτιώνοντας την φωτοβολταϊκή απόδοση κατά 57.7% (από $\eta = 5.2\%$ του DSSC με τη χρήση συμβατικού TiO_2 σε $\eta = 8.2\%$) έπειτα από τη παθητικοποίηση με $h\text{-BN}$ (Shanmugam et al., 2013).



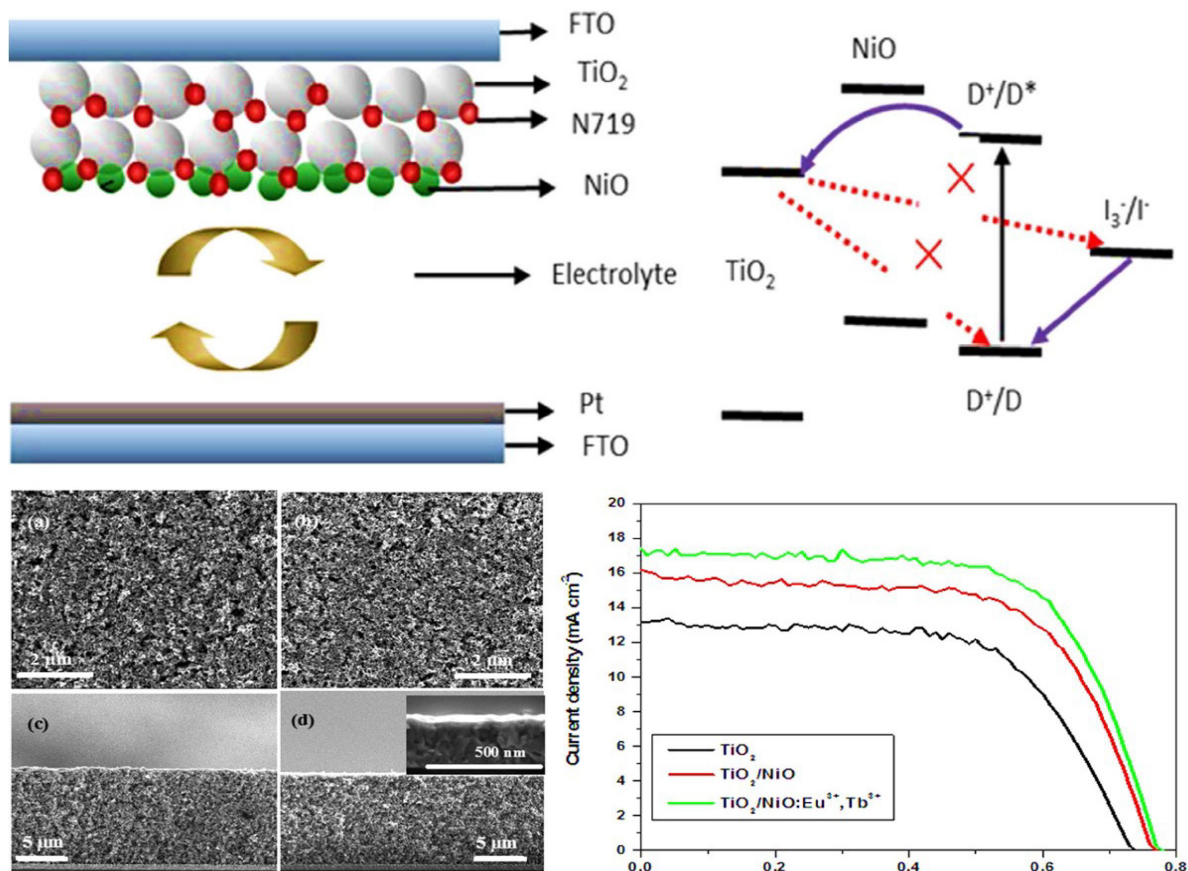
Εικόνα 10.1. Σχηματική διεργασία παρασκευής $h\text{-BN@TiO}_2$ (Shanmugam et al., 2013).



Εικόνα 10.2. Ενεργειακό διάγραμμα της τροποποιημένης φωτοάνόδου FTO/TiO_2 με γραφένιο (Shahid et al., 2018).

Σε μελέτη που διεξήχθη από τους Shahid et al., αναφέρεται ότι με σκοπό την καλύτερη πρόσφυση του πορώδους TiO_2 στην επιφάνεια του FTO και τη καλύτερη παραλαβή φορτίων, διερευνήθηκε η χρήση φύλλων γραφενίου με σκοπό την κάλυψη των κενών μεταξύ του μεσοπορώδους TiO_2 και του FTO όπου σημειώθηκε μείωση της αντίστασης μεταφοράς φορτίων και αύξηση της φωτοβολταϊκής απόδοσης από 3.4% σε 5.1% (Shahid et al., 2018).

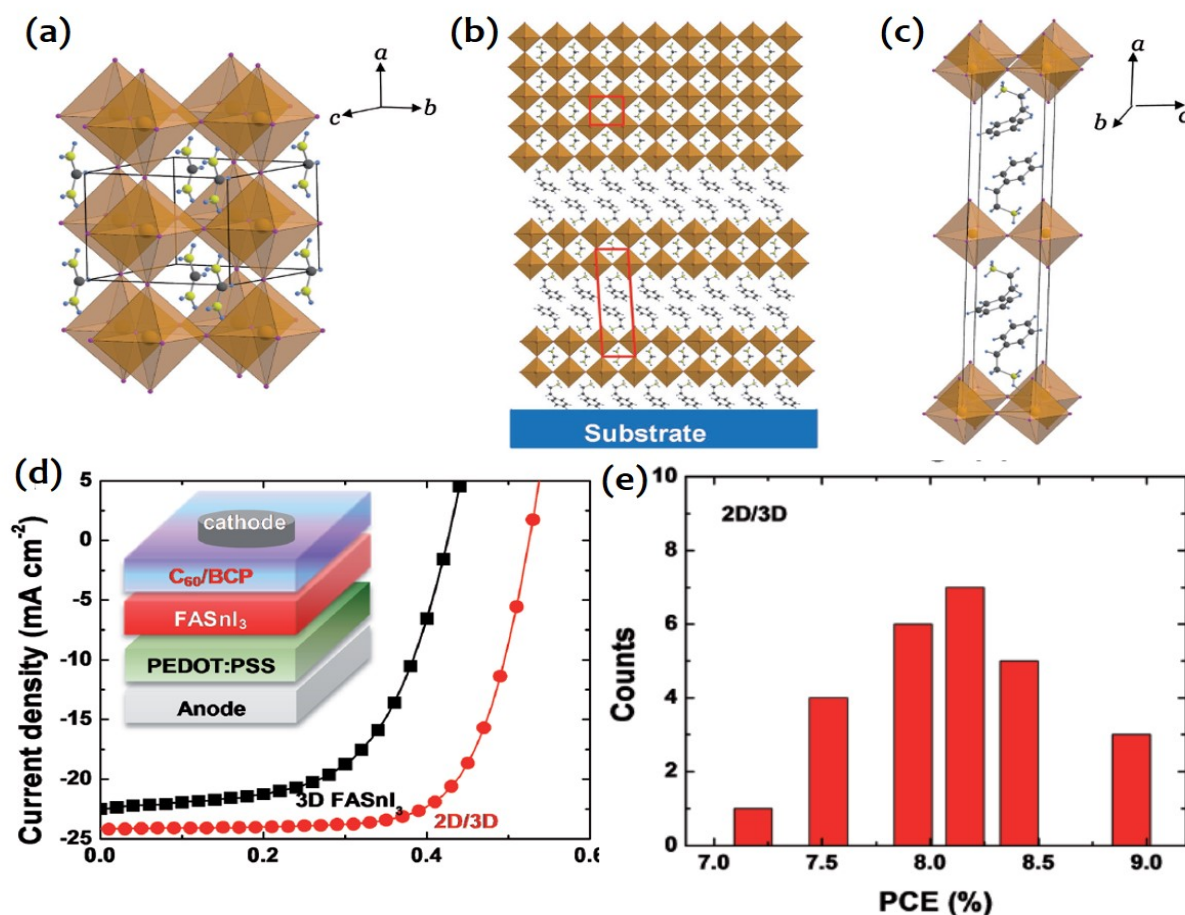
Παρόμοια μελέτη σχετικά με τη μείωση της επανασύνδεσης φορτίων μέσω παθητικοποίησης των διεπαφών σε DSSCs αναφέρεται από τους Yao et al., όπου αναπτύχθηκαν φωτοάνοδοι TiO_2 επικαλυμμένοι με οξειδίο του νικελίου (NiO). Σε αυτή τη μελέτη, αναφέρεται ότι η συγκεκριμένη επικάλυψη νανοϋμενίου NiO@TiO_2 έδρασε ως φραγμός επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 και της οξειδωμένης διεπαφής χρωστικής/ηλεκτρολύτη ($\eta = 7.81\%$). Επιπλέον, διερευνήθηκε η εισαγωγή ιόντων σπανίων γαιών (ευρώπιο [Eu^{3+}] και τέρβιο [Tb^{3+}]) στο NiO , όπου αναφέρεται μια περαιτέρω ενίσχυση της συγκέντρωσης φορτίων και βελτίωση στη μεταφορά ηλεκτρονίων στα DSSCs ($\eta = 8.80\%$ έναντι $\eta = 6.17\%$: TiO_2). Συμπερασματικά, η ανάπτυξη σύνθετων φωτοανόδων, όπως οι NiO@TiO_2 και $\text{NiO:Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}@TiO_2$, αναδεικνύονται μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος βελτίωσης της φωτοβολταϊκής απόδοσης των DSSCs (N. Yao et al., 2016).



Εικόνα 10.3. Λειτουργία, εικόνα SEM και καμπύλες J-V DSSC με NiO@TiO_2 (N. Yao et al., 2016).

10.5. Περοβσκιτικά ηλιακά κύτταρα

Αξιοσημείωτη είναι η ανέλιξη των περοβσκιτικών ηλιακών κυττάρων, τα οποία προήρθαν από μελέτες ανάπτυξης DSSCs σε απόλυτα στερεά κατάσταση (solid-state) με τη χρήση οργανικών μεταφορέων οπών και ευαισθητοποιητή περοβσκιτικής δομής, τα οποία σημειώνουν εντυπωσιακά υψηλές αποδόσεις. Εντούτοις παραμένει έντονο το πρόβλημα της σταθερότητας αλλά και της τοξικότητας λόγω της χρήσης περοβσκιτικών δομών μόλυβδου ως ευαισθητοποιητές. Πιο αξιοσημείωτη αναφορά σε περοβσκιτικά ηλιακά κύτταρα χωρίς το στοιχείο του μόλυβδου, αποτελεί η μελέτη των Shao et al., όπου με τη χρήση 3D/2D δομών formamidinium tin iodide ($FASnI_3$) και PEA_2SnI_4 , ($PEA = C_6H_5(CH_2)_2NH_3$) επιτεύχθηκε σημαντική βελτίωση στη σταθερότητα των κυττάρων και απόδοση 9.0% (Shao et al., 2017; Q. Zhang et al., 2018).



Εικόνα 10.4. Σχηματική απεικόνιση κρυσταλλικής δομής (a) 3D $FASnI_3$, (b) 2D/3D δομή, (c) 2D PEA_2SnI_4 , (d) καμπύλες J-V για perovskite solar cells με 3D και 2D/3D δομές και (e) ιστόγραμμα αναπαραγωγιμότητας των συσκευών (Shao et al., 2017).

Βιβλιογραφία

- [1] Ahmad, S., Bessho, T., Kessler, F., Baranoff, E., Frey, J., Yi, C., . . . Nazeeruddin, M. (2012). A new generation of platinum and iodine free efficient dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, 10631–10639.
- [2] Alebbi, M., Bignozzi, C. A., Heimer, T. A., Hasselmann, G. M., & Meyer, G. J. (1998). The Limiting Role of Iodide Oxidation in cis-Os(dcb)₂(CN)₂/TiO₂ Photoelectrochemical Cells. *J. Phys. Chem. B* 102, 7577-7581.
- [3] Arbab, A., Sun, K., Sahito, I., Qadir, M., Y., C., & Jeong, S. (2016). A Novel Activated-Charcoal-Doped Multiwalled Carbon Nanotube Hybrid for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Outperforming Pt Electrode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 7471–7482.
- [4] Atkins, P., & De Paula, J. (2010). *Physical Chemistry, 9th Edition*. New York: W. H. Freeman and Company.
- [5] Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J. E., Weissortel, F., Salbeck, J., . . . Gratzel, M. (1998). Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature* 395, 583.
- [6] Bai, Y., Zhang, J., Zhou, D., Wang, Y., Zhang, M., & Wang, P. (2011). Engineering Organic Sensitizers for Iodine-Free Dye-Sensitized Solar Cells: Red-Shifted Current Response Concomitant with Attenuated Charge Recombination. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 11442–11445.
- [7] Ball, J., Lee, M., Heya, A., & Snaith, H. (2013). Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 6, 1739-1743.
- [8] Bayda, M., Dumoulin, F., Hug, G., Koput, J., Gorniaka, R., & Wojcik, A. (2017). Fluorescent H-aggregates of an asymmetrically substituted mono-amino Zn(II) phthalocyanine. *Dalton Trans.* 46, 1914-1926.
- [9] Becquerel, E. (1839). Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. *Comptes Rendus* 9, 561–567.
- [10] Biomass Innovation Center. (2017). Retrieved from <http://www.biomassinnovation.ca>: <http://www.biomassinnovation.ca>
- [11] Birge, R. R. (1987). Kodak Laser Dyes. *Kodak publicatio*, 169.
- [12] Bloomberg New Energy Finance. (2015). Retrieved from energytrend.com: energytrend.com
- [13] Bora, C., Sarkar, C., Mohan, K., & Dolui, S. (2015). Polythiophene/graphene composite as a highly efficient platinum-free counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* 157, 225–231.
- [14] Brennecke, J., & Maginn, E. (2001). Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing. *J. AIChE* 47, 2384-2389.

- [15] Burschka, J., Brault, V., Ahmad, S., Breau, L., Nazeeruddin, M., Marsan, B., . . . Gratzel, M. (2012). Influence of the counter electrode on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using a disulfide/thiolate redox electrolyte. *Energy Environ. Sci.* 5, 6089–6097.
- [16] Burschka, J., Dualeh, A., Kessler, F., Baranoff, E., Cevey, N., Yi, C., . . . Gratzel, M. (2011). Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-Type Dopant for Organic Semiconductors and Its Application in Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 18042.
- [17] Cahen, D., Hodes, G., Gratzel, M., Guillemoles, J., & Riess, I. (2000). Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem B.* 104, 2053-2059.
- [18] Cahen, D., Hodes, G., Gratzel, M., Guillemoles, J., & Riess, I. (2000). Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem B.* 104, 2053-2059.
- [19] Cao, Y., Saygili, Y., Ummadisingu, A., Teuscher, J., Luo, J., Pellet, N., . . . Gratzel, M. (2017). 11% efficiency solid-state dye-sensitized solar cells with copper(II/I) hole transport materials. *Nature Communications* 8, 15390.
- [20] Chang, J., Rhee, J., Im, S., Lee, Y., Kim, H., Seok, S., . . . Gratzel, M. (2010). High-Performance Nanostructured Inorganic–Organic Heterojunction Solar Cells. *Nano Lett.* 10, 2609.
- [21] Chen, H., Liu, T., Ren, J., He, H., Cao, Y., Wang, N., & Guo, Z. (2016). Synergistic carbon nanotube aerogel – Pt nanocomposites toward enhanced energy conversion in dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* 4, 3238–3244.
- [22] Chen, L., Sun, H., Zhao, Y., Zhang, Y., Wang, Y., Liu, Y., . . . Yang, J. (2017). Plasmonic-induced SERS enhancement of shell-dependent Ag@Cu₂O core–shell nanoparticles. *RSC Adv.*, 7, 16553–16560.
- [23] Chen, P.-Y., Dang, X., Klug, M., Qi, J., Dorval, C., Burpo, F., . . . Belcher, A. (2013). Versatile Three-Dimensional Virus-Based Template for Dye-Sensitized Solar Cells with Improved Electron Transport and Light Harvesting. *ACS Nano* 8, 6563-6574.
- [24] Chen, X., Tang, Q., He, B., Lin, L., & Yu, L. (2014). Platinum-Free Binary Co-Ni Alloy Counter Electrodes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem.* 53, 10799–10803.
- [25] Cherepy, N., Liston, D., Lovejoy, J., & Deng, H. Z. (1998). *J. Phys. Chem., B* 102, 770.
- [26] Chiang, C., Chen, S., & Wu, C. (2013). Preparation of highly concentrated and stable conducting polymer solutions and their application in high-efficiency dye-sensitized solar cell. *Org. Electron.* 14, 2369–2378.
- [27] Chiba, Y., Islam, A., Watanabe, Y., Komiya, R., Koide, N., & Han, L. (2006). Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. *Japanese Journal of Applied Physics* 45, 638–640.
- [28] Clarizia, L., Vitiello, G., Luciani, G., Somma, I., Andreozzi, R., & Marotta, R. (2016). In situ photodeposited nanoCu on TiO₂ as a catalyst for hydrogen production under UV/visible radiation. *Appl. Catal. A Gener.*, 518, 142–149.

- [29] Dai, L., Song, L., Huang, Y., Zhang, L., Lu, X., Zhang, J., & Chen, T. (2017). Bimetallic Au/Ag core-shell superstructures with tunable surface plasmon resonance in the near-infrared region and high performance surface-enhanced raman scattering. *Langmuir*, 33, 5378–5384.
- [30] Dara-Edwards, M., Goodenough, J., Andrew, A., Seddon, K., & Wright, R. (1980). *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 70, 515.
- [31] Desilvestro, J., Grätzel, M., Kavan, L., Moser, J., & Augustynski, J. (1985). Highly efficient sensitization of titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* 107, 2988–2990.
- [32] Drummond, A., & Thekaekara, M. (1973). *The Extraterrestrial Solar Spectrum*. Illinois: Institute of Environmental Sciences, Mount Prospect.
- [33] Editorial. (2011). Polymer electrolytes: Present, past and future. *Electrochimica Acta* 57, 4-13.
- [34] Eithiraj, R., & Geethalakshmi, K. (2013). Suitability of amorphous TiO₂ nanoparticles as a photoelectrode in dye sensitized solar cells: A DFT–TDDFT study. *Chemical Physics Letters* 585, 138–142.
- [35] Energy Information Administration. (2017). Retrieved from [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2017\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf)
- [36] Environmental Protection Agency. (2016). Retrieved from [www.epa.gov: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-08/documents/climate_indicators_2016.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-08/documents/climate_indicators_2016.pdf)
- [37] European Commission. (1994). *Biofuels. Application of Biologically Derived Products as Fuels or Additives in Combustion Engines*. Directorate General XII-Science, Research and Development.
- [38] Fan, S., Lu, X., Sun, H., Zhou, G., Changc, Y., & Wang, Z.-S. (2016). Effect of the co-sensitization sequence on the performance of dye-sensitized solar cells with porphyrin and organic dyes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 932-938.
- [39] Fang, X., Ma, T., Guan, G., Akiyama, M., Kida, T., & Abe, E. (2004). Effect of the thickness of the Pt film coated on a counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell. *J. Electroanal. Chem.* 570, 257–263.
- [40] Fujisawa, I., Osawa, A., & Hanaya, M. (2016). A strategy to minimize the energy offset in carrier injection from excited dyes to inorganic semiconductors for efficient dye-sensitized solar energy conversion. *Physical Chemistry Chemical Physics* 18, 22244-22253.
- [41] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238, 37-38.
- [42] Fukui, A., Komiya, R., Yamanaka, R., Islam, A., & Han, L. (2006). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* , 90, 649.
- [43] Gamry. (2017, November 19). Retrieved from [gamry.com: https://www.gamry.com/application-notes/physechem/dssc-dye-sensitized-solar-cells/](https://www.gamry.com/application-notes/physechem/dssc-dye-sensitized-solar-cells/)
- [44] Gangadharana, D., Xua, Z., Liu, Y., Izquierdo, R., & Ma, D. (2017). Recent advancements in plasmon-enhanced promising third-generation solar cells. *Nanophotonics* 6 (1), 153–175.

- [45] Gong, F., Xu, X., Zhou, G., & Wang, Z. (2013). Enhanced charge transportation in a polypyrrole counter electrode via incorporation of reduced graphene oxide sheets for dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 546–552.
- [46] Gorlov, M., & Kloo, L. (2008). Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Dalton Transactions*, 2655.
- [47] Granata, G., Pagnanelli, F., Moscardini, E., Havlik, T., & Toro, L. (2014). Recycling of photovoltaic panels by physical operations. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 123, 239–248.
- [48] Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4, 145–153.
- [49] Grätzel, M. (2004). Conversion of Sunlight to Electric Power by Nanocrystalline Dye Sensitized Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 164, 3-14.
- [50] Grätzel, M. (2005). Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorganic Chemistry*, 44, 6841–6851.
- [51] Grätzel, M. (2006). The Advent of Mesoscopic Injection Solar Cells. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 14, 429–442.
- [52] Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature* 414, 338.
- [53] Gregg, B. (2004). Interfacial processes in the dye-sensitized solar cell. *Coordination Chemistry Reviews* 248, 1215–1224.
- [54] Guerrisi, M., Rosei, R., & Winsemius, P. (1975). Splitting of the interband absorption edge in Au: Temperature dependence. *Phys. Rev. B*, 12, 4570–4572.
- [55] Guo, H., Zhu, Y., Li, W., Zheng, H., Wu, K., Ding, K., . . . Wu, M. (2015). Synthesis of highly effective Pt/carbon fiber composite counter electrode catalyst for dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* 176, 997–1000.
- [56] Gutmann, V. (1976). *Electrochim. Acta* , 21, 661.
- [57] Hagfeldt, A., & Grätzel, M. (2000). Molecular Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* 33, 269-277.
- [58] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*. 110, 6595-6663.
- [59] Häggström, M. (2014). *Medical gallery of Mikael Häggström 2014*.
- [60] Halme, J. (2002). Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells:technical review and preliminary tests. *Engineering Physics and Mathematics*. Helsinki : University of Technology.
- [61] Haque, S. A., Tachibana, Y., Klug, D. R., & Durrant, J. R. (1998). Charge Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films under Externally Applied Bias. *J. Phys. Chem. B* 102, 1745.

- [62] Hara, K., Horiguchi, T., Kinoshita, T., Sayama, K., & Arakawa, H. (2001). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 70, 151.
- [63] Hardin, B. E., Hoke, E. T., Armstrong, P. B., Yum, J.-H., Comte, P., Torres, T., . . . McGehee, M. D. (2009). Increased light harvesting in dye-sensitized solar cells with energy relay dyes. *Nat. Photonics* 3, 406–411.
- [64] Hauch, A., & Georg, A. (2001). *Electrochim. Acta*, 46, 3457.
- [65] Hauffe, K., Danzmann, H. J., Pusch, H., Range, J., & Volz, H. (1970). New Experiments on the Sensitization of Zinc Oxide by Means of the Electrochemical Cell Technique. *The Electrochemical Society* 117, 993-999.
- [66] He, B., Meng, X., & Tang, Q. (2014). Low-Cost Counter Electrodes From CoPt Alloys For Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 4812–4818.
- [67] Hinsch, A., Kroon, J. M., Kem, R., Uhlendorf, I., Holzbock, J., Meyer, A., & Ferber, J. (2001). Long-term Stability of Dye-Sensitized Solar Cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 9, 425-438.
- [68] Holbrey, J., & Seddon, K. (1999). Ionic Liquids. *Clean Products and Processes* 1, 223–236.
- [69] Hong, J., Joo, M., Vittal, R., & Kim, K. J. (2002). *Electrochem. Soc.* 149, 493.
- [70] Horiuchi, T., Miura, H., & Uchida, S. (2003). Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications*, 3036.
- [71] Hu, C., Rong, J., Cui, J., Yang, Y., Yang, L., Wang, Y., & Liu, Y. (2013). Fabrication of a graphene oxide–gold nanorod hybrid material by electrostatic self-assembly for surface-enhanced raman scattering. *Carbon*, 51, 255–264.
- [72] Hurum, D., Agrios, A., Gray, K., Rajh, T., & Thurnauer, M. (2003). Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. *J. Phys. Chem. B*, 107, 4545-4549.
- [73] Hwang, S., Roh, J., & Jang, J. (2013). Nanosilver-Decorated TiO₂ Nanofibers Coated with a SiO₂ Layer for Enhanced Light Scattering and Localized Surface Plasmons in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Eur. J.* 19, 13120–13126.
- [74] Im, J., Lee, C., Lee, J., Park, S., & Park, N. (2011). 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale* 3, 4088.
- [75] *Intergovernmental Panel on Climate Change*. (2012). Retrieved from ipcc.ch: http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srren/SRREN_Full_Report.pdf
- [76] *International Energy Agency*. (2013). Retrieved from iea.org: iea.org
- [77] Ito, S., Miura, H., Uchida, S., Takata, M., Sumioka, K., Liska, P., . . . Gratzel, M. (2008). High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye. *Chem. Commun.*, 5194.

- [78] Ito, S., Murakami, T., Comte, P., Liska, P., Grätzel, C., Nazeeruddin, M., & Grätzel, M. (2008). Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films*, 516, 4613–4619.
- [79] Ito, S., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Liska, P., Charvet, R., Comte, P., . . . Gratzel, M. (2006). High-Efficiency Organic-Dye- Sensitized Solar Cells Controlled by Nanocrystalline-TiO₂ Electrode Thickness. *Adv. Mater.* 18, 1202–1205.
- [80] J. H. Yum, P. S. (2007). Efficient Far Red Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by an Unsymmetrical Squaraine Dye. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 10320.
- [81] Jang, S., Yum, J., Klein, C., Kim, .., Wagner, P., Officer, D., . . . Nazeeruddin, M. (2009). High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizers for Thin Film Dye-Sensitized. *J. Phys. Chem.* 113, 1998-2003.
- [82] Jeon, N., Lee, H.-G., Kim, Y.-C., Seo, J., Noh, J.-H., Lee, J., & S., S. (2014). o-Methoxy Substituents in Spiro-OMeTAD for Efficient Inorganic–Organic Hybrid Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 7837–7840.
- [83] Jeon, S., Kim, C., Ko, J., & Im, S. (2011). Spherical polypyrrole nanoparticles as a highly efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* 21, 8146-8151.
- [84] Jiang, Z., & Zhao, Z. (2017). Density functional theory study on the metal-support interaction between Au₉ cluster and anatase TiO₂ (001) surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 118, 3514–3522.
- [85] Jin, R. (2010). Quantum sized, thiolate-protected gold nanoclusters. *Nanoscale* 2, , 343–362.
- [86] Kakiage, K., Aoyama, Y., Yano, T., Oya, K., Fujisawa, J., & Hanaya, M. (2015). Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes. *Chem. Commun.* 51, 15894–15897.
- [87] Kalyanasundaram, K. (2010). *Dye-sensitized Solar Cells*. Lausanne: EPFL Press .
- [88] Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1998). Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices Author links open overlay panel . *Coordination Chemistry Reviews* Volume 177, 347-414.
- [89] Kanno, S., Imamura, Y., & Hadaa, M. (2016). Design of Spin-Forbidden Transitions for Polypyridyl Metal Complexes by Relativistic Time-dependent Density Functional Theory Including Spin-orbit Interaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* 18, 14466-14478.
- [90] Kato, N., Higuchi, K., Tanaka, H., Nakajima, J., Sano, T., & Toyoda. (2011). Improvement in long-term stability of dye-sensitized solar cell for outdoor use. *T. Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 301.
- [91] Kato, N., Takeda, Y., Higuchi, K., Takeichi, A., Sudo, E., Tanaka, H., . . . Toyoda. (2009). Degradation analysis of dye-sensitized solar cell module after long-term stability test under outdoor working condition. *T. Sol. Energy Mater. Sol. Cells* , 93, 893.

- [92] Katoh, R., Furube, A., Mori, S., Miyashita, M., Sunahara, K., Koumura, N., & Hara, K. (2009). Highly stable sensitizer dyes for dye-sensitized solar cells: role of the oligothiophene moiety. *Energy Environ. Sci.* 2, 542–546.
- [93] Kay, A., & Grätzel, M. (1996). Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 44, 99–117.
- [94] Kebede, Z., & Lindquist, S. E. (1998). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 51, 291–303.
- [95] Kern, R., van der Burg, N., Chmiel, G., Ferber, J., Hasenhiindl, G., Hinsch, A., . . . Uhlendorf, I. (2000). Long-term stability of organic–dye-sensitized solar cells based on an alkyl-functionalized carbazole dye. *Opto-Electron. Rev.* 8, 284–288.
- [96] Khazraji, A. C., Hotchandani, S., Das, S., & Kamat, P. V. (1999). Controlling Dye (Merocyanine-540) Aggregation on Nanostructured TiO₂ Films. An Organized Assembly Approach for Enhancing the Efficiency of Photosensitization. *J. Phys. Chem. B* 103, , 4693–4700.
- [97] Kim, D. H., Park, M. S., Kim, D. J., Cho, H. H., & Kim, J. H. (2017). Solid polymer electrolyte dye-sensitized solar cells with organized mesoporous TiO₂ interfacial layer templated by poly(vinyl alcohol)– poly(methyl methacrylate) comb copolymer. *Solid State Ionics* 300, 195–204.
- [98] Kim, H., Lee, C., Im, J., Lee, K., Moehl, T., Marchioro, A., . . . Park, N. (2012). Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Sci. Rep.* 2, 591.
- [99] Kim, J., & Rhee, S. (2012). Electrochemical properties of porous carbon black layer as an electron injector into iodide redox couple. *Electrochim. Acta* 83, 264–270.
- [100] Kim, J., Koh, B., Kim, S., Ahn, H., Ahn, D., Jong, H., & Kim, E. (2011). *Adv. Funct. Mater.* 21, 4633.
- [101] Kohle, O., Gratzel, M., Meyer, A., & Meyer, T. (1997). The photovoltaic stability of, bis(isothiocyanato)ruthenium(II)-bis-2, 2'-bipyridine-4, 4'-dicarboxylic acid and related sensitizers. *Advanced Materials* 9, 904–906.
- [102] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050.
- [103] Kroeze, J., Hirata, N., Schmidt-Mende, L., Orizu, C., Ogier, S., Carr, K., . . . Durrant, J. (2006). *Adv. Funct. Mater.* 16, 1832.
- [104] Kuang, D., Uchida, S., Humphry-Baker, R., Zakeeruddin, S. M., & Gratzel, M. (2008). Organic Dye-Sensitized Ionic Liquid Based Solar Cells: Remarkable Enhancement in Performance through Molecular Design of Indoline Sensitizers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 1923–1927.
- [105] Kubo, W., Murakoshi, K., Yoshida, S., Kitamura, T., Wada, Y., Shirai, H., & Yanagida, S. (2002). Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell with Ionic Polymer Electrolyte. *Chemistry Letters* 31, 948.
- [106] Kumar, M., & Kumar, A. (2017). Performance assessment and degradation analysis of solar photovoltaic technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78, 554–587.

- [107] L. Schmidt-Mende, S. M. (2005). Efficiency improvement in solid-state-dye-sensitized photovoltaics with an amphiphilic Ruthenium-dye. *Appl. Phys. Lett.* 86, 504.
- [108] Lagos, N., Sigalas, M., & Lidorikis, E. (2011). Theory of plasmonic near-field enhanced absorption in solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 99, 063304 .
- [109] Lan, Z., Que, L., Wu, W., & Wu, J. (2016). High-performance Pt-NiO nanosheet-based counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *J. Solid State Electrochem.* 20, 759–766.
- [110] Lee, B., Stoumpos, C., Zhou, N., Hao, F., Malliakas, C., Yeh, C., . . . Chang, R. (2014). Air-Stable Molecular Semiconducting Iodosalts for Solar Cell Applications: Cs₂SnI₆ as a Hole Conductor. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 15379.
- [111] Lee, M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T., & Snaith, H. (2012). Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science* 338, 643.
- [112] Lee, T., Do, K., Lee, Y., Jeon, S., Kim, C., Ko, J., & Im, S. (2012). High-performance dye-sensitized solar cells based on PEDOT nanofibers as an efficient catalytic counter electrode. *J. Mater. Chem.* 22, 21624–21629.
- [113] Li, B., Wang, L., Kang, B., Wang, P., & Qiu, Y. (2006). Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90, 549.
- [114] Li, G., Richter, C., Milot, R., Cai, L., & Schmittenmaier, C. (2009). Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells. *Dalton Transactions*, 10078–10085.
- [115] Li, J., Cushing, S., Bright, J., Meng, F., Senty, T., Zheng, P., . . . Wu, N. (2014). Ag@Cu₂O core-shell nanoparticles as visible-light plasmonic photocatalysts. *ACS Catal.*, 3, 47–51.
- [116] Li, X., Lin, H., Li, J., Wang, N., Lin, C., & Zhang, L. (2008). Chemical sintering of graded TiO₂ film at low-temperature for flexible dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 195, 247-253.
- [117] Li, Y., DiStefano, J., Murthy, A., Cain, J., Hanson, E., Li, Q., . . . Dravid, V. (2017). Superior plasmonic photodetectors based on Au@MoS₂ core-shell heterostructures. *ACS Nano*, 11, 10321–10329.
- [118] Lim, S., Pandikumar, A., Huang, N., & Limbc, H. (2015). Facile synthesis of Au@TiO₂ nanocomposite and its application as a photoanode in dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.*, 5, 44398-44407.
- [119] Liu, D., & Kelly, T. (2014). Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nature Photonics* 8, 133–138.
- [120] Liu, L., Li, P., Adisak, B., Ouyang, S., Umezawa, N., Ye, J., . . . Ueda, S. (2014). Gold photosensitized SrTiO₃ for visible-light water oxidation induced by Au interband transitions. *J. Mater. Chem. A*, 2, 9875–9882.

- [121] Liu, P.-H., Wen, M., Tan, C.-S., Navlani-García, M., Kuwahara, Y., Mori, K., . . . Chen, L.-J. (2017). Surface plasmon resonance enhancement of production of H₂ from ammonia borane solution with tunable Cu₂-xS nanowires decorated by Pd nanoparticles. *Nano Energy*, 31, 57–63.
- [122] Liu, P.-H., Wen, M., Tan, C.-S., Navlani-García, M., Kuwahara, Y., Mori, K., . . . Chen, L.-J. (n.d.). Surface plasmon resonance enhancement of production of H₂ from ammonia borane solution with tunable Cu₂-xS nanowires decorated by Pd nanoparticles.
- [123] Liu, Y., Zhou, F., Zhan, S., & Yang, Y. (2017). Preparation of Ag/AgBr–Bi₂MoO₆ plasmonic photocatalyst films with highly enhanced photocatalytic activity. *J. Inorg. Organ. Polym. Mater.*, 27, 1365–1375.
- [124] Longo, C., & De Paoli, M. (2003). Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14, 889.
- [125] Lu, B., Liu, A., Wu, H., Shen, Q., Zhao, T., & Wang, J. (2016). Hollow Au–Cu₂O core–shell nanoparticles with geometry-dependent optical properties as efficient plasmonic photocatalysts under visible light. *Langmuir*, 32, 3085–3094.
- [126] Lu, Z., Xu, G., He, C., Wang, T., Yang, L., Yang, Z., & Ma, D. (2015). Novel catalytic activity for oxygen reduction reaction on MnN₄ embedded graphene: A dispersion-corrected density functional theory study. *Carbon* 84, 500–508.
- [127] Ma, J., Li, C., Yu, F., & Chen, J. (2014). 3D Single-Walled Carbon Nanotube/Graphene Aerogels as Pt-Free Transparent Counter Electrodes for High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem*, 7, 3304 –3311.
- [128] Mann, J. R., Gannon, M. K., Fitzgibbons, T. C., Detty, M. R., & Watson, D. F. (2008). Optimizing the Photocurrent Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells through the Controlled Aggregation of Chalcogenoxanthylum Dyes on Nanocrystalline Titania Films. *J. Phys. Chem. C* 112, 13057.
- [129] Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F., Ashari-Astani, N., . . . Gratzel, M. (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry* 6, 242–247.
- [130] Matsumoto, M., Wada, Y., Kitamura, T., Shigaki, K., Inoue, T., Ikeda, M., & Yanagida, S. (2002). Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell with Ionic Polymer Electrolyte. *Chemistry Letters* 9, 948-949.
- [131] Meng, Q., Takahashi, K., Zhang, X., Sutanto, I., Rao, T., Satom, O., & Fujishima, A. (2003). *Langmuir* 19, 3572.
- [132] Miller, E. L. (2010). Solar hydrogen production by photoelectrochemical water splitting: The promise and challenge. In L. Vayssieres, *On Solar Hydrogen & Nanotechnology*. John Wiley & Sons (Asia).
- [133] Mishra, A., Fischer, M., & Bauerle, P. (2009). Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules. *Angewandte Chemie Int.* 48, 2474-2499.

- [134] Mizukoshi, Y., Makise, Y., Shuto, T., Hu, J., & T. A. (2007). Immobilization of noble metal nanoparticles on the surface of TiO₂ by the sonochemical method: Photocatalytic production of hydrogen from an aqueous solution of ethanol. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 387–392.
- [135] Moellmann, J., Ehrlich, S., Tonner, R., & Grimme, S. (2012). A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 424206 (8pp).
- [136] Mohan, V., Murakami, K., Kono, A., & Shimomura, M. (2013). Poly(acrylonitrile)/activated carbon composite polymer gel electrolyte for high efficiency dye sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* 1, 7399.
- [137] Moser, J. (1887). Notiz über verstärkung photo-elektrischer ströme durch optischer sensibilierung. *Monatshefte für Chemie* 8, 373.
- [138] Murakami, T., Ito, S., Wang, Q., Nazeeruddin, M., Bessho, T., Cesar, I., . . . Grätzel, M. (2006). Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on Carbon Black Counter Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 153, A2255–A2261.
- [139] Murakoshi, K., Kano, G., Wada, Y., Yanagida, S., Miyazaki, H., Matsumoto, M., & Murasawa, S. (1995). Importance of binding states between photosensitizing molecules and the TiO₂ surface for efficiency in a dye-sensitized solar cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 396, 27-34.
- [140] Murakoshi, K., Kogure, R., Wada, Y., & Yanagida, S. (1997). *Chem. Lett.*, 471.
- [141] Muscat, J., Swamy, V., & Harrison, N. (2002). First-principles calculations of the phase stability of TiO₂. *Phys. Rev. B* 65, 224112.
- [142] Mytafides, C., Dimoudi, A., & Zoras, S. (2017). Transformation of a university building into a zero energy building in Mediterranean climate. *Energy and Buildings*, 98–114.
- [143] Nam, J., Park, Y., Kim, B., & Lee, J. (2010). Enhancement of the efficiency of dye-sensitized solar cell by utilizing carbon nanotube counter electrode. *Scripta Materialia* 62, 148–150.
- [144] Namba, S., & Hishiki, Y. (1965). Color Sensitization of Zinc Oxide with Cyanine Dyes. *J. Phys. Chem.* 69, 774.
- [145] Narabe, T., Hagiwara, M., & Fujihara, S. (2017). A biphasic sol-gel route to synthesize anatase TiO₂ particles under controlled conditions and their DSSC application. *Journal of Asian Ceramic Societies* 5, 427-435.
- [146] NASA Global Climate Change. (2014). Retrieved from climate.nasa.gov: climate.nasa.gov
- [147] Nasr, C., Hotchandani, S., & Kamat, P. V. (1998). Photoelectrochemistry of Composite Semiconductor Thin Films. Photosensitization of the SnO₂/TiO₂ Coupled System with a Ruthenium Polypyridyl Complex. *J. Phys. Chem. B* 102, 10047-10056.
- [148] Nazeerudin, M., Kay, A., Rodicio, I., Humpbry-Baker, R., Miiller, E., Liska, P., . . . Gratzel, M. (1993). Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 6382–6390.

- [149] Nogueira, A., & De Paoli, M. (2000). A dye sensitized TiO₂ photovoltaic cell constructed with an elastomeric electrolyte. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61, 135.
- [150] Nogueira, A., Longo, C., & De Paoli. (2004). Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives. *M. Coord. Chem. Rev.* ,.
- [151] Ogura, R. Y., Nakane, S., Morooka, M., Orihashi, M., Suzuki, Y., & Noda, K. (2009). High-performance dye-sensitized solar cell with a multiple dye system. *Appl. Phys. Lett.* 94, 073308.
- [152] Ong, W.-J., Putri, L., Tan, L.-L., Chai, S.-P., & Yong, S.-T. (2016). Heterostructured AgX/g-C₃N₄ (X=Cl and Br) nanocomposites via a sonication-assisted deposition-precipitation approach: Emerging role of halide ions in the synergistic photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Appl. Catal. B Environ.*, 18 , 530–543.
- [153] Onwona-Agyemana, B., & Nakao, M. (2010). Photoelectrochemical solar cells made from SnO₂/ZnO films sensitized with an indoline dye. *J. Mater. Res.*, Vol. 25, 1839.
- [154] Ooyama, Y., & Harima, Y. (2009). Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Eur. J. Org. Chem.*, 2889–3092.
- [155] O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 353, 737–740.
- [156] Oyelere, A., Chen, P., Huang, X., El-Sayed, I., & El-Sayed, M. (2007). Peptide-conjugated gold nanorods for nuclear targeting. *Bioconjug. Chem.*, 18, 1490.
- [157] Pakizeh, T. (2011). Optical absorption of plasmonic nanoparticles in presence of a local interband transition. *J. Phys. Chem. C*, 115, 21826–21831.
- [158] Papageorgiou, N., Maier, M., & Gratzel, M. (1997). An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media. *J. Electrochem. Soc.* 144, 876–884.
- [159] Park, N.-G. (2013). Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell. *Phys. Chem. Lett.* 4, 2423-2429.
- [160] Park, S., Kim, B., & Lee, W. (2013). Electrospun activated carbon nanofibers with hollow core/highly mesoporous shell structure as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* 239, 122–127.
- [161] Park, S., Lim, J., Kwon, Y., Song, I., Choi, J., Song, S., & Park, T. (2013). Tunable Nanoporous Network Polymer Nanocomposites having Size-Selective Ion Transfer for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 3, 184.
- [162] Park, S., Lim, J., Song, I., Atmakuri, N., Song, S., Kwon, Y., . . . Park, T. (2012). Stable Dye-Sensitized Solar Cells by Encapsulation of N719-Sensitized TiO₂ Electrodes Using Surface-Induced Cross-Linking Polymerization. *Adv. Energy Mater.* 2, 219.
- [163] Parvez, M., In, I., Park, J., Lee, S., & Kim, S. (2011). Long-term stable dye-sensitized solar cells based on UV photo-crosslinkable poly(ethylene glycol) and poly(ethylene glycol) diacrylate based electrolytes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 318.

- [164] Peter, L. M., & Wijayantha, K. G. (2000). Electron transport and back reaction in dye sensitised nanocrystalline photovoltaic cells. *Electrochimica Acta* 45, 4543–4551.
- [165] Power Engineering. (2016). Retrieved from power-eng.com: power-eng.com
- [166] Pringle, J., Armel, V., & MacFarlane, D. (2010). Electrodeposited PEDOT-on-plastic cathodes for dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.* 46, 5367–5369.
- [167] Rao, C., Kulkarni, G., Thomas, P., & Edwards, P. (2002). Size-dependent chemistry: Properties of nanocrystals. *Chem. A Eur. J.*, 8, 28–35.
- [168] Renewable Energy Policy Network. (2013). Retrieved from [www.ren21.net: http://www.ren21.net/status-of-renewables/global-status-report/](http://www.ren21.net/status-of-renewables/global-status-report/)
- [169] Renewable Energy Policy Network. (2017). Retrieved from [ren21.net: http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2017/06/GSR2017_Full-Report.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2017/06/GSR2017_Full-Report.pdf)
- [170] Rhee, J.-H., Chung, C.-C., & We, E. (2013). A perspective of mesoscopic solar cells based on metal chalcogenide quantum dots and organometal-halide perovskites. *NPG Asia Materials* 5, e68.
- [171] Rigollot, H. (1893). Memoires et communications. *C. R. Acad. Sci. Paris*, Vol. 116, 878.
- [172] Roh, S., Chung, T., & Lee, B. (2011). Overview of the Characteristics of Micro- and Nano-Structured Surface Plasmon Resonance Sensors. *Sensors* 11, 1565-1588.
- [173] Roy-Mayhew, J., Bozym, D., Punckt, C., & Aksay, I. (2010). Functionalized Graphene as a Catalytic Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* 4, 6203–6211.
- [174] Sabyrov, K., Burrows, N., & Penn, R. (2013). Size-Dependent Anatase to Rutile Phase Transformation and Particle Growth. *Chemistry of Materials* 25, 1408-1415.
- [175] Saini, R., Singh, D., Bhagwan, S., Sonika, Singh, I., & Kadyan, P. (2015). Photovoltaic Characterization of Nano-Titania based DSSCs using Xanthene Dyes. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* 6, 1108.
- [176] Saito, Y., Kitamura, T., Wada, Y., & Yanagida, S. (2002). Application of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) to Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry Letters* 10, 1060–1061.
- [177] Saito, M., & Fujihara, S. (2008). Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells. *Energy Environ. Sci.* 1, 280-283.
- [178] Saranya, K., Rameez, M., & Subramania, A. (2015). Developments in conducting polymer based counter electrodes for dye-sensitized solar cells – An overview. *European Polymer Journal* 66, 207–227.
- [179] Sayama, K., Tsukagoshi, S., Hara, K., Ohga, Y., Shinpou, A., Abe, Y., . . . Arakawa, H. (2002). Photoelectrochemical Properties of J Aggregates of Benzothiazole Merocyanine Dyes on a Nanostructured TiO₂ Film. *J. Phys. Chem. B* 106, 1363-1371.

- [180] Sekar, N., & Gehlot, V. (2010). Metal Complex Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Developments. *Resonance*, 819.
- [181] Service, R. F. (2014). Perovskite Solar Cells Keep On Surging. *Science* 344, 458.
- [182] Shahid, M., Mohamed, N., Muhsan, A., Khatani, M., Bashiri, R., Zaine, S., & Shamsudin, A. (2018). Dual functional passivating layer of graphene/TiO₂ for improved performance of dye-sensitized solar cells. *Appl Nanosci.*, 8, 1001-1013.
- [183] Shanmugam, M., Jacobs-Gedrim, R., Durcana, C., & Yu, B. (2013). 2D layered insulator hexagonal boron nitride enabled surface passivation in dye sensitized solar cells. *Nanoscale*, 5, 11275-11282.
- [184] Shao, S., Liu, J., Portale, G., Fang, H.-H., Blake, G., ten-Brink, G., . . . Loi, M. (2017). Efficiency, Highly Reproducible Sn-Based Hybrid Perovskite Solar Cells with 9%. *Adv. Energy Mater.*, 1702019.
- [185] Shi, D., Pootrakulchote, N., Li, R., Guo, J., Wang, Y., Zakeeruddin, S., . . . Wang, P. (2008). New Efficiency Records for Stable Dye-Sensitized Solar Cells with Low-Volatility and Ionic Liquid Electrolytes. *J. Phys. Chem. C* 112, 17046.
- [186] Shin, S., Yeom, E., Yang, W., H. S., Kim, M., Im, J., . . . Seok, S. (2017). Colloidally prepared La-doped BaSnO₃ electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells. *Science* 356, 6334.
- [187] Siefke, T., Kroker, S., Pfeiffer, K., Puffky, O., Dietrich, K., Franta, D., . . . A., T. (2016). Materials pushing the application limits of wire grid polarizers further into the deep ultraviolet spectral range. *Adv. Opt. Mater.* 4, 1780–1786.
- [188] Sikhivihilu, L., Ray, S., & Coville, N. (2009). Influence of Bases on Hydrothermal Synthesis of Titanate Nanostructures. *Applied Physics A*, 94, 963–973.
- [189] Snaith, H. J., & Schmidt-Mende, L. (2007). Advances in Liquid-Electrolyte and Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* 19, 3187.
- [190] Snaith, H., Abate, A., Ball, J., Eperon, G., Leijtens, T., Noel, N., . . . Zhang, W. (2014). Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *Physical Chemistry Letters* 5 (9), 1511-1515.
- [191] Sommeling, P. M., Späth, M., Smit, H. J., Bakker, N. J., & Kroon, J. M. (2004). Long-term stability testing of dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 164, 137–144.
- [192] Sönnichsen, C., Franzl, T., Wilk, T., von Plessen, G., Feldmann, J., Wilson, O., & Mulvaney, P. (2002). Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, 88, 077402.
- [193] Steinfeld, A. (2005). Solar thermochemical production of hydrogen. *Solar Energy*, 603-615.
- [194] Steinfeld, J. I. (1993). *Molecules and Radiation, 2nd Edition*. Cambridge: MIT Press.
- [195] Stergiopoulos, T., Arabatzis, I. M., Katsaros, G., & Falaras, P. (2002). Binary Polyethylene Oxide/Titania Solid-State Redox Electrolyte for Highly Efficient Nanocrystalline TiO₂ Photoelectrochemical Cells. *Nano Lett.* 2, 1259.

- [196] Sugawa, K., Tsunenari, N., Takeda, H., Fujiwara, S., Akiyama, T., Honda, J., . . . Takeshima, N. (2017). Development of plasmonic Cu₂O/Cu composite arrays as visible- and near-infrared-light-driven plasmonic photocatalysts. *Langmuir*, 33, 5685–5695.
- [197] Sun, Y., Zhao, Z., Zhang, W., Gao, C., Zhang, Y., & Dong, F. (2017). Plasmonic bi metal as cocatalyst and photocatalyst: The case of Bi/(BiO)₂CO₃ and Bi particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 485, 1–10.
- [198] Suzuka, M., Hayashi, N., Sekiguchi, T., Sumioka, K., Takata, M., Hayo, N., . . . Nishide, H. (2016). A Quasi-Solid State DSSC with 10.1% Efficiency through Molecular Design of the Charge-Separation and -Transport. *Scientific Reports* 6, 28022.
- [199] Tang, Q., Duan, J., Duan, Y., He, B., & Yua, L. (2015). Recent advances in alloy counter electrodes for dye-sensitized solar cells. A critical review. *Electrochim. Acta*, 178, 886–899.
- [200] Tennakone, K., Kumara, G., Kumarasinghe, A., Wijayantha, K., & Sirimanne, P. M. (1995). *Semicond. Sci. Technol.* 10, 1689.
- [201] Tetreault, N., & Grätzel, M. (2012). Novel nanostructures for next generation dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 5, 8506–8516.
- [202] Tian, H., Yang, X., Chen, R., Pan, Y., Li, L., Hagfeldt, A., & Sun, L. (2007). Phenothiazine derivatives for efficient organic dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.*, 3741-3743.
- [203] Tiwana, P., Docampo, P., Johnston, M. B., Snaith, H. J., & Herz, L. M. (2011). Electron Mobility and Injection Dynamics in Mesoporous ZnO, SnO₂, and TiO₂ Films Used in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* 5, 5158-5166.
- [204] Tributsch, H. (1972). Reaction of Excited Chlorophyll Molecules at Electrodes and in Photosynthesis. *Photochem. Photobiol.* 16, 261–269.
- [205] Tributsch, H. (1977). Solar Energy - Assisted Electrochemical Splitting of Water. *Z. Naturforsch* 32, 972.
- [206] Tsao, H., Burschka, J., Yi, C., Kessler, F., Nazeeruddin, M., & Gratzel, M. (2011). Influence of the interfacial charge-transfer resistance at the counter electrode in dye-sensitized solar cells employing cobalt redox shuttles. *Energy Environ. Sci.* 4, 4921–4924.
- [207] Ueki, T., & Watanabe, M. (2008). Macromolecules in ionic liquids: Progress, challenges, and opportunities. *Macromolecules* 41, 3739–3749.
- [208] Vangelidis, I., Theodosi, A., Beliatas, M., Gandhi, K., L. A., Patsalas, P., . . . Lidorikis, E. (2018). Plasmonic Organic Photovoltaics: Unraveling Plasmonic Enhancement for Realistic Cell Geometries. *ACS Photonics*, 5, 1440–1452.
- [209] Varughese, S. (2014). Non-covalent routes to tune the optical properties of molecular materials. *J. Mater. Chem. C* 2, 3499-3516.

- [210] Vequizo, J. M., Matsunaga, H., Ishiku, T., Kamimura, S., Ohno, T., & Yamakata, A. (2017). Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on Brookite TiO₂ Powders: Comparison with Anatase and Rutile TiO₂ Powders. *ACS Catal.*, 7, 2644–2651.
- [211] Vlachopoulos, N., Liska, P., Augustynski, J., & Grätzel, M. (1988). *J. Am. Chem. Soc.* 110, 1216.
- [212] Vogel, H. (1873). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1730.
- [213] Wang, H., & Peter, L. (2012). Influence of Electrolyte Cations on Electron Transport and Electron Transfer in Dye-Sensitized Solar Cells. *Physical Chemistry C* 116 (19), 10468-10475.
- [214] Wang, H., Feng, Q., Gong, F., Li, Y., Zhou, G., & Wang, Z. (2013). In situ growth of oriented polyaniline nanowires array for efficient cathode of Co(III)/Co(II) mediated dye-sensitized solar cell. *J. Mater. Chem. A* 1, 97–104.
- [215] Wang, H., Li, H., Xue, b., Wang, Z., Meng, Q., & Chen, L. (2005). Solid-State Composite Electrolyte LiI/3-Hydroxypropionitrile/SiO₂ for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 6394.
- [216] Wang, P., Zakeeruddin, S., Exnar, I., & Gratzel, M. (2002). High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte. *Chem. Commun.* , 2972.
- [217] Wang, Q., Butburee, T., Wu, X., Chen, H., Liu, G., & Wang, L. (2013). Enhanced performance of dye-sensitized solar cells by doping Au nanoparticles into photoanodes: A size effect study. *J. Mater. Chem. A*, 1, 13524-13531 .
- [218] Wang, Y. (2009). Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 1167.
- [219] Wang, Z., Kawauchi, H., Kashima, T., & Arakawa, H. (2004). Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. *Coordination Chemistry Reviews* 248, 1381–1389.
- [220] Wang, Z., Lin, Q., Chmiel, F. P., Sakai, N., Herz, L. M., & Snaith, H. J. (2017). Efficient ambient-air-stable solar cells with 2D–3D heterostructured butylammonium-caesium-formamidinium lead halide perovskites. *Nature Energy* 2, 17135 .
- [221] Wenham, S., Green, M., & Watt, M. (1994). *Applied photovoltaics*. Sydney: Centre for Photovoltaic Devices and Systems.
- [222] Wong, J., Royapoor, M., & Chan, C. (2016). Review of life cycle analyses and embodied energy requirements of single-crystalline and multi-crystalline silicon photovoltaic systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58, 608–618.
- [223] Worfolk, B., Andrews, S., Park, S., Reinspach, J., Liu, N., Toney, M., . . . Bao, Z. (2015). Ultrahigh electrical conductivity in solution-sheared polymeric transparent films. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 112, 14138–14143.
- [224] Wu, C., Chang, T., Teng, H., & Lee, Y. (2016). High performance carbon black counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Energy* 115, 513–518.

- [225] Wu, C., Chen, B., Zheng, X., & Priya, S. (2016). Scaling of the flexible dye sensitized solar cell module. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 157, 438–446.
- [226] Wu, J., Hao, S., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., . . . Sato, T. (2007). A Thermoplastic Gel Electrolyte for Stable Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 17, 2645.
- [227] Wu, J., Hao, S., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., . . . Sato, T. (2007). A Thermoplastic Gel Electrolyte for Stable Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 17, 2645–2652.
- [228] Wu, J., Lan, Z., Hao, S., Li, P., Lin, J., Huang, M., . . . Huang, Y. (2008). *Pure Appl. Chem.* 80, 2241.
- [229] Wu, J., Lan, Z., Hao, S., Li, P., Lin, J., Huang, M., . . . Huang, Y. (2008). Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells . *Pure and Applied Chemistry* 80, 2241-2258.
- [230] Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Hao, S., Sato, T., & Yin, S. (2007). A Novel Thermosetting Gel Electrolyte for Stable Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* 19, 4006.
- [231] Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., & Luo, G. (2015). Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* 115, 2136–2173.
- [232] Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., . . . Wei, Y. (2017). Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.* 46, 5975–6023.
- [233] Wu, J., Li, Q., Fan, L., Lan, Z., Li, P., Lin, J., & Hao, S. (2008). High-performance polypyrrole nanoparticles counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* 181, 172–176.
- [234] Wu, M., & Ma, T. (2012). Platinum-Free Catalysts as Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem* 5, 1343–1357.
- [235] Wurthner, F. (2004). Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures. *Chem. Commun.* , 1564–1579.
- [236] Yahia, I., Zahran, Fatehmulla, Farooq, Aslam, Ali, . . . Yakuphanoglu. (2013). Optical properties of nano-structured Pt/FTO counter electrode for QDSSCs. *Communications and Photonics Conference* (pp. 1-3). Fira: Saudi International Electronics.
- [237] Yamaguchi, T., Tobe, N., Matsumoto, D., Nagai, T., & Arakawa, H. (2010). Highly efficient plastic-substrate dye-sensitized solar cells with validated conversion efficiency of 7.6%. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94, 812–816.
- [238] Yang, H., Peng, F., Zhang, Q., Liu, W., Sun, D., Zhao, Y., & Wei, X. (2013). Strong upconversion luminescence in LiYMo₂O₈:Er, Yb towards efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells. *Optical Materials* 35, 2338–2342.
- [239] Yang, N., Y. Q., Zhai, J., Wei, T., Wang, D., & Jiang, L. (2012). Enhanced Light Harvesting in Plasmonic Dye-Sensitized Solar Cells by Using a Topologically Ordered Gold Light- Trapping Layer. *ChemSusChem* 5, 572–576.

- [240] Yao, G.-Y., Liu, Q.-L., & Zhao, Z.-Y. (2018). Studied Localized Surface Plasmon Resonance Effects of Au Nanoparticles on TiO₂ by FDTD Simulations. *Catalysts*, Vol. 8, , 236-251.
- [241] Yao, N., Huang, J., Fu, K., Deng, X., Ding, M., Zhang, S., . . . Li, L. (2016). Reduced interfacial recombination in dye-sensitized solar cells assisted with NiO:Eu³⁺,Tb³⁺ coated TiO₂ film. *Scientific Reports* 6, 31123 .
- [242] Yao, Z., Zhang, M., Li, R., Yang, L., Qiao, Y., & Wang, P. (2015). A Metal-Free N-Annulated Thienocyclopentaperylene Dye: Power Conversion Efficiency of 12 % for Dye-Sensitized Solar Cells†. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 5994–5998.
- [243] Yao, Z., Zhang, M., Wu, H., Yang, L., Li, R., & Wang, P. (2015). Donor/Acceptor Indenoperylene Dye for Highly Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 3799–3802.
- [244] Ye, M., Wen, X., Wang, M., Iocozzia, J., Zhang, N., Lin, C., & Lin, Z. (2015). Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. *Materials Today* 18 , 155-162.
- [245] Yen, Y.-S., Chou, H.-H., Chen, Y.-C., Hsua, C.-Y., & Lin, J. (2012). Recent developments in molecule-based organic materials for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* 22, 8734–8747.
- [246] Yu, C., Liu, Z., Meng, X., Lu, B., Cui, D., & Qiu, J. (2016). Nitrogen and phosphorus dual-doped graphene as a metal-free high-efficiency electrocatalyst for triiodide reduction. *Nanoscale* 8, 17458–17464.
- [247] Yuan, S., Tang, Q., He, B., & Zhao, Y. (2014). Multifunctional graphene incorporated conducting gel electrolytes in enhancing photovoltaic performances of quasi-solid-state dyesensitized solar cells. *Journal of Power Sources* 260, 225-232.
- [248] Yue, G., Wu, J., Lin, J., Huang, M., Yao, Y., Fan, L., & Xiao, Y. (2011). Application of Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): polystyrenesulfonate counter electrode in polymer heterojunction dye-sensitized solar cells. *Front. Optoelectron. China* 4, 369.
- [249] Yue, G., Wu, J., Xiao, Y., Ye, H., Lin, J., & Huang, M. (2011). *Chin. Sci. Bull.* 56, 325.
- [250] Yum, J., Baranoff, E., Kessler, F., Moehl, T., Ahmad, S., Bessho, T., . . . Gratzel, M. (2012). A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials. *Nat. Commun.* 3, 631.
- [251] Yum, J.-H., Hardin, B. E., Moon, S.-J., Baranoff, E., Nuesch, F., McGehee, M. D., . . . Nazeeruddin, M. K. (2009). Panchromatic Response in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Containing Phosphorescent Energy Relay Dyes. *Angew. Chem., Int. Ed.* 48, 9277-9280.
- [252] Yun, S., Hagfeldt, A., & Ma, T. (2014). Pt-Free Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells with High Efficiency. *Adv. Mater.* 26, 6210–6237.
- [253] Zakeeruddin, S., & Gratzel, M. (2009). Solvent-Free Ionic Liquid Electrolytes for Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 19, 2187.

- [254] Zeng, W., Cao, Y., Bai, Y., Wang, Y., Shi, Y., Zhang, M., . . . Wang, P. (2010). Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with an Organic Photosensitizer Featuring Orderly Conjugated Ethylenedioxythiophene and Dithienosilole Blocks. *Chem. Mater.* 22, 1915–1925.
- [255] Zhang, Q., Ting, H., Wei, S., Huang, D., Wu, C., Sun, W., . . . Xiao, L. (2018). Recent progress in lead-free perovskite (-like) solar cells. *Materials Today Energy* 8, 157-165.
- [256] Zhang, S., Yang, X., Numata, Y., & Han, L. (2013). Highly efficient dye-sensitized solar cells: progress and future challenges. *Energy Environ. Sci.*, 6, 1443–1464.
- [257] Zhang, W., Cheng, Y., Yin, X., & Liu, B. (2011). *Macromol. Chem. Phys.* 212, 15.
- [258] Zhang, X., Pang, S., Chen, X., Zhang, K., Liu, Z., Zhou, X., & Cui, G. (2013). An insight into the effect of nitrogen doping on the performance of a reduced graphene oxide counter electrode for dye-sensitized solar cell. *RSC Adv.* 3, 9005–9010.
- [259] Zheng, H., Neo, C., & Ouyang, J. (2013). Highly Efficient Iodide/Triiodide Dye-Sensitized Solar Cells with Gel-Coated Reduce Graphene Oxide/Single-Walled Carbon Nanotube Composites as the Counter Electrode Exhibiting an Open-Circuit Voltage of 0.90 V. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 6657–6664.
- [260] Zheng, H., Neo, C., Mei, X., Qiu, J., & Ouyang, J. (2012). Reduced graphene oxide films fabricated by gel coating and their application as platinum-free counter electrodes of highly efficient iodide/triiodide dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* 22, 14465–14474.
- [261] Zhou, H., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T., Duan, H., . . . Yang, Y. (2014). Photovoltaics. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 345, 6196.
- [262] Hara, K., Tachibana, Y., Ohga, Y., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K., . . . Arakawa, H. (2003). Dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells based on novel coumarin dyes. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 77, 89–103.
- [263] Καραντώνης, Α. (2014). Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας: Ιοντικά Διαλύματα & Ηλεκτροχημική Κινητική. Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών.
- [264] Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας. (2017). Retrieved from <http://www.cres.gr/>: <http://www.cres.gr/>
- [265] Κονοφάος, Ν. (2005). Ειδικά Θέματα Ηλεκτρονικής: Οπτοηλεκτρονικά στοιχεία, Δίοδοι Τεσσάρων Στρωμάτων. In Ν. Κονοφάος, Βασικά Ηλεκτρονικά. Πάτρα: Πανεπιστημιακές Παραδόσεις.
- [266] Λοιδωρίκης, Ε. (2011). Φωτονικά υλικά. Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- [267] Μουμτζής, Ι., & Σαζού, Δ. (1997). Ηλεκτροχημεία. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις ΖΗΤΗ.
- [268] Στεργιόπουλος, Θ. (2006). Φασματοσκοπικός Χαρακτηρισμός Φωτοηλεκτροχημικών Ηλιακών Κυψελίδων. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών.

- [269] Τσαγκάρης, Ι., Τσαγκάρης, Γ., & Περλεπές, Σ. (1987). *Θεμελιώδεις Αρχές της Ατομικής Μοριακής Δομής*. Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- [270] Χαριτάντη, Γ. (2005). *Βασικά ηλεκτρονικά*. Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Αράκυνθος.