

CONTRIBUȚII LA ÎMBUNĂȚIREA CELULELOR SOLARE SENSIBILIZATE CU COLORANT

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor

la

Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Ing. Melinda VAJDA

Președintele comisiei: prof.univ.dr.ing. **Florica MANEA**
Conducător științific: conf.univ.dr.ing. **Narcis Mihai DUȚEANU**
Referenți științifici: prof.univ.dr. **Oana-Cristina PÂRVULESCU**
prof.univ.dr.ing. **Anton FICAI**
conf.univ.dr.ing. **Robert-Gabriel IANOS**

Ziua susținerii tezei: 22.09.2023

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 2. Chimie | 12. Ingineria Sistemelor |
| 3. Energetică | 13. Inginerie Energetică |
| 4. Inginerie Chimică | 14. Calculatoare și Tehnologia Informației |
| 5. Inginerie Civilă | 15. Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | 16. Inginerie și Management |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 17. Arhitectură |
| 8. Inginerie Industrială | 18. Inginerie Civilă și Instalații |
| 9. Inginerie mecanică | 19. Inginerie Electronică, Telecomunicații
și Tehnologii Informaționale |
| 10. Știința Calculatoarelor | |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2021

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300223 Timișoara, Bd. Vasile Pârvan 2B
Tel./fax 0256 404677
e-mail: editura@upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pentru obținerea titlului de doctor în științe și este rezultatul unei munci în echipă pe care am desfășurat-o în cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului al Universității Politehnica Timișoara și în cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată (INCEMC Timișoara).

Vreau să-i mulțumesc conducătorului de doctorat **conf. univ. dr. ing. Narcis-Mihai Duțeanu** pentru încrederea, sprijinul și îndrumarea acordată pe toată durata stagiului doctoral.

În toată această perioadă m-am bucurat, și doresc să cred că mă voi bucura în continuare, de sprijinul profesional al doamnei **CSI dr. Marinela Miclău**, căreia, prin acest cuvânt doresc să îi aduc calde și sincere mulțumiri pentru coordonarea științifică și sprijinul necondiționat pe care m-i le-a acordat în tot acest timp și care au stat la baza formării mele profesionale.

Totodată deosebite mulțumiri datorez membrilor din cadrul Comisiei de îndrumare, doamna **prof. univ. dr. ing. Adina-Georgeta Negrea**, doamna **conf. univ. dr. ing. Elvira-Mihaela Ciopec** și domnul **prof. univ. dr. ing. Corneliu Mircea Davidescu** pentru sfaturile constructive oferite pe parcursul elaborării acestei lucrări.

Doresc, de asemenea, să mulțumesc colegilor mei din cadrul INCEMC Timișoara, în special d-lui **dr. ing. Daniel Horațiu Ursu**, pentru ajutorul și sfaturile acordate în cadrul determinărilor experimentale.

Nu în ultimul rând, alese gânduri de recunoștință și mulțumire doresc să le adresez părinților mei pentru sprijinul și încurajările acordate în momentele dificile, fiind indiferent de situație alături de mine, iar prietenului meu îi mulțumesc pentru toată răbdarea și suportul moral oferit.

Timișoara, Iulie 2023

Melinda Vajda

VAJDA, Melinda

Contribuții la îmbunătățirea celulelor solare sensibilizate cu colorant

Teze de doctorat ale UPT, Seria X, Nr. YY, Editura Politehnica, 2023, 166 pagini, 101 figuri, 24 tabele.

ISSN:

ISBN:

Cuvinte cheie: oxizi de cupru, TiO_2 , fotoelectrod, celule solare, DSSC

Rezumat:

În contextul creșterii cererii de energie electrică sustenabilă și accesibilă, cercetătorii au căutat soluții inovatoare pentru a maximiza performanțele și a reduce costurile tehnologiilor fotovoltaice. În acest scop, celule solare sensibilizate cu colorant (DSSC – Dye-sensitized solar-cell), una din cea de-a treia generație de celule fotovoltaice, se remarcă printr-un proces de fabricație simplu, la un cost scăzut, flexibilitate în scalare, utilizare redusă a materialului și sensibilitate la lumină scăzută, dar în principal prin variația de culoare și transparență a acesteia, toate acestea fiind caracteristici esențiale care ar putea face din aceste celule candidatul ideal pentru aplicații fotovoltaice. Cercetătorii lucrează pentru a îmbunătăți eficiența acestor celule prin optimizarea structurilor și a compoziției, precum și prin dezvoltarea de materiale noi și procese de producție eficiente. În plus, se caută soluții pentru îmbunătățirea stabilității celulelor în fața factorilor de mediu și a degradării pe termen lung.

Scopul acestei teze este de a aduce contribuții la îmbunătățirea celulelor de tip-DSSC prin realizarea de materiale semiconductoare, atât de tip-p (Cu_2O), cât și de tip-n (TiO_2), prin procedee eficiente energetic și din punct de vedere al costului, și integrarea acestora în fotoelectrozi în vederea optimizării acestora, precum și prin investigarea comportamentului și stabilității celulelor în diferite condiții de iluminare și temperatură. Efectul apei în electrolit asupra caracteristicilor de performanță a celulelor DSSC de tip-n a fost de asemenea studiat. În cadrul acestei teze, s-au efectuat analize fizico-chimice detaliate atât asupra materialelor sintetizate în acest scop, cât și asupra celulelor solare de tip DSSC construite, cu accent pe identificarea mecanismelor energetice interioare.

CUPRINS

NOTAȚII, ABREVIERI, ACRONIME	1
LISTA DE TABELE	2
LISTA DE FIGURI	3
INTRODUCERE	8
PARTEA I. STUDIU DE LITERATURĂ	10
CAPITOLUL 1. CELULE SOLARE SENSIBILIZATE CU COLORANT – ASPECTE ECONOMICE ȘI FUNCȚIONALE	10
1.1. Celulele solare în contextul energetic mondial	10
1.1.1. Energia fotovoltaică în contextul energetic actual	10
1.1.2. Generații de celule solare	15
1.1.3. Celulele de tip DSSC. Istoric vs. stadiul actual al cercetării	18
1.2. Componentele celulei și principiul de funcționare al DSSC	19
1.2.1. Componentele celulei solare sensibilizate cu colorant	19
1.2.2. Principiul de funcționare al celulelor solare sensibilizate cu colorant	25
1.3. Soluții constructive ale DSSC	29
1.4. Avantajele și domeniile de interes pentru utilizarea celulelor solare de tip DSSC	31
CAPITOLUL 2. METODE DE OBTINERE ȘI CARACTERIZARE A CELULELOR SOLARE DE TIP DSSC	35
2.1. Metode de sinteză a oxizilor de cupru și dioxidului de titan	35
2.1.1. Metoda hidrotermală	35
2.1.2. Metoda sol-gel	37
2.2. Metode de caracterizare a celulelor de tip DSSC	39
2.2.1. Difrakția de raze X (DRX)	39
2.2.2. Microscopia electronică de baleiaj (SEM) și analiza elementală EDAX	39
2.2.3. Spectroscopia UV-VIS-NIR	40
2.2.4. Spectroscopia FT-IR și Raman	42
2.2.5. Tehnici de măsurare a densității de curent-tensiune (J-V) și principalii parametri funcționali al celulelor solare de tip DSSC	43
2.2.6. Spectroscopia de impedanță electrochimică și analiza Mott-Schottky	45
PARTEA A II-A. CONTRIBUȚII ORIGINALE	48
CAPITOLUL 3. CONTRIBUȚII LA ÎMBUNĂȚĂȚIREA CELULELOR SOLARE SENSIBILIZATE CU COLORANT DE TIP-P	48
3.1. Celule solare sensibilizate cu colorant de tip-p bazate exclusiv pe oxidul de cupru (I)	48
3.1.1. Condiții experimentale	49
3.1.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor și celulelor de tip DSSC realizate	52
3.1.3. Mecanismul de conducere al DSSC utilizând Cu_2O cu structură poroasă ca și material al fotocatodului și contraelectrodul format din $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$	64
3.2. Îmbunătățirea performanțelor fotovoltaice ale celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-p pe bază de Cu_2O prin introducerea de hidrogen în sistem	66
3.2.1. Condiții experimentale	66
3.2.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor și celulelor de tip DSSC realizate	68
3.2.3. Mecanismul de conducere a DSSC având la bază oxidul de cupru hidrogenat	78

3.3. Îmbunătățirea performanțelor fotovoltaice ale celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-p pe bază de Cu_2O prin utilizarea unui fotocatod poros și flexibil pe substrat metalic	79
3.3.1. Condiții experimentale	80
3.3.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor și celulelor de tip DSSC realizate	82
3.3.3. Mecanismul de conducere a DSSC având la bază fotocatodul flexibil de Cu_2O sintetizat utilizând etilceluloza	94
3.4. Proiectarea și realizarea unor materiale de tip-p pe bază de oxizi de cupru (I și II) cu bandă de valență scăzută cu scopul utilizării în celule solare sensibilizate cu colorant de tip-tandem	95
3.4.1. Condiții experimentale	96
3.4.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor realizate	97
3.5. Concluzii	104
CAPITOLUL 4. CONTRIBUȚII LA ÎMBUNĂȚĂȚIREA CELULELOR SOLARE SENSIBILIZATE CU COLORANT DE TIP-N	107
4.1. Îmbunătățirea performanțelor fotovoltaice ale celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-n pe bază de TiO_2 și colorant cu absorbție în vizibil prin adăugarea apei în electrolit	107
4.1.1. Condiții experimentale	107
4.1.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor și celulelor de tip DSSC realizate	110
4.1.2. Mecanismul de conducere a DSSC-urilor având la bază fotocatodul de TiO_2 și sensibilizate cu N719 și N3	116
4.2.1. Condiții experimentale	118
4.2.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor și celulelor de tip DSSC realizate	123
4.3. Concluzii	133
CAPITOLUL 5. STUDIUL EFECTULUI INTENSITĂȚII LUMINOASE ȘI A TEMPERATURII ASUPRA PERFORMANȚELOR DSSC DE TIP-N ȘI POTENȚIALUL DE APLICARE ÎN SERELE CU SELECTIVITATE A LUMINII	135
5.1. Studiul efectului intensității luminoase asupra performanțelor celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-n pe bază de TiO_2 și colorant cu absorbție în ultraviolet, cu și fără conținut de apă în electrolit, și potențialul de aplicare în serele cu selectivitate a luminii	135
5.2. Studiul stabilității termice a celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-n pe bază de TiO_2 și colorant cu absorbție în ultraviolet, cu și fără apă în electrolit, și potențialul de aplicare în serele cu selectivitate a luminii	139
5.3. Concluzii	144
CAPITOLUL 6. CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE DE VIITOR	146
6.1. Concluzii generale	146
6.2. Perspective de viitor	148
BIBLIOGRAFIE	150

NOTAȚII. ABREVIERI. ACRONIME

AN	Acetonitril
BC	Bandă de conducție
BMII	1-butil-3metilimidazolium iodură
BV	Bandă de valență
DN-F01	Colorant cu absorbție în UV
DRX	Difracție de raze X
DSSC	Celulă solară sensibilizată cu colorant (Dye-sensitized solar cell)
EC	Etilceluloză
EIS	Spectroscopie de impedanță electrochimică
E_{FB}	Potențialul de bandă continuă a semiconductorului (flat-band potential)
FF	Factor de umplere
FT-IR	Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier
FTO	Strat de oxid de staniu dopat cu fluor transparent conductor
GuSCN	Tiocianat de guanidină
HOMO	Orbitalul molecular ocupat cu cel mai înalt nivel de energie (Highest Occupied Molecular Orbital)
I⁻/I₃⁻	Cuplul redox iodură/triodură
J_{sc}	Curent de scurt circuit
LUMO	Orbitalul molecular neocupat cu cel mai scăzut nivel de energie (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
N719, N3	Coloranți cu absorbție în vizibil
NHE	Electrodul normal de hidrogen
PAR	Radiație fotosintetic activă
PVP	Polivinilpirolidonă
SEM	Microscopie electronică de baleiaj
TBP	4-terț-butilpiridină
TCO	Strat oxidic transparent conductor
TiCl₄	Tetraclorură de titan
TTIP	Tetraizopropoxid de titan
UV-Vis-NIR	Spectroscopie în Ultraviolet-Vizibil-Infraroșu apropiat
VN	Valeronitril
V_{oc}	Tensiune de circuit deschis
η	Eficiență

LISTA DE TABELE

Tabelul 3.1.	Condiții experimentale de sinteză a materialului
Tabelul 3.2.	Proporții realizare pastă
Tabelul 3.3.	Parametrii fotovoltaicii obținuți la testarea DSSC pe bază de Cu_2O cu diferiți contraelectrozi
Tabelul 3.4.	Rezultate parametrii EIS a celulelor solare sensibilizate cu colorant
Tabelul 3.5.	Condiții de tratament termic al materialului obținut
Tabelul 3.6.	Parametrii fotovoltaicii obținuți la testarea DSSC pe bază de Cu_2O și $\text{H-Cu}_2\text{O}$, folosind contraelectrozi de platină
Tabelul 3.7.	Parametri EIS a celulelor solare sensibilizate cu colorant
Tabelul 3.8.	Condiții experimentale de sinteză a materialelor
Tabelul 3.9.	Dimensiunea cristalitelor și tensiunile de rețea ale filmelor de Cu_2O depuse
Tabelul 3.10.	Caracteristicile de performanță a celulelor solare realizate utilizând fotocatozii de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ și testate cu un contraelectrod de platină
Tabelul 3.11.	Valorile rezistențelor serie (R_s) și de șunt (R_{sh}) obținute din datele J-V
Tabelul 3.12.	Condiții experimentale de sinteză a materialelor
Tabelul 4.1	Condiții experimentale de sinteză a materialului
Tabelul 4.2	Compoziția electroliților utilizați în acest studiu
Tabelul 4.3	Parametri fotovoltaici a DSSC pe bază de TiO_2 testați cu doi coloranți care absorb în vizibil (N719 și N3) și electroliți pe bază de I^-/I_3^- aflați în diferite concentrații și care conțin diferite concentrații de apă
Tabelul 4.4	Valorile EIS ale DSSC sensibilizate cu N719 și N3 și testate cu electroliții E1 și E2, cu 0%, respectiv 20% apă
Tabelul 4.5	Condiții experimentale de sinteză a materialului
Tabelul 4.6	Condiții experimentale de sinteză a materialului
Tabelul 4.7	Compoziția electrolitului utilizat în acest studiu
Tabelul 4.8	Parametri fotovoltaici a DSSC pe bază de TiO_2 , cu diferite configurații ale fotoelectrodului, testate cu un colorant cu absorbție în ultraviolet și un electrolit pe bază de I^-/I_3^- cu și fără conținut de apă
Tabelul 5.1	Parametri fotovoltaici a celulelor realizate cu fotoanodul optimizat (DSSC4) și testate, utilizând electrolit cu și fără apă, în diferite condiții de iluminare
Tabelul 5.2	Valorile rezistențelor rezultate în urma analizării EIS a celulei DSSC4 testată în diferite condiții de iluminare
Tabelul 5.3	Stabilitatea termică a parametrilor fotovoltaici a DSSC testată cu și fără apă în electrolit la 25°C, respectiv 60°C
Tabelul 5.4	Valorile coeficienților de temperatură pentru alte tipuri de celule fotovoltaice

LISTA DE FIGURI

- Figura 1.1.** Ponderea energiei regenerabile din totalul de energie consumată în anul 2011, respectiv 2021
- Figura 1.2.** Spectrul radiației solare
- Figura 1.3.** Principiul de generare a curentului electric într-o celulă solară
- Figura 1.4.** Triunghiul de Aur al stabilirii performanței celulelor solare
- Figura 1.5.** Evoluția în timp a eficienței diferitelor tipuri de celule solare
- Figura 1.6.** Structura schematică a celulelor solare sensibilizate cu colorant
- Figura 1.7.** Principiul de funcționare al DSSC de tip-n
- Figura 1.8.** Principiul de funcționare al DSSC de tip-p
- Figura 1.9.** Viteza proceselor din cadrul DSSC
- Figura 2.1.** Reprezentarea schematică a unei autoclave utilizate pentru realizarea sintezei hidrotermale și componentele acesteia
- Figura 2.2.** Etapele generale de realizare a sintezei hidrotermale
- Figura 2.3.** Schema preparării particulelor de oxid metallic prin metoda sol-gel
- Figura 2.4.** Curba J-V caracteristică celulelor solare sensibilizate cu colorant
- Figura 3.1.** Reprezentarea schematică a procesului de obținere a materialului
- Figura 3.2.** Reprezentarea schematică a procesului de realizare a pastei pentru electrod și asamblarea celulei de tip DSSC
- Figura 3.3.** Spectrul de difracție de raze X al pulberii de Cu_2O obținută în urma procesului de sinteză hidrotermală
- Figura 3.4.** Spectrul de difracție de raze X al plăcuței de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ obținută în urma procesului de sinteză hidrotermală
- Figura 3.5.** Imaginile SEM a pulberii de Cu_2O obținute în urma sintezei hidrotermale având morfologie mixtă cu structură poroasă de tip "stabilopozii" și octaedre
- Figura 3.6.** Imaginea SEM a plăcuței de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ obținute în urma sintezei hidrotermale cu PVP (180°C , 24h)
- Figura 3.7.** Imaginea SEM a plăcuței de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ obținute în urma sintezei hidrotermale la 180°C , 24h, fără PVP
- Figura 3.8.** Imaginile SEM pentru pulberea de Cu_2O (a) și pentru plăcuța de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ obținute în urma sintezei hidrotermale (b) (180°C , 3h, cu PVP și cantitate de 4 ori mai mică de acetat de cupru)
- Figura 3.9.** Imaginile SEM a pulberilor de Cu_2O obținute în urma sintezei hidrotermale (180°C , cu PVP și cantitate de 4 ori mai mică de acetat de cupru) la timp intermediar -6 h (a) și după 24 h (b)
- Figura 3.10.** Imaginea SEM a plăcuței de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ obținută în urma sintezei hidrotermale (180°C , 24h, cu PVP și cantitate de 4 ori mai mică de acetat de cupru)
- Figura 3.11.** Imaginea SEM a pulberii de Cu_2O obținute în urma sintezei hidrotermale (formarea stabilopozilor prin suprapunerea octaedrelor)
- Figura 3.12.** Banda interzisă a compușilor Cu_2O (a) și $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (b) obținuți prin sinteză hidrotermală la 180°C , timp de 24h

- Figura 3.13.** Spectrul FT-IR al compușilor Cu_2O (a) și a pulberii de Cu_2O răzuită de la suprafața plăcuței de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ obținută prin sinteză hidrotermală (180°C , 24h) (b)
- Figura 3.14.** Curbele J-V ale DSSC de tip-p pe bază de Cu_2O , utilizând ca și contraelectrod platina (a) și plăcuța de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (b)
- Figura 3.15.** Măsurătorile Mott-Schottky a compușilor Cu_2O (a) și $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (b)
- Figura 3.16.** Măsurătorile de impedanță EIS ale celulei DSSC de tip-p pe bază de Cu_2O , utilizând ca și contraelectrod platina (a) și plăcuța de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ (b), cât și circuitul echivalent dispozitivelor (c)
- Figura 3.17.** Schema diagramei energetice a celulei DSSC compusă, utilizând fotoelectrodul pe bază de Cu_2O depus pe substrat de FTO, contraelectrodul pe bază de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, colorantul sensibilizator P1 și electrolitul bazat pe cuplul redox I^-/I_3^- .
- Figura 3.18.** Reprezentarea schematică a procesului de obținere a oxidului de cupru (I) hidrogenat
- Figura 3.19.** Reprezentarea schematică celulei DSSC asamblate, utilizând contraelectrod de platină
- Figura 3.20.** Spectrele de difracție de raze X ale compușilor Cu_2O , $\text{H-Cu}_2\text{O}$ și $\text{Ar-Cu}_2\text{O}$
- Figura 3.21.** Imaginile SEM ale compușilor Cu_2O (a) și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ (b)
- Figura 3.22.** Banda interzisă a compusului Cu_2O cristalin obținut prin sinteză hidrotermală
- Figura 3.23.** Banda interzisă a compușilor $\text{H-Cu}_2\text{O}$ (a) și $\text{Ar-Cu}_2\text{O}$ (b)
- Figura 3.24.** Spectrul de absorbție al compușilor Cu_2O (a) și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ (b)
- Figura 3.25.** Spectrul FT-IR al compușilor Cu_2O (a) și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ (b)
- Figura 3.26.** Spectrul PL al compușilor Cu_2O și $\text{H-Cu}_2\text{O}$
- Figura 3.27.** Curbele J-V ale compușilor Cu_2O (a) și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ (b) testați folosind contraelectrozi de platină
- Figura 3.28.** Comportarea Mott-Schottky a compușilor Cu_2O (a) și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ (b)
- Figura 3.29.** Măsurători EIS ale compușilor Cu_2O (a) și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ (b) și circuitul utilizat pentru prelucrarea datelor (c)
- Figura 3.30.** Schema diagramei energetice a celulei DSSC compusă, utilizând fotoelectrodul pe bază de $\text{H-Cu}_2\text{O}$ depus pe substrat de FTO, un contraelectrod pe bază de platină, colorantul P1 și electrolitul bazat pe cuplul redox I^-/I_3^-
- Figura 3.31.** Imaginile fotocatozilor flexibili în dimensiune reală ($20\text{mm}\times 20\text{mm}$) a $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_EC}$ (a), $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_PVP}$ (b) și $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (c)
- Figura 3.32.** Reprezentarea schematică a celulei DSSC asamblate, utilizând electrod metalic $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ și contraelectrod de platină
- Figura 3.33.** Spectrele de difracție de raze X ale plăcuței de cupru utilizate ca și substrat și al electrozilor de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_PVP}$ și $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_EC}$
- Figura 3.34.** Diagramele W-H pentru Cu_2O (a), $\text{Cu}_2\text{O_PVP}$ (b) și $\text{Cu}_2\text{O_EC}$ (c)
- Figura 3.35.** Imaginile SEM ale electrozilor de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (a), $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_PVP}$ (b) și $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_EC}$ (c)

- Figura 3.36.** Secțiunile transversale ale electrozilor de Cu/Cu₂O (a), Cu/Cu₂O_PVP (b) și Cu/Cu₂O_EC (c)
- Figura 3.37.** Secțiunile transversale ale electrozilor de Cu/Cu₂O (a), Cu/Cu₂O_PVP (b) și Cu/Cu₂O_EC (c)
- Figura 3.38.** Banda interzisă a fotocatodului Cu/Cu₂O
- Figura 3.39.** Banda interzisă a compușilor Cu/Cu₂O_PVP (a) și Cu/Cu₂O_EC (b)
- Figura 3.40.** Spectrele de absorbție a Cu/Cu₂O (a), Cu/Cu₂O_PVP (b) și Cu/Cu₂O_EC (c) cu colorant (linie plină) și fără colorant (linie întreruptă)
- Figura 3.41.** Spectrele de absorbție a colorantului P1 la diferite concentrații stabilite (a) și curba de calibrare a colorantului (b)
- Figura 3.42.** Spectrul de absorbție a Cu/Cu₂O (linie plină), Cu/Cu₂O_PVP (linie punctată) și Cu/Cu₂O_EC (linie întreruptă)
- Figura 3.43.** Spectrele Raman ale Cu/Cu₂O, Cu/Cu₂O_PVP și Cu/Cu₂O_EC
- Figura 3.44.** Curbele J-V ale compușilor Cu/Cu₂O_PVP (a) și Cu/Cu₂O_EC (b) testați cu și fără coloranți, utilizând contraelectrozi de platină
- Figura 3.45.** Măsurătorile Mott-Schottky al compușilor Cu/Cu₂O (a), Cu/Cu₂O_PVP (b), și Cu/Cu₂O_EC (c)
- Figura 3.46.** Schema diagramei energetice a celulei DSSC compusă utilizând fotoelectrodul pe bază de Cu₂O_EC depus pe substrat flexibil de Cu metalic, un contraelectrod pe bază de platină, cu și fără sensibilizarea cu colorantul P1 și electrolitul bazat pe cuplul redox I⁻/I₃⁻.
- Figura 3.47.** Reprezentarea schematică a procesului de obținere a materialelor
- Figura 3.48.** Spectrele de difracție de raze X ale Cu_1M_NaOH, Cu_1,5M_NaOH, respectiv Cu_1M_NaOH_P123 și proporția Cu₂O/CuO aferentă fiecărei probe
- Figura 3.49.** Imaginile SEM ale compușilor Cu_1M_NaOH (a), Cu_1,5M_NaOH (b), respectiv Cu_1M_NaOH_P123 (c)
- Figura 3.50.** Banda interzisă a compușilor Cu_1M_NaOH (a), Cu_1,5M_NaOH (b), respectiv Cu_1M_NaOH_P123 (c)
- Figura 3.51.** Spectrul FT-IR al compușilor Cu_1M_NaOH (a), Cu_1,5M_NaOH (b), respectiv Cu_1M_NaOH_P123 (c)
- Figura 3.52.** Spectrul PL al compușilor Cu_1M_NaOH (a), Cu_1,5M_NaOH (b), respectiv Cu_1M_NaOH_P123 (c)
- Figura 3.53.** Măsurătorile Mott-Schottky ale compușilor Cu_1M_NaOH (a), Cu_1,5M_NaOH (b), respectiv Cu_1M_NaOH_P123 (c)
- Figura 3.54.** Pozițiile absolute ale benzilor de valență a materialelor sintetizate în acest studiu comparativ cu cele ale altor materiale studiate în literatură
- Figura 4.1.** Reprezentarea schematică a procesului de obținere a materialului pentru fotoanod
- Figura 4.2.** Fotoanodul pe bază de TiO₂ înainte și după sensibilizarea cu coloranți (a) și celulele DSSC asamblate cu contraelectrozi de platină (b)
- Figura 4.3.** Spectrul de difracție de raze X al TiO₂ sintetizat

- Figura 4.4.** Imaginile SEM ale fotoanodului pe bază de TiO_2 la diferite magnificații
- Figura 4.5.** Banda interzisă a fotoelectrodului pe bază de TiO_2
- Figura 4.6.** Măsurătorile J-V ale DSSC sensibilizate cu N719 și testate cu electrolitii E1 (a) și E2 (b) care au 0%, 10%, 20%, respectiv 40% apă
- Figura 4.7.** Măsurătorile J-V ale DSSC sensibilizate cu N3 și testate cu electrolitii E1 (a) și E2 (b) care au 0%, 10%, 20%, respectiv 40% apă
- Figura 4.8.** Măsurătorile Mott-Schottky specifice materialului TiO_2 utilizat în componența fotocatodului
- Figura 4.9.** Măsurătorile EIS ale DSSC sensibilizate cu N719, respectiv N3 și testate cu electrolitul E1 cu 0% și respectiv 20% apă (a) și circuitul echivalent (b)
- Figura 4.10.** Măsurătorile EIS ale DSSC sensibilizate cu N719, respectiv N3 și testate cu electrolitul E1 cu 0% și respectiv 20% apă (a) și circuitul echivalent (b)
- Figura 4.11.** Schema diagramei energetice a celulei DSSC pe bază de TiO_2 sensibilizată cu colorantul N719 și testată cu un contraelectrod pe bază de platină și electrolitul bazat pe cuplul redox I^-/I_3^-
- Figura 4.12.** Schema diagramei energetice a celulei DSSC pe bază de TiO_2 sensibilizată cu colorantul N3 și testată cu un contraelectrod pe bază de platină și electrolitul bazat pe cuplul redox I^-/I_3^-
- Figura 4.13.** Reprezentarea schematică a procesului de obținere a materialelor pentru fotoanod: nanoparticulele de TiO_2 (a), nanoparticule cu rol de împrăștiere a luminii (b), (c), a fotoanodului înainte și după încărcarea cu colorant, precum și a unei celule asamblate (d)
- Figura 4.14.** Reprezentarea schematică a configurației straturilor în Fotoanodul 1 (a), Fotoanodul 2 (b), Fotoanodul 3 (c) și Fotoanodul 4 (d)
- Figura 4.15.** Spectrele de difracție de raze X ale pulberilor de TiO_2 sintetizate prin metoda sol-gel (a) și hidrotermală (b și c)
- Figura 4.16.** Imaginile SEM ale pulberilor $\text{TiO}_2\text{-SÎ1}$ (a) și $\text{TiO}_2\text{-SÎ2}$ (b) cu rol de împrăștiere a luminii
- Figura 4.17.** Imaginile SEM obținute la diferite magnificații ale fotoanozilor Fotoanod 1 (a), Fotoanod 2 (b), Fotoanod 3 (c), și Fotoanod 4 (d)
- Figura 4.18.** Benzile interzise ale nanoparticulelor de TiO_2 sintetizate prin metoda sol-gel (a) și nanoparticulelor de împrăștiere $\text{TiO}_2\text{-SÎ1}$ (b) și $\text{TiO}_2\text{-SÎ2}$ (c)
- Figura 4.19.** Spectrul de absorbție UV-Vis pentru colorantul DN-F01 utilizat la sensibilizarea filmelor
- Figura 4.20.** Spectrul de reflectanță UV-Vis a fotoanozilor TiO_2
- Figura 4.21.** Spectrul de transmitanță al DSSC construite cu cei patru fotoanozi
- Figura 4.22.** Spectrul de transmitanță a celulei DSSC4 cu și fără 10% apă
- Figura 4.23.** Spectrul FTIR al pulberilor TiO_2 (a), $\text{TiO}_2\text{-SÎ1}$ (b) și $\text{TiO}_2\text{-SÎ2}$ (c)
- Figura 4.24.** Măsurătorile J-V ale DSSC-urilor realizate utilizând cei 4 fotoanozi propuși, sensibilizate cu DN-F01 și testate cu electrolitul E1

- Figura 4.25.** Măsurătorile J-V ale DSSC-urilor realizate utilizând cei 4 fotoanozi propuși, sensibilizate cu DN-F01 și testate cu electrolitul E1-10%
- Figura 5.1.** Performanțele fotovoltaice ale DSSC testate fără (a) și cu (b) apă în electrolit
- Figura 5.2.** Măsurătorile EIS ale DSSC sensibilizate cu DN-F01 și testate cu electrolitul cu și fără conținut de apă, realizate sub iluminare la 60 și 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.
- Figura 5.3.** Dependența puterii maxime de tensiune a DSSC testate cu și fără apă în electrolit, realizate sub iluminare la 60 și 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$
- Figura 5.4.** Dependența parametrilor fotovoltaici, J_{SC} și V_{OC} de intensitatea luminoasă (a) și dependența FF și η a celulelor de intensitatea luminoasă (b) încărcate cu colorantul DN-F01 și testate cu și fără apă în electrolit
- Figura 5.5.** Măsurătorile J-V ale DSSC testate cu și fără apă în electrolit la 25°C, respectiv 60°C
- Figura 5.6.** Variația J_{SC} și a V_{OC} funcție de temperatură pentru DSSC testate cu 10% apă și fără
- Figura 5.7.** Variația P_{max} și a η funcție de temperatură pentru DSSC testate cu 10% apă și fără
- Figura 5.8.** Spectrele FT-IR ale colorantului cu absorbție în ultraviolet (DN-F01) și a fotoanodului încărcat cu colorant înainte și după testarea termică
- Figura 5.9.** Conceptul de seră cu selectivitate a luminii și integrarea celulelor construite în acest concept

INTRODUCERE

În ultimele decenii, cercetarea și dezvoltarea tehnologiilor fotovoltaice au căutat soluții inovatoare pentru a satisface cererea crescută de energie electrică într-un mod durabil și accesibil, iar interesul asupra celulelor solare de a treia generație, bazate pe materiale alternative la siliciu și pe nanotehnologie, a crescut semnificativ. În acest context, celulele solare sensibilizate cu colorant (DSSC) au atras un interes considerabil și s-au afirmat ca o tehnologie promițătoare pentru viitorul energiei solare.

Celulele solare sensibilizate cu colorant (DSSC — Dye-sensitized solar cell), dezvoltate de O'Regan și Grätzel, reprezintă o abordare revoluționară în ceea ce privește conversia luminii solare în energie electrică. Inspirându-se din procesul de fotosinteză al plantelor, aceste celule utilizează coloranți organici sau anorganici pentru a absorbi lumina solară și a genera un flux de electroni. De-a lungul anilor, cercetătorii au reușit să optimizeze structura și compoziția acestor celule, obținând eficiențe semnificative și deschizând calea către aplicații practice.

Unul dintre avantajele majore ale celulelor solare sensibilizate cu colorant este potențialul lor de reducere a costurilor. Comparativ cu tehnologiile tradiționale, cum ar fi celulele solare pe bază de siliciu cristalin, DSSC-urile sunt fabricate utilizând componente mai ieftine și tehnici de producție relativ simple, acest aspect deschizând noi oportunități pentru utilizarea largă a energiei solare, atât în țările dezvoltate, cât și în cele în curs de dezvoltare. Pe lângă aspectul costurilor, celulele solare sensibilizate cu colorant prezintă și alte avantaje notabile, ele fiind capabile să convertească eficient energia luminoasă în electricitate, chiar și în condiții de iluminare slabă sau în zilele înnorate. De asemenea, acestea pot fi fabricate sub formă de pelicule subțiri flexibile, permițând integrarea lor într-o varietate de aplicații și suprafețe, de la clădiri și dispozitive electronice portabile până la încărcarea dispozitivelor mobile.

Cu toate acestea, există și provocări tehnologice pe care comunitatea științifică lucrează pentru a le depăși, performanța și stabilitatea pe termen lung a celulelor solare sensibilizate cu colorant reprezentând aspecte critice care necesită îmbunătățiri continue. În prezent, se caută metode pentru a îmbunătăți eficiența DSSC-urilor prin cercetarea și dezvoltarea continuă a materialelor și structurilor, precum și prin optimizarea proceselor de producție. De asemenea, este necesară o mai mare înțelegere a factorilor care afectează stabilitatea pe termen lung a acestor celule, cu scopul de a dezvolta strategii de îmbunătățire a durabilității și rezistenței lor în fața factorilor ambientali și a degradării treptate.

Astfel, celulele de tip DSSC reprezintă o tehnologie fotovoltaică promițătoare, având potențialul de a revoluționa producția de energie electrică utilizând resurse regenerabile. Cu progresele tehnologice în domeniu și eforturile continue de cercetare, aceste celule pot juca un rol esențial în viitorul nostru energetic, contribuind la reducerea emisiilor de carbon și la asigurarea unei surse de energie curată și durabilă.

Scopul acestei teze este de a aduce contribuții la îmbunătățirea celulelor solare sensibilizate cu colorant, prin realizarea de materiale și optimizarea fotoelectrodului în vederea creșterii eficienței atât în cazul celulelor de tip-p, cât și de tip-n, dar și prin studierea comportării și stabilității acestora în diferite condiții de iluminare și domenii de temperatură.

Obiectivul cercetării a fost obținerea și dezvoltarea de materialele de tip-p (Cu_2O) și n (TiO_2) prin procedee eficiente energetic și din punct de vedere al costului, urmărind timpul de sinteză, temperatura și cantitățile de precursori minim necesare

pentru obținerea materialelor cu proprietățile dorite, și integrarea acestora în celule solare sensibilizate cu colorant (de tip-DSSC). De asemenea, în vederea îmbunătățirii celulelor solare realizate s-a urmărit modificarea benzilor energetice prin procese de hidrogenare, obținerea de semiconductori de tip-p cu bandă de valență scăzută, obținerea de materiale de tip-n cu rol de împrăștiere a radiației luminoase pentru o colectare mai eficientă a acesteia de către celula solară, optimizarea configurației fotoelectrozilor și introducerea apei în electrolit. Analiza fizico-chimică detaliată atât a materialelor sintetizate în acest scop, cât și a celulelor de tip DSSC construite, precum și identificarea mecanismelor energetice interioare, au reprezentat, de asemenea, obiectivele acestei teze.

Lucrarea este structurată în două părți, o primă parte în care am abordat, în cadrul a două capitole, rolul celulelor solare de tip-DSSC în contextul energetic actual, funcționarea și caracterizarea acestora și o a doua parte organizată astfel încât să se prezinte atât o caracterizare fizico-chimică a materialelor nano și micro structurate obținute cât și integrarea acestora în dispozitive de tip DSSC prin urmărirea principalilor parametri de eficiență. Celulele solare sensibilizate cu colorant au fost realizate prin explorarea a diferite configurații și combinații de materiale, și adaptate în funcție de cerințele de eficiență urmărite. Astfel:

În **Capitolul 1** se prezintă un studiu de literatură asupra energiei regenerabile, cu accent pe energia fotovoltaică și rolul acesteia în contextul energetic actual, prezentându-se și stadiul actual al cercetării privind celulele solare de tip-DSSC. Totodată, sunt prezentate componentele celulelor solare sensibilizate cu colorant, principiul de funcționare al acestora, limitările acestora și posibilitățile de aplicare.

Capitolul 2 constă într-un studiu de literatură în care sunt descrise metodele de sinteză și caracterizare a materialelor și dispozitivelor obținute în cadrul cercetărilor realizate pentru elaborarea tezei de doctorat.

Capitolul 3 prezintă realizările proprii în ceea ce privește obținerea de oxizi de cupru (I) și (II) atât în formă de pulbere, cât și sub formă depusă pe substrat metalic de cupru, și integrarea acestora în celule solare sensibilizate cu colorant de tip-p cu scopul îmbunătățirii eficienței acestora. În acest sens, a fost crescută capacitatea de adsorbție a colorantului la suprafața fotocatodului prin obținerea unor structuri poroase ale materialelor și s-a urmărit modificarea benzilor energetice a materialelor prin tratarea acestora în atmosferă cu conținut de hidrogen, precum și prin obținerea de compuși $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ cu benzi de valență scăzută.

Capitolul 4 conține rezultate proprii privind obținerea de materiale cu conducție de tip-n, și anume TiO_2 , cu structură nano- și micrometrică, fiecare având rol diferit în configurația fotoanodului, fie ca strat de absorbție, fie ca strat de împrăștiere a radiației luminoase. Celulele de tip-DSSC construite au fost testate utilizând trei coloranți care absorb fie în vizibil, fie în domeniul ultraviolet și electrolizi cu diferite proporții ale cuplului redox I^-/I_3^- , cu și fără conținut de apă.

Capitolul 5 constă în studierea efectului intensității radiației luminoase și a temperaturii asupra celulelor solare de tip-DSSC sensibilizate utilizând colorant cu absorbție în ultraviolet, cu scopul implementării acestora în sere cu selectivitate a luminii.

Capitolul 6 cuprinde concluziile generale rezultate în urma acestor studii.

PARTEA I. STUDIU DE LITERATURĂ

CAPITOLUL 1. CELULE SOLARE SENSIBILIZATE CU COLORANT – ASPECTE ECONOMICE ȘI FUNȚIONALE

1.1. Celulele solare în contextul energetic mondial

1.1.1. Energia fotovoltaică în contextul energetic actual

Criza energetică și poluarea mediului sunt considerate ca fiind principalele probleme ale secolului XXI. În anul 2003, Richard E. Smalley, laureat al Premiului Nobel pentru Chimie în anul 1996, a ținut o serie de conferințe în Statele Unite ale Americii la care a abordat cele 10 provocări principale cu care se va confrunta umanitatea în prima jumătate a secolului al XXI-lea. El a evidențiat necesitatea de a furniza energie către societate într-un mod economic și eficient, subliniind faptul că acesta este cheia contribuției la soluționarea altor nevoi fundamentale ale omenirii, precum accesul la apă potabilă, hrană și sănătate [1].

Creșterea continuă a natalității pe glob, cu peste 30%, care se preconizează a fi de 10 miliarde de locuitori până în anul 2050 [2] duce la dublarea necesarului energetic și chiar triplarea acestuia până în anul 2100 [3].

În zilele noastre, energia electrică se confruntă cu o situație dificilă la nivel global, datorată creșterii rapide a consumului acesteia, regăsită, în special, în țările industrializate [4]. Conform datelor furnizate de către Agenția Internațională pentru Energie (IEA - International Energy Agency) o mare parte din totalul energiei electrice consumate, în anul 2021, a fost produsă prin (i) arderea combustibililor fosili (62%), (ii) utilizarea energiei nucleare (10%), (iii) producerea energiei hidroelectrice (15%) și (iv) producerea de către sursele de energie regenerabilă (13%) [5]. În Uniunea Europeană (UE) există mai mulți factori care contribuie la reducerea cererii de combustibili fosili, printre aceștia politicile climatice, care au ca scop diminuarea efectelor schimbărilor climatice și care joacă un rol semnificativ. În plus, la această scădere, contribuie prețurile ridicate ale combustibililor fosili și eforturile de a reduce dependența importurilor din Federația Rusă .

Creșterea producției de energie pe bază de cărbune și emisiile asociate în 2021 au determinat o creștere semnificativă a prețului certificatelor de emisii de carbon. Aceste certificări au fost introduse în cadrul Sistemului UE de comercializare a certificatelor de emisii pentru a încuraja companiile să reducă emisiile prin măsuri de reducere și tranzacționare a certificatelor. Prețurile certificatelor au atins niveluri record de peste 89 de euro (~100 de dolari) per certificat în anul 2021 și aproape de 100 de euro (~113 dolari) la începutul anului 2022 [6].

Cu toate că în actuala criză energetică există o revenire temporară a cărbunelui, cheltuielile guvernamentale în sprijinul tranzițiilor către energii curate au un impact pozitiv. Multe țări au adoptat măsuri în cadrul planurilor lor naționale de redresare în urma pandemiei COVID-19 și a pachetelor de criză energetică, direcționând investiții semnificative către energia curată. Se estimează faptul că până în anul 2030 vor fi alocate aproximativ 389 miliarde de dolari pentru energia curată, ceea ce contribuie la reducerea cererii de combustibili fosili [6].

În ansamblu, cum nevoia de energie a omenirii nu va scădea, pentru reducerea amprentei de dioxid de carbon emis în atmosferă singura soluție rămâne implementarea tehnologiilor nepoluante de producere a energiei, așa numitele sisteme "curate". Combinația dintre politici climatice, prețuri ridicate ale combustibililor fosili, eforturi de reducere a dependenței de importuri și investiții guvernamentale în energie curată determină o schimbare în peisajul energetic al Uniunii Europene, conducând la o cerere redusă de combustibili fosili și o pondere crescută a surselor de energie regenerabilă în producția de electricitate [7].

Utilizarea surselor regenerabile de energie oferă avantaje semnificative în ceea ce privește durabilitatea, protecția mediului și securitatea energetică. Pe măsură ce tehnologiile și infrastructura pentru energiile regenerabile continuă să se dezvolte, se preconizează faptul că acestea vor juca un rol din ce în ce mai important în furnizarea de energie durabilă și curată pentru nevoile actuale și viitoare ale societății. De asemenea, aceste surse sunt mai durabile din punct de vedere economic, deoarece nu depind de resursele finite și fluctuante ale combustibililor fosili, ceea ce poate duce la stabilizarea prețurilor energiei pe termen lung.

După cum se poate vedea și din figura 1.1, contribuția totală a surselor regenerabile de energie este distribuită astfel: 10% provin din surse solare și eoliene, 15% din hidroenergie, iar restul de 3% provine din surse geotermale și bioenergetice. Investițiile în energie regenerabilă și locurile de muncă asociate cu aceasta înregistrează o creștere în fiecare an, iar eficiența generării acestora crește, de asemenea, odată cu scăderea costului [6].

În mod specific, se preconizează că cererea de cărbune va scădea cu aproximativ jumătate până în anul 2030. De asemenea, se estimează faptul că cererea de gaze naturale și petrol va scădea cu aproape o cincime. În contrast, sursele de energie regenerabilă, cum ar fi energia eoliană și energia solară fotovoltaică, cunosc o expansiune rapidă, susținute de politici guvernamentale favorabile și costuri reduse. Pentru anul 2021, s-a constatat faptul că 28,3% din totalul energiei consumate de către populație provine din surse regenerabile de energie. Acest procent este în creștere față de nivelul de 20,4% înregistrat în anul 2011 și este similar cu nivelul din anul 2020, care a fost de 28,5%. Astfel, aceste piețe au înregistrat o creștere semnificativă în anul 2021, cu 26% în cazul energiei solare fotovoltaice și o creștere a energiei eoliene cu 7%. S-a înregistrat un record de 175 GW de energie solară fotovoltaică adăugată, reprezentând mai mult de jumătate din creșterea surselor regenerabile. Această creștere a avut loc în ciuda incertitudinii și perturbărilor din lanțul de aprovizionare cu panouri solare fotovoltaice, care sunt legate de efectele pandemiei COVID-19 și de creșterea prețurilor la materiile prime, iar până în anul 2030, se estimează faptul că energia solară fotovoltaică va reprezenta aproape 15% din producția de electricitate [5].

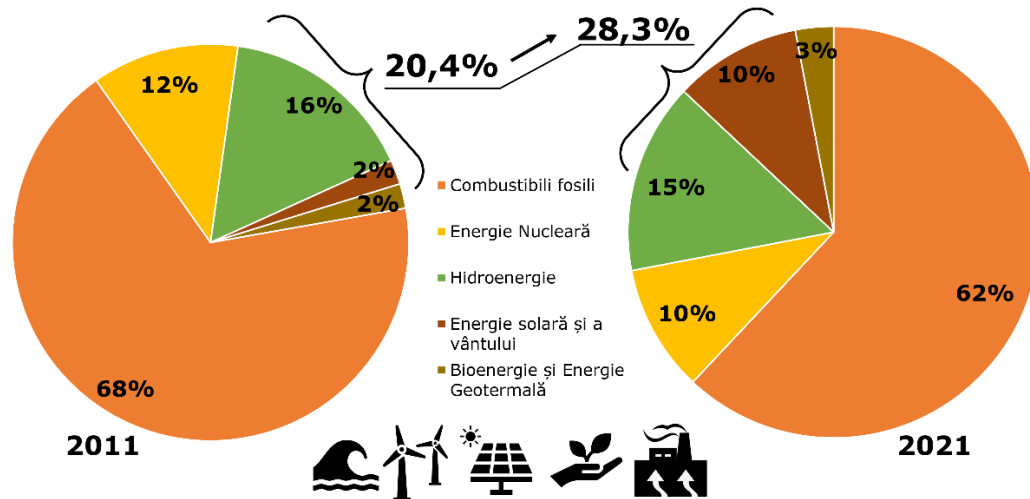


Figura 1.1. Ponderea energiei regenerabile din totalul de energie consumată în anul 2011, respectiv 2021

Energia regenerabilă este sustenabilă și poate fi considerată o sursă inepuizabilă de energie. În plus, ele sunt mai puțin poluante decât sursele tradiționale de energie, contribuind la reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră și la combaterea schimbărilor climatice. În ultimii ani, cererea pentru servicii energetice esențiale, precum electricitatea, aerul condiționat, încălzirea/răcirea apei, transportul și furnizarea de energie în zonele rurale, în afara rețelei electrice, este în mare măsură satisfăcută prin utilizarea surselor regenerabile de energie în multe țări [8].

Energia regenerabilă poate fi obținută prin conversia directă a luminii solare în energie sau prin exploatarea altor mecanisme naturale, cum ar fi vântul, biomasa, hidroenergia, căldura geotermală și energia mareelor.

Una dintre cele mai abundente și accesibile surse de energie regenerabilă disponibilă pe pământ este radiația solară, asigurând o cantitate de energie de $1,4 \times 10^5$ TW la suprafața terestră, însă numai $3,6 \times 10^4$ TW sunt disponibili pentru utilizare în scopuri utile [9].

În spațiu, spectrul solar seamănă cu cel al unui corp negru la o temperatură de 5800 K și este compus dintr-o gamă largă de lungimi de undă ale luminii, de la raze X la unde radio, cu intensitatea maximă în domeniul vizibil [10]. Pe parcursul călătoriei sale prin troposferă, lumina solară este supusă filtrării, astfel încât anumite părți ale spectrului, cum ar fi razele X, sunt absorbite sau dispersate. Ca rezultat, spectrul solar care ajunge la suprafața planetei noastre este diferit de cel din spațiul cosmic. Traseul parcurs de lumina solară prin atmosferă este denumit calea luminii și este cuantificată prin intermediul unei mărimi numite masă de aer (AM). Masa de aer reprezintă calea medie pe care lumina solară o parcurge prin atmosferă și variază în funcție de unghiul sub care soarele este observat de la suprafața Pământului. Măsurarea masei de aer este importantă în studiul și înțelegerea modului în care interacționează lumina solară cu troposfera și cum acest fapt influențează energia și

compoziția spectrului solar la nivelul solului, iar efectul atmosferei asupra distribuției spectrului solar poate fi dat de ecuația 1.1. [11].

$$\text{Masa de aer} = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1.1)$$

unde θ este unghiul de incidență a radiației luminoase.

Datorită variațiilor spectrului solar pe parcursul zilei și în diferite locații, s-a stabilit un spectru de referință standard pentru a compara performanța dispozitivelor fotovoltaice produse de diferiți producători și laboratoare de cercetare. Acest standard este cunoscut sub numele de spectrul AM1.5 Global (AM1.5G). Acesta are o intensitate de putere combinată de $1,0 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) și este utilizat ca bază pentru măsurarea eficienței celulelor solare. Prin utilizarea acestui spectru standard, cercetătorii și producătorii pot evalua și compara în mod consistent performanța celulelor solare în diferite condiții de iluminare și asigură coerența în raportarea rezultatelor și în dezvoltarea noilor tehnologii solare [12, 13].

În figura 1.2 este prezentată o comparație între radiația solară deasupra atmosferei (AM0 $1,37 \text{ kW}/\text{m}^2$) și radiația solară la nivelul mării (AM1.5G $1,0 \text{ kW}/\text{m}^2$). Această comparație evidențiază variațiile de energie solară în funcție de diferitele lungimi de undă ale spectrului solar [14].

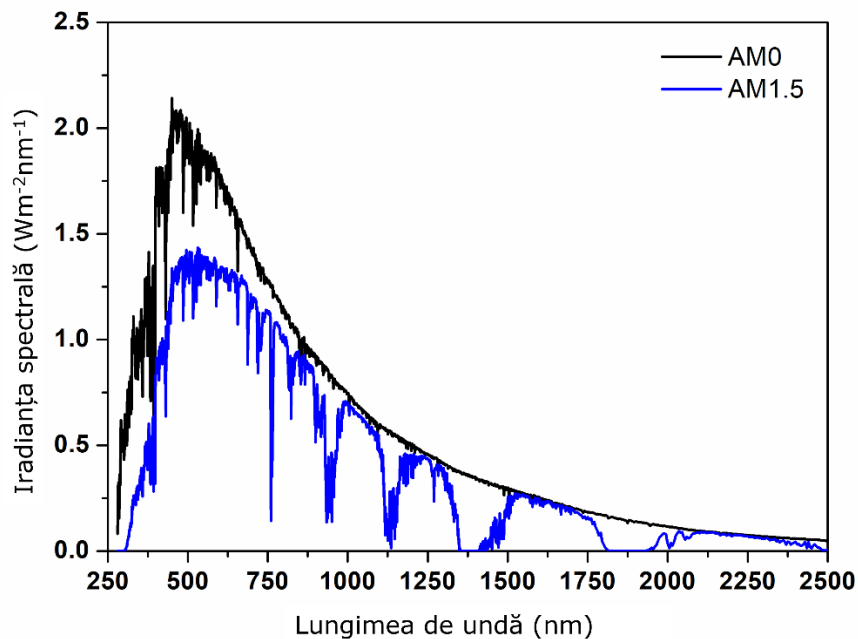


Figura 1.2. Spectrul radiației solare (a fost realizată utilizând datele furnizate de [15])

Iradianța luminii solare este definită ca fiind puterea luminii solare care cade pe unitatea de suprafață într-un anumit interval de timp și este exprimată în unități de putere pe unitatea de suprafață, cum ar fi $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$ [16]. O parte din aceasta poate fi captată prin transformarea sa în căldură, electroni sau substanțe chimice

(combustibili solizi), energia electrică fiind însă mult mai valoroasă decât energia termică deoarece poate fi transformată cu ușurință în lucru mecanic. Astfel, o modalitate eficientă de conversie directă a radiației solare în energie electrică este utilizarea dispozitivelor fotovoltaice.

Principiul de generare a curentului electric într-o celulă solară se bazează pe efectul fotovoltaic. Efectul fotovoltaic a fost descoperit de către Edmond Becquerel în anul 1839, care a prezentat un flux de curent între doi electrozi de argint într-un mediu de electrolit în urma expunerii la lumină [17].

Celula solară este compusă dintr-un material semiconductor, de obicei siliciu, care are proprietăți speciale care îi permit să convertească energia luminii solare în energie electrică. Când lumina solară ajunge la suprafața celulei solare, fotonii (particule de lumină) interacționează cu atomii din materialul semiconductor. Această interacțiune provoacă transferul de energie de la foton la electronii din atomii semiconductorului. În interiorul celulei solare, există două straturi semiconductoare cu caracteristici diferite: un strat de tip p și un strat de tip n. La interfața dintre aceste două straturi se formează o joncțiune p-n, care este esențială pentru generarea curentului electric. Când un foton cu suficientă energie lovește joncțiunea p-n, poate excita un electron din stratul de valență al materialului semiconductor, lăsând în urmă un gol în rețeaua de electroni. Electronul excitat și golul creat se deplasează în direcții opuse în interiorul semiconductorului, datorită diferenței de potențial electric de la nivelul joncțiunii p-n. Această mișcare a electronilor și golurilor creează un dezechilibru de sarcini în celulă, generând un curent electric (figura 1.3).

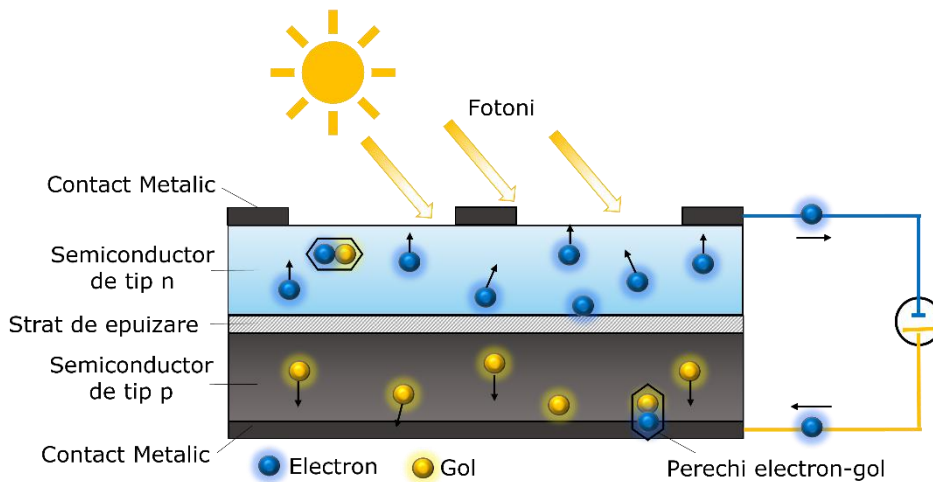


Figura 1.3. Principiul de generare a curentului electric într-o celulă solară

În anul 1883, C. Fritts a contribuit semnificativ la dezvoltarea celulelor solare prin crearea primei celule solare cu un design "modern". El a utilizat seleniul ca material semiconductor, plasând o peliculă subțire de seleniu între o folie de metal și folie subțire de aur [18]. Această descoperire a fost un pas important în evoluția celulelor solare, deschizând drumul pentru cercetările și inovațiile ulterioare în domeniul energiei solare. De atunci, celulele solare au cunoscut o dezvoltare continuă, cu îmbunătățiri ale materialelor, designului și eficienței, contribuind la utilizarea tot mai extinsă a energiei solare ca sursă curată și durabilă de electricitate. Din acest

moment, s-a constatat faptul că o celulă fotovoltaică eficientă îmbină trei caracteristici fundamentale:

- Capacitatea de absorbție a luminii, generând astfel perechi de electron-gol, fie excitoni.
- Separarea sarcinilor între purtătorii de sarcini opuse.
- Purtătorii de sarcină trebuie să ajungă la circuitul extern pentru finalizarea conversiei energiei și a producerii energiei electrice [19].

În prezent, dezvoltarea tehnologiei fotovoltaice se concentrează pe abordarea "Triunghiului de Aur", care presupune: (i) eficiență, (ii) costuri și (iii) stabilitate (figura 1.4) [20]. Începând cu anul 2010, energia solară fotovoltaică a înregistrat cele mai rapide scăderi de costuri, iar costul mediu al energiei pentru proiectele la scară de utilitate/aplicabilitate a scăzut cu 89%, de la 0,40 dolari pe kilowatt-oră (kWh) în anul 2010 la 0,046 dolari pe kWh în anul 2021.

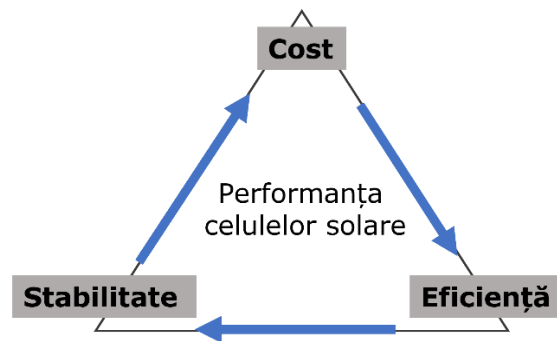


Figura 1.4. Triunghiul de Aur al stabilirii performanței celulelor solare

Această reducere semnificativă a costurilor a făcut ca energia solară fotovoltaică să devină mai accesibilă și mai competitivă în comparație cu generarea de energie pe bază de combustibili fosili, fiind considerată, în trecut, ca fiind cea mai scumpă opțiune. În anul 2021, costul generării de energie din surse fosile a fost de aproximativ 0,008 dolari per kWh [6].

Pentru a îmbunătăți eficiența conversiei fotoelectrice și pentru a asigura stabilitatea pe termen lung, cercetătorii se concentrează pe dezvoltarea de dispozitive solare cu costuri reduse și pe îmbunătățirea materialelor, tehnicilor de producție și principiilor de lucru ale celulelor solare [21, 22]. Aceste eforturi au condus la dezvoltarea mai multor generații de celule solare, de la prima la a treia generație, în încercarea de a atinge performanțe superioare și de a răspunde cerințelor tot mai mari de eficiență, durabilitate și reducere a costurilor.

1.1.2. Generații de celule solare

Dezvoltarea tehnologiei solare a înregistrat o progresie constantă și a cunoscut o diversificare în ceea ce privește matricea și forma, conducând la obținerea unei eficiențe record la nivel de laborator de 39,5%, fără utilizarea unui concentrator. Evoluția eficienței diferitelor generații de celule solare realizate până în anul 2023 este prezentată în figura 1.5 [23].

În general, celulele fotovoltaice sunt denumite după materialul lor principal de absorbție a radiației luminoase și se clasifică în funcție de grosimea stratului în: (i) celule cu strat gros și (ii) celule cu strat subțire.

Celulele cu strat gros sunt produse pe plăci semiconductoare și pot fi manipulate fără a avea nevoie de un substrat suplimentar, însă modulele de obicei sunt acoperite cu sticlă pentru a oferi stabilitate mecanică și protecție.

Pe de altă parte, celulele cu film subțire sunt alcătuite din straturi subțiri de material semiconductor depuse pe un substrat care poate fi din sticlă, plastic sau metal. De asemenea, în funcție de natura materialelor utilizate, nivelul lor de eficiență și costul asociat producerii energiei fotovoltaice, celulele solare fotovoltaice au fost clasificate și grupate în trei generații [24].

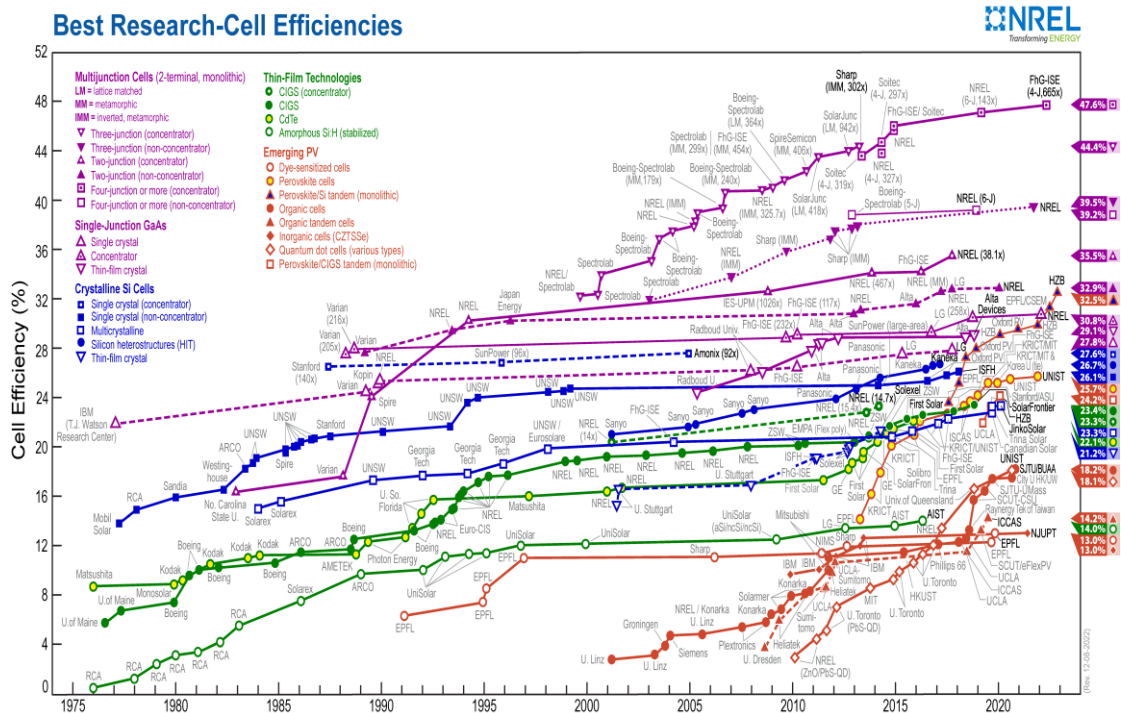


Figura 1.5. Evoluția în timp a eficienței diferitelor tipuri de celule solare [23]

Prima generație de celule fotovoltaice comercializate este fabricată utilizând siliciu pur ca material activ, sub formă monocristalină (m-Si), sau sub formă policristalină (p-Si). În funcție de tehnica de dopare, acestea pot fi utilizate ca și semiconductori de tip n sau semiconductori de tip p, având o concentrație și conductivitate mai mare de electroni, respectiv goluri. Structura se bazează pe o joncțiune p-n omogenă în care semiconductorii pe bază de siliciu de tip n este adus în contact cu semiconductori pe bază de siliciu de tip p, iar forțele motrice transportă electronii și golurile către catodul și anodul celulei. Celulele solare cu siliciu monocristalin sunt fabricate din bucăți individuale de siliciu monocristalin cu o structură cristalină uniformă, ceea ce le oferă o eficiență ridicată, de până la 26,1% și stabilitate în timp. Celulele solare pe bază de siliciu policristalin (p-Si) sunt fabricate utilizând bucăți de siliciu policristalin, care au o structură cristalină mai puțin uniformă

decât siliciul monocristalin. Din cauza acestei structuri, celulele solare pe bază de siliciu policristalin au o eficiență mai scăzută decât cele pe bază de siliciu monocristalin, obținându-se o eficiență maximă de 23,3 %. Cu toate acestea, costurile ridicate de producție, datorate cerințelor energetice mari în procesul lor de fabricație, și rigiditatea acestora reprezintă dezavantaje majore ale acestei generații de celule solare [25].

A doua generație de celule solare, cunoscută și sub denumirea de **celule solare cu film subțire**, a adus o serie de inovații în tehnologia fotovoltaică. Aceste celule solare sunt fabricate utilizând straturi subțiri de materiale semiconductoare, spre deosebire de celulele solare pe bază de siliciu monocristalin sau policristalin, care utilizează plachete semiconductoare mai groase. Aceste filme subțiri sunt de obicei fabricate pe un substrat din plastic, sticlă sau metal, materialele active fiind pulverizate direct pe substrat pentru a realiza un dispozitiv ieftin și pentru o prelucrare mai rapidă. Filmul fabricat din materialul activ este foarte subțire, de aproximativ câțiva micrometri ($\sim 0,3 \mu\text{m}$). În loc de siliciu cristalin, materialele active care sunt utilizate în această generație de celule solare sunt siliciul amorf (a-Si), arseniura de galiu (GaAs), telurura de cadmiu (CdTe) și seleniura de cupru indiu galiu (CIGS). Aceste materiale în peliculă subțire prezintă o absorbantă ridicată în comparație cu alte materiale cristaline, iar eficiența lor maximă obținută până în prezent este de 14% pentru a-Si, 29,1% pentru GaAs, 22,1% pentru CdTe, respectiv 23,6% pentru CIGS. Scăderea eficienței vine ca urmare a structurii amorfe care, în comparație cu materialele cristaline, favorizează procesul de recombinare și complică mecanismele de transport de sarcină în interiorul materialului. Totodată, în ciuda scăderii costurilor, procesul său de fabricație generează produse secundare toxice și neprietenoase cu mediul [26, 27].

Având în vedere avantajele și dezavantajele tehnologiilor fotovoltaice solare de prima și a doua generație, cercetările au dus la dezvoltarea celei de-**a treia generații de celule fotovoltaice solare**, printre care se enumeră celulele solare organice (OSC), celulele solare cu puncte cuantice (QDSC), celulele solare sensibilizate cu colorant (DSSC), celulele solare cu joncțiune multiplă și celulele solare perovskitice (PSC). Aceste dispozitive pot fi utilizate într-o gamă largă de condiții de iluminare, ceea ce le face potrivite pentru zonele umbrite și locațiile cu lumină difuză, fără a fi afectate de unghiul de incidență al razelor solare sau de lumina zilei. Celulele solare utilizând astfel de materiale sunt ușoare, durabile și flexibile, ceea ce le conferă o adaptabilitate remarcabilă și posibilitatea de a fi integrate într-o varietate de produse. Performanța acestor celule solare nu este afectată de temperatură, lumina directă a soarelui, climă și alte factori, având potențialul de a depăși limita Shockley-Queisser, care este de 31% - 41% eficiență energetică pentru celulele solare cu bandă interzisă. Această limită reprezintă eficiența teoretică maximă pe care o pot atinge celulele solare construite pe principiul joncțiunii p-n și a fost calculată de William Shockley și Hans Queisser în anul 1961 [28]. Eficiența maximă obținută până în prezent pentru acest tip de celule, fără a folosi concentratori este de 19,2 % pentru OSC, 18,1% pentru QDSC, 13 % pentru DSSC, 39,5% pentru celule solare cu joncțiune multiplă, respectiv 25,8 % pentru celulele solare perovskitice.

Eficiența energetică a celulelor solare de a treia generație este inferioară celulelor solare pe bază de siliciu și celulelor solare cu strat subțire, dar acestea au avantaje proprii, cum ar fi costuri de prelucrare reduse și un impact ambiental mai mic, ceea ce conduce la o cercetare și dezvoltare intensivă în acest domeniu. Costul de producție al celulelor solare de prima și a doua generație depășește 1 USD/W. Tehnologiile fotovoltaice de a treia generație își propun să producă electricitate la

scară largă cu un cost redus de sub 0,5 USD/W, acest obiectiv putând fi atins cu un cost al modulelor de aproximativ 70 USD/m², [29] pentru celulele solare de a treia generație.

O comparație între mai multe tehnologii de celule solare a fost realizată de către M. Giannouli [30], evidențiindu-se eficiența lor de conversie și beneficiile asociate.

Celulele solare sensibilizate cu colorant, de tip DSSC, au atras atenția în rândul celulelor solare de a treia generație datorită capacității de a absorbi lumină pe o gamă largă de lungimi de undă, flexibilității și adaptabilității în diverse aplicații, procesului simplu de fabricație și costurilor reduse, precum și caracteristicilor sustenabile și lipsa elementelor toxice. În ciuda unei eficiențe de conversie mai scăzute, celulele solare DSSC sunt în continuare subiectul unor cercetări extinse, în special datorită costului redus și metodei simple de fabricație. Studii comparative între performanța celulelor DSSC și a celulelor solare pe bază de siliciu au fost realizate de N.K.A. Hamed și colaboratorii [31] și P.K. Olulope și colaboratorii [32], ambele constatând că celulele DSSC au capacitatea de a reacționa eficient chiar și în condiții de iluminare redusă, atâta timp cât există o sursă de lumină.

Rezultatele acestor studii evidențiază faptul că celulele DSSC au un potențial semnificativ în aplicațiile în care condițiile de iluminare pot fi variabile sau în zone cu iluminare redusă. Deși eficiența lor poate fi mai mică decât a celulelor solare pe bază de siliciu, avantajul lor în ceea ce privește costul și metoda de fabricație deschide noi oportunități pentru utilizarea lor în diverse aplicații fotovoltaice, iar cercetările continuă în acest domeniu pentru a aduce inovații și progrese semnificative în eficiența și durabilitatea celulelor solare.

1.1.3. Celulele de tip DSSC. Istoric vs. stadiul actual al cercetării

Istoria celulelor solare de tip DSSC începe încă din anul 1972 când a fost sintetizat primul electrod de oxid de zinc (ZnO) sensibilizat cu clorofilă, permițând conversia fotonilor în electricitate prin injectarea electronilor emiși de către moleculele de colorant excitat într-un semiconductor cu o bandă interzisă mare [33]. Cercetări ample au fost realizate în anul 1976 pe cristalele unice de ZnO [34], însă eficiența acestor celule solare era foarte scăzută, deoarece monostratul de molecule de colorant putea absorbi doar până la 1% din lumina incidentă. Pentru a îmbunătăți eficiența, în anul 1980, porozitatea electrodului a fost optimizată prin utilizarea de pulbere fină de oxid, crescând absorbția colorantului și eficiența de colectare a luminii [35]. Acest lucru a dus la descoperirea dioxidului de titan (TiO₂) pentru realizarea electrozilor nanoporoși, iar în anul 1991 Grätzel și O'Regan au realizat pentru prima dată o celulă de tip DSSC, cunoscută și sub numele de celulă Grätzel, care utilizează un strat poros de TiO₂ acoperit cu un strat de colorant care absoarbe lumina, fiind în contact cu o soluție de electrolit [36]. Grätzel și echipa sa au realizat un avans semnificativ prin utilizarea unui colorant pe bază de ruteniu, cunoscut sub numele de N719, care a îmbunătățit în mod semnificativ eficiența DSSC. Această descoperire a deschis calea pentru alte progrese în tehnologia DSSC.

Conversia DSSC a luminii vizibile în electricitate este inspirată de procesul de fotosinteză al plantei [37]. Colorantul utilizat în DSSC acționează similar clorofilei din plante, generând excitație de electroni prin absorbția luminii. Ulterior, electronii excitați sunt transferați către un carotenoid și sunt difuzați prin membrană, fiind capturați de un acceptor de electroni [38]. Acest proces ciclic este replicat în celulele de tip DSSC cu scopul de a colecta energia solară prin intermediul unui colorant sintetic.

Având în vedere că eficiența de conversie a energiei (PCE) teoretică a DSSC-urilor este estimată la aproximativ 20% [39], au fost realizate cercetări extinse asupra celulelor de tip DSSC de-a lungul anilor pentru a îmbunătăți eficiența și pentru a spori comercializarea acestora. Pentru a îmbunătăți performanța dispozitivului, cercetătorii au explorat utilizarea coloranților pe bază de ruteniu și a electroliților quasi-solizi cu stabilitate termică în anul 2003, obținând o eficiență maximă de aproximativ 6% [40]. În anul 2005, accentul s-a pus pe îmbunătățirea eficienței cuantice a celulelor solare DSSC prin modificarea morfologiei materialului fotoanodic și îmbunătățirea transferului de electroni în materialul semiconductor, prin proiectarea unor particule de dimensiuni mici și cu o suprafață mare de contact pentru a permite o mai mare adsorbție a colorantului. În același an, s-a făcut trecerea de la coloranții pe bază de ruteniu la coloranți mai ieftini, obținându-se o eficiență de aproximativ 5% [41]. În anul 2008, prin utilizarea unui electrolit lichid redox pe bază de iod, s-a atins o eficiență de 8,2% [42]. Cercetătorii au continuat să abordeze provocările legate de corozivitatea electrolitului, ceea ce a dus la îmbunătățirea fototensiunii, eficienței și stabilității dispozitivelor. În această perioadă, eficiența dispozitivelor a crescut până la 11,5% [43]. Eficiența DSSC a crescut constant în timp, în perioada 2014-2015 ajungând la valori de peste 13% în condiții de laborator, prin utilizarea nucleului porfirinic ca moleculă de colorant și a cuplului redox pe bază de cobalt (II/III) ca electrolit [44, 45].

De-a lungul anilor, cercetătorii s-au concentrat pe îmbunătățirea eficienței și stabilității celulelor de tip DSSC. Au experimentat cu diferite tipuri de coloranți, compoziții de electrolit și arhitecturi ale dispozitivelor pentru a îmbunătăți absorbția luminii, transportul electronilor și reducerea pierderilor prin recombinare. Coloranții sunt adesea concepuți cu grupări funcționale precum $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ și $-\text{B}(\text{OH})_2$, care contribuie la o absorbție eficientă a luminii și la eficiențe ridicate [46-48].

Deși eficiența DSSC este încă mai mică în condiții de iluminare naturală comparativ cu alte tehnologii fotovoltaice, cum sunt celulele solare pe bază de siliciu, caracteristicile sale unice, precum capacitatea de a funcționa în condiții de iluminare scăzută și forma sa flexibilă, o fac potrivită pentru aplicații de interior. S-a demonstrat o eficiență de conversie a energiei de peste 13% utilizând un electrolit bazat pe cuplul redox de cupru ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$) și electrod de TiO_2 co-sensibilizat cu coloranții organici non-metalici, sub iluminare solară completă. Aceleași dispozitive însă au prezentat o eficiență de conversie extrem de mare de peste 32% și o densitate maximă a puterii debitate de către celulă de peste $101 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ sub iluminat artificial de interior (1000 lux), ceea ce este promițător pentru utilizarea lor în aplicații precum senzori, dispozitive IoT (Internet of Things) și electronice portabile [49, 50].

În prezent, cercetarea și dezvoltarea celulelor solare de tip DSSC continuă să fie un domeniu activ, conform bazelor de date Google Scholar și Scopus. Începând din anul 2015 și până în prezent, au fost publicate aproximativ 24.100 și, respectiv, 14.576 de lucrări, utilizând cuvintele cheie "dye sensitized solar cell". Aceasta demonstrează eforturile în desfășurare pentru îmbunătățirea eficienței, stabilității și viabilității comerciale a acestor celule.

1.2. Componentele celulei și principiul de funcționare al DSSC

1.2.1. Componentele celulei solare sensibilizate cu colorant

Componentele principale ale celulelor solare sensibilizate cu colorant sunt ilustrate schematic în figura 1.6. Celula este compusă din cinci elemente, și anume:

substratul transparent conductor, materialul nanostructurat semiconductor, moleculele de colorant (fotosensibilizantul), contraelectrodul și electrolitul sau mediatorul redox. Pe substratul transparent conductor se depune un strat subțire de material semiconductor cu structură poroasă și cu o suprafață specifică mare, care este mai apoi stabilizat chimic printr-un proces numit sinterizare. Electrocul construit este mai apoi introdus într-o soluție de colorant, acesta adsorbându-se la suprafața semiconductorului formând legături covalente. Fotoelectrocul astfel format și contraelectrocul realizat prin depunerea unui material conductor pe substratul transparent conductor, sunt mai apoi sigilate împreună utilizând un separator polimeric. În spațiul dintre electrozi este introdus un electrolit, cu rol de transport al sarcinilor între aceștia.

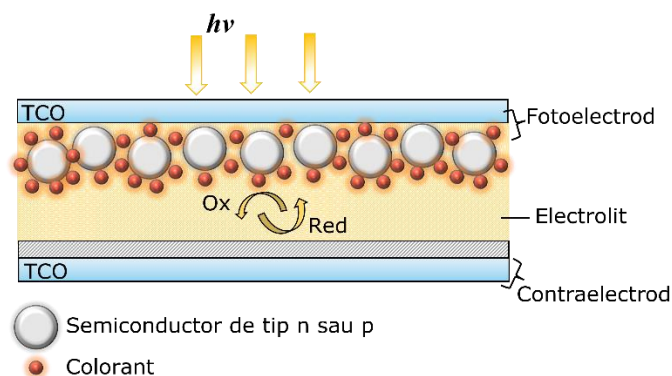


Figura 1.6. Structura schematică a celulelor solare sensibilizate cu colorant

Substratul transparent conductor

Materialele transparente cu natură conductivă (TCO) joacă un rol important în funcționarea DSSC-urilor. Aceste materiale acționează ca un substrat pentru depunerea semiconductorului, ca și catalizator și colector de curent.

Pentru a putea fi utilizat în celulele solare sensibilizate cu colorant acest substrat trebuie să prezinte următoarele caracteristici:

- O transparență optică ridicată, mai mare de 80%, pentru a permite trecerea eficientă a unei cantități optime de lumină incidentă spre suprafața activă a celulei solare.
- O conductivitate electrică mare și implicit o rezistență electrică scăzută, pentru facilitarea transferului energetic și reducerea pierderilor de energie din interiorul celulei solare.

Cei mai utilizați oxizi utilizați ca și substraturi conductoare în construcția DSSC sunt oxidul de staniu dopat cu fluor (FTO, $\text{SnO}_2:\text{F}$) și oxidul de indiu dopat cu staniu (ITO, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$). Aceste substraturi constau dintr-o sticlă (de obicei sticlă sodă calcică) care este acoperită cu compușii menționați mai sus.

Filmul de oxid de indiu dopat cu staniu are o transparență optică excelentă de peste 80% și are o rezistență scăzută ($18 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ la temperatura camerei). Având astfel caracteristici electrice eficiente, acestea sunt utilizate pe scară largă ca substrat conductor transparent pentru aparatele optoelectronice. În ceea ce privește oxidul de staniu dopat cu fluor, acesta prezintă proprietăți similare cu cele ale ITO, atât din

punct de vedere al structurii cât și al conductivității. Cu o transmitanță cuprinsă între 70-80% și o rezistență de $8.5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, acestea pot fi achiziționate la un preț mai scăzut [51].

Fotoelectrodul (materialul semiconductor)

Fotoelectrodul, partea centrală a DSSC, este format dintr-un material semiconductor care este sensibilizat pentru spectrul vizibil de către colorantul adsorbit la suprafața sa. Pentru conversia unui procent cât mai mare din radiația solară în energie electrică este necesară fabricarea unui electrod cu următoarele specificații [52]:

- Suprafață specifică mare și porozitate.
- Capacitatea de a absorbi sau împrăștia eficient radiația solară.
- Nivelul benzii de conducere al materialului semiconductor să fie mai mic decât cel mai jos orbital molecular neocupat al moleculei de colorant.
- Stabilitate chimică bună pentru a evita foto-coroziunea sau corozivitatea chimică.
- Conductivitate electrică ridicată.

Electrozii sunt realizați prin depunerea unui strat subțire de materiale semiconductoare de oxizi, cum ar fi: TiO_2 , Nb_2O_5 , ZnO , SnO_2 (tip n) și NiO , materiale delafosfite (CuGaO_2 , CuCrO_2) [53, 54], Cu_2O , CuO (tip p) pe substratul transparent conductor din FTO sau ITO. Deoarece aceste materiale semiconductoare absorb numai un procent mic al radiației incidente, în principal în domeniul ultraviolet, electrozii de lucru realizați sunt mai apoi introduși într-o soluție de colorant care se ancorează la suprafața semiconductorului prin legături covalente.

În scopul creșterii eficienței DSSC-urilor, au fost dezvoltati fotoelectrozi cu diferite configurații, urmărindu-se eficientizarea transportului sarcinilor electrice, al absorbției luminii și inhibarea recombinării sarcinilor, studiindu-se totodată și diferite materiale cu rol de împrăștiere a luminii.

Un fotoelectrod modificat a fost dezvoltat prin adăugarea de heterocicli de azot ca donatori de electroni, ceea ce a produs o deplasare negativă în banda de conducție și implicit la recombinări ale electronilor reduse [55]. Au fost utilizați și alți dopanți ce prezintă anioni sau cationi adecvați pentru modificarea benzii energetice a semiconductorilor, cum sunt Ni, Al, Ag, Sn, Li, Fe, Cu, Zn, Ce, La, Eu, N, B, C, S, P, F, I, și Br, asigurând astfel o mai bună injecție a electronilor, o separare mai rapidă a perechilor electron-gol de la colorant spre electrodul poros și, de asemenea, o reducere a recombinărilor de fotoelectroni de la interfața electrolit – material semiconductor [56-59].

Pentru a crește capacitatea de absorbție a fotoelectrodului, o modalitate este cea de a crește grosimea filmului peste $10 \mu\text{m}$, fapt care duce însă la o distanță mai mare de transport al electronilor, o viteză de recombinare crescută, și implicit scăderea fotocurentului generat [60]. Astfel, o abordare alternativă de îmbunătățire a eficienței celulelor solare este de a crește lungimea traseului luminii în interiorul celulei prin îmbunătățirea împrăștierii luminii în filmele de material semiconductor. Acest lucru poate fi realizat fie prin încorporarea unor particule mai mari în materialul de fotoanod, cu rol de dispersatori de lumină, fără a modifica însă proprietățile semiconductorului, fie prin depunerea unui strat separat deasupra stratului activ. Conform simulărilor pe calculator un amestec de particule mici (20 nm în diametru) și particule mai mari ($250\text{--}300 \text{ nm}$ în diametru) poate duce la o creștere a suprafeței active a fotoelectrodului, la îmbunătățirea împrăștierii eficiente a luminii, și la o creștere cu 33% a absorbției fotonice [61]. În ceea ce privește straturile adiționale de

împrăștiere a luminii, acestea au demonstrat o creștere clară a eficienței energetice ale celulelor solare cu până la 40-80% [62, 63].

Tratamentele cu UV-O₃ sau H₂ au dus de asemenea, la creșteri semnificative ale eficienței celulelor solare, prin îmbunătățirea efectelor fotocatalitice și electronice ale materialelor. Hidrogenarea unui fotoelectrod pe bază de TiO₂, a dus la creșterea densităților de sarcină, la îngustarea benzii interzise și deplasarea potențialului energetic al semiconductorului, crescând astfel capacitatea de injecție a electronilor, având ca rezultat o creștere cu 28% a eficienței energetice [64]. De asemenea, tratarea fotoelectrodului cu UV-O₃ reduce rezistențele de transfer de sarcini și contribuie la absorbția unei cantități mai mari de colorant pe suprafața semiconductorului, îmbunătățind astfel densitatea fotocurentului debitat de către celula solară și implicit eficiența energetică [65].

Dintre materialele semiconductoare de tip n cel mai utilizat este dioxidul de titan (TiO₂) datorită non-toxicității, costului scăzut și a disponibilității crescute, iar dezvoltarea acestuia ca și material pentru fotoelectrod a fost investigată încă din anul 1991 [36]. Dioxidul de titan există în diferite forme cristaline, cum ar fi brookitul, anatasul și rutilul. Din punct de vedere termodinamic, forma rutil al TiO₂ este cea mai stabilă, în timp ce forma anatas este cel mai des utilizată în celulele fotovoltaice având banda interzisă (3,2 eV) și o energie a benzii de conducție mare. Cea mai mare eficiență obținută până în prezent pentru celulele DSSC de tip n realizată cu fotoelectrod de TiO₂ sensibilizat cu doi coloranți organici fără conținut de metal și testată utilizând cuplul redox Co²⁺/Co³⁺ este de 14,3% [45].

Fotoelectrozii de tip n pot fi de asemenea asamblați și testați împreună cu un fotocatot de tip p, formând astfel o celulă solară sensibilizată cu colorant de tip tandem (np-DSSC). Pentru aceste dispozitive se poate obține o eficiență de peste 40%, o valoare mult mai mare comparativ cu DSSC de tip n [39]. Cu toate acestea, performanța fotoelectrică a p-DSSC este limitată de valorile scăzute ale tensiunii și curentului. Acestea sunt cauzate de (i) recombinările sarcinilor între colorant, mediatorul redox și golurile generate către NiO și de (ii) capacitatea scăzută de captare a luminii, natura și morfologia NiO nanocristalin având o mare influență asupra proceselor de transfer al golurilor ce au loc în electrodul semiconductor [66, 67]. Cea mai bună eficiență energetică obținută utilizând un fotocatot pe bază de NiO, contraelectrod de platină și un electrolit pe bază de cuplul redox I⁻/I₃⁻ a fost de 0,61%, iar prin utilizarea unui nou cuplu redox pe bază de [Fe(acac)₃]^{0/1-} s-a obținut o eficiență de 2.51% [68, 69]. Deși nanoparticulele de NiO sunt văzute ca fiind un material promițător pentru p-DSSC, ele nu pot îndeplini toate cerințele necesare, două limitări majore fiind conductivitatea electrică intrinsecă scăzută și coeficientul de difuzie al golurilor în stratul de NiO, care pot împiedica fluxul rapid de încărcare și pot favoriza recombinarea sarcinilor între starea excitată a electrolitului și electronul excitat din molecula de colorant [70].

În comparație cu NiO, oxizii de cupru, CuO și Cu₂O, prezintă o constantă dielectrică mai mare, o conductivitate și o mobilitate mai bună a purtătorilor de sarcină, acestea fiind benefice pentru injecția și transportul golurilor în semiconductor. În plus, oxizii de cupru au o valoare a benzii de conducție mai negativă decât cea a NiO, ceea ce produce un decalaj mai mare față de potențialul redox al electrolitului, ceea ce duce la obținerea unei fototensiuni mai mari în circuit deschis [71, 72]. Cu₂O și CuO sunt atractivi pentru aplicarea în DSSC datorită benzii largi de absorbție în spectrul vizibil, abundenței în scoarța terestră, toxicității reduse asupra mediului înconjurător și a metodelor relativ simple de obținere, având un cost scăzut de producție. Utilizarea Cu₂O și a CuO ca și materiale adsorbante în construcția celulelor DSSC este posibilă deoarece acestea prezintă banda interzisă cuprinsă între 1,9 eV și

2,6 eV în cazul Cu_2O și respectiv 1,3-2,1 eV pentru CuO [73], funcție de metoda și condițiile de obținere. Energiile mici ale benzii interzise permit oxidilor de cupru să absoarbă într-un domeniu larg al spectrului solar și oferă un coeficient de absorbție ridicat. Datorită proprietăților sale optice, electrice și magnetice, oxidul de cupru (I)- Cu_2O , a fost subiectul multor studii teoretice și experimentale, având numeroase aplicabilități în domenii precum: biosenzori, baterii litiu-ion, cataliză, senzori chimici, conversia energiei solare, limitatori optici. O parte din aceste proprietăți fizice și chimice depind în mare măsură de forma și dimensiunea cristalelor de Cu_2O , ceea ce a dus la încercarea continuă de obținere a unor noi morfologii. Majoritatea studiilor în acest domeniu folosesc surfactanți pentru obținerea Cu_2O , deoarece aceștia acționează ca agenți de acoperire oferind control asupra formei particulelor [74-77]. Eficiența cea mai ridicată obținută până în prezent pentru o DSSC construită utilizând Cu_2O ca material semiconductor pe substrat conductor transparent și electrolit cu cuplul redox I^-/I_3^- este de 0.42% [78].

Colorantul sau Fotosensibilizantul

Absorbția luminii incidente în celule solare sensibilizate cu colorant, are loc datorită colorantului adsorbit pe suprafața electrodului semiconductor. Pentru a obține un randament ridicat de conversie a radiației solare în energie electrică, este important ca moleculele de colorant atașate pe suprafața particulei semiconductoare să:

- fie luminescente, pentru a emite lumina absorbită anterior;
- spectrul de absorbție al colorantului trebuie să acopere și lungimile de undă cuprinse în domeniul ultraviolet-vizibil (UV-Viz) și infraroșu apropiat (NIR), pentru a absorbi cât mai mult posibil din radiația solară;
- adere puternic la suprafața semiconductorului, prin grupările de ancorare care ar trebui să permită o interacțiune puternică între colorant și materialul semiconductor, precum și un transfer eficient de sarcini între aceștia;
- fie stabil în forma sa oxidată pentru a permite reducerea acestuia de către electrolit;
- grupările periferice ale colorantului ar trebui să fie hidrofobe pentru a spori stabilitatea pe termen lung a celulelor, rezultând un contact direct minim între electrolit și fotoelectrod [19].

Performanțele DSSC depind și de structura moleculară a colorantului. În timp ce structura generală a coloranților constă într-un donor de electroni (D) și un acceptor de electroni (A) legați prin conjugarea π (D- π -A), diferența principală dintre colorantul de tip n și colorantul de tip p fiind poziția acceptorului, și anume pentru coloranții de tip n gruparea de ancorare este atașată pe partea acceptoare de electroni, în timp ce pentru coloranții de tip p grupul este atașat pe partea donoare de electroni [79].

Totodată, pentru DSSC-urile de tip n , energia orbitalului molecular ocupat cu cel mai înalt nivel de energie (HOMO- highest occupied molecular orbital) ar trebui să fie sub banda de conducție (BC) a semiconductorului. În plus, energia HOMO ar trebui să fie, de asemenea, semnificativ mai mică decât energia cuplului redox al electrolitului. Energia orbitalului molecular neocupat cu cel mai scăzut nivel de energie (LUMO- lowest unoccupied molecular orbital) ar trebui să fie aproape, dar deasupra benzii de conducție. În ceea ce privește DSSC-urile de tip p , nivelul HOMO al colorantului ar trebui să fie mult sub banda de valență (BV) maximă a semiconductorului pentru a îmbunătăți injectarea golurilor, în timp ce nivelul LUMO ar trebui să fie mai mare decât energia cuplului redox al electrolitului.

O problemă des întâlnită în etapa de sensibilizare a electrodului este aglomerarea moleculelor de colorant la suprafața semiconductorului. Pentru a evita acest lucru sunt introduse grupări suplimentare în soluția de colorant, de tipul grupării silil [80] și grupării carboxilice [81], sau prin adăugarea unor co-absorbanți precum acidul chenodeoxicolic (CDCA) [82], prevenind astfel agregarea moleculelor de colorant și limitează reacțiile de recombinare prin crearea unor legături mai stabile.

În celulele solare sensibilizate cu colorant sunt utilizate trei clase de coloranți, și anume: sensibilizatori pe bază de complecși metalici, sensibilizatori organici non metalici și sensibilizatori naturali. Sensibilizatorii pe bază de ioni metalici, de tipul complecșilor polipiridil ruteniu, sunt cei mai eficienți datorită unei puternice absorbții a luminii în vizibil, a durabilității și a unui foarte bun transfer de sarcină între metal și ligand, dar a fost utilizată până în acest moment o gamă foarte largă de coloranți fără ion metallic în structură, printre aceștia enumerându-se și coloranții naturali, ecologici, extrași din fructe sau plante și care au la bază antocianinele. Acești coloranți ecologici suferă însă un proces rapid de degradare fotocatalitică pe suprafața semiconductorului, ceea ce duce la o micșorare drastică a randamentului [83, 84].

Electrolitul

Electrolitiții sunt utilizați pentru regenerarea colorantului după injectarea electronului în banda de conducție a semiconductorului și totodată acționează ca și mediu de transport a sarcinilor spre contraelectrod. Aceștia sunt compuși din 5 elemente principale: cuplul redox (I^-/I_3^- , $Cu(II)/Cu(I)$ și $Co(II)/Co(III)$) [85], solvent, aditivi, lichide ionice, și cationi.

Principalele caracteristici pe care electrolitiții trebuie să le aibă pentru a putea fi utilizați în celulele solare de tip DSSC sunt [86, 87]:

- Stabilitate termică, chimică și electrochimică bună.
- Cuplul redox trebuie să poată regenera în mod eficient colorantul oxidat/redux.
- Solventul sau celelalte componente ale electrolitului nu trebuie să corodeze alte componente ale celulei.
- Electrolitul trebuie să realizeze un bun contact interfazic între materialul semiconductor și contraelectrod.
- Conductivitate electrică ridicată și vâscozitate scăzută pentru o difuzie a electronilor mai rapidă.
- Spectrul de absorbție al electrolitului nu trebuie să se suprapună cu spectrul de absorbție al colorantului utilizat.

În construcția DSSC, ca electrolit se folosesc lichidele ionice pe bază de solvenți organici, amestecuri de lichide ionice conținând mici cantități de apă pentru îmbunătățirea conductivității electrolitului și micșorarea rezistenței la transferul de sarcină [88], dar și electroliti solizi și quasi-solizi formați din mase plastice cristaline sau mase gelatinoase polimerice care conțin cupluri redox [89, 90].

Electrolitul cel mai utilizat în celulele solare sensibilizate cu colorant conține uzual iodura (I^-) și triiodura (I_3^-) ca pereche redox în solvent, precum și alte substanțe adăugate pentru îmbunătățirea proprietăților electrolitului și a caracteristicii de funcționare a celulei solare DSSC. Performanțele excelente ale electrolitiților bazați pe I^-/I_3^- sunt atribuite în principal anumitor proprietăți ale acestuia, precum pierderile de recombinare scăzute, regenerare rapidă a colorantului și viteza scăzută de pătrundere în filmul semiconductor. Totuși unul dintre principalele dezavantaje ale acestor electroliti, ce afectează stabilitatea pe termen lung a celulelor solare de tip DSSC, o constituie evaporarea ionilor volatili care duce la scăderea concentrației purtătorilor de sarcină, ducând la degradarea celulei.

Datorită constantei dielectrice ridicate a acestora, principalii solvenți utilizați pentru realizarea electroliților sunt: acetonitril (AcN), N-metilpirolidonă (NMP), metoxipropionitril (MPN) și amestec de acetonitril și valerionitril. De asemenea 4-tert-butilpiridina este cel mai utilizat aditiv, având rolul de a modifica valoarea benzii de conducție a dioxidului de titan, ceea ce duce la o creștere a tensiunii de circuit deschis și o reducere a fotocurentului generat.

Contraelectrodul

Pentru ca reacția de reducere a triiodurii să fie suficient de rapidă este necesară acoperirea cu catalizatori a substratului de oxid conductor transparent (TCO). Fără stratul catalitic, substratul TCO are o rezistență de transfer de sarcină ridicată în electroliții pe bază de iodură/triiodură, ceea ce nu îl recomandă a fi un bun contraelectrod.

Principalul catalizator utilizat în acoperirea substratului este platina, datorită activității sale catalitice ridicate, a abilității de regenerare rapidă a electrolitului și a rezistenței ridicate împotriva efectului coroziv al electrolitului. Caracteristica stratului catalizator depinde însă de modul de depunere a platinei pe substratul TCO, aceasta putând fi realizată prin utilizarea mai multor metode, precum spray piroliză, descompunere/reducere termică, spin-coating și metoda doctor blade [91]. Chiar dacă este cel mai eficient catalizator, fiind un metal rar, cu un cost ridicat, alte alternative pentru realizarea contraelectrozilor precum carbonul, grafena și alți polimeri conductivi au fost utilizați pentru realizarea DSSC. Având suprafețe de contact foarte mari aceste tipuri de electrozi pot fi la fel de eficienți pentru reducerea triiodurii ca și electrozii de platină [92].

1.2.2. Principiul de funcționare al celulelor solare sensibilizate cu colorant

Celulele solare sensibilizate cu colorant se bazează pe procesele foto-electrochimice de la interfața semiconductor – electrolit, iar funcționarea celulei este o consecință a reacțiilor fizico-chimice opuse care au valori diferite ale constantelor de timp. Principiul de funcționare a dispozitivelor DSSC de tip-n și -p se bazează pe procese de transfer de electroni și implică patru pași de bază: *absorbția luminii, injectarea electronilor, transportul purtătorilor de sarcină și respectiv, colectarea curentului*. În principal, un dispozitiv DSSC generează energie electrică din radiația solară incidentă fără o transformare chimică permanentă.

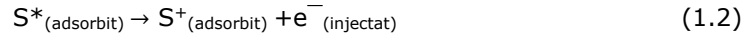
Celule solare sensibilizate cu colorant de tip-n

Fiecare proces al funcționării celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-n este prezentat grafic în figura 1.7 și descris în detaliu după cum urmează [93, 94]:

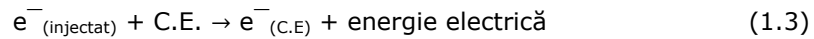
- **Fotoexcitarea:** Când radiația incidentă acționează asupra fotoelectrodului, un foton ($h\nu$) este absorbit de către sensibilizantul/colorantul (S) ancorat pe suprafața semiconductorului și trece în starea sa excitată (S^*), excitând un electron de la nivelul HOMO la nivelul LUMO, conform următoarei reacții (ecuația 1.1):



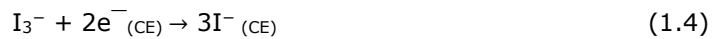
- **Injecția de electroni:** Apoi moleculele de colorant excitate vor injecta electroni în banda de conducție (BC) a semiconductorului și, consecutiv, se vor converti în specii oxidative S^+ (ecuația 1.2).



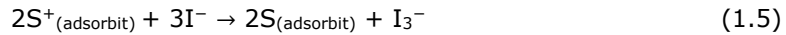
- **Generarea de energie:** Ulterior, electronii injectați sunt transferați în stratul de oxid conductor transparent prin semiconductorul poros. Odată ajunși în substratul conductor, electronii traversează circuitul extern către contraelectrod (CE) (ecuația 1.3). Transportul de electroni are loc prin procesul de difuzie datorită concentrației de electroni care devine principala forță motrice pentru transportul de electroni în filmul semiconductor. Acest proces extrem de eficient are loc de obicei în milisecunde (ms), dar o difuzie mai rapidă a electronilor poate fi obținută la intensități luminoase mai mari, intensitatea luminii incidente jucând un rol important în acest proces.



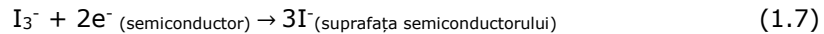
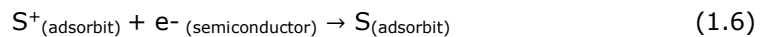
- **Reducerea mediatorului redox/electrolitului:** Electronul transportat difuzează în electrolit și reduce I_3^- la I^- (ecuația 1.4.) la nivelul contraelectrodului, iar ciclul de regenerare este încheiat.



- **Regenerarea colorantului:** Odată ce I^- este generat, are loc procesul de regenerare a colorantului (ecuația 1.5), iar speciile oxidate anterior S^+ reacționează cu I^- produs pentru a genera o nouă moleculă de colorant neexcitată și un ion I_3^- . În acest fel ciclul este închis.



- **Procese de recombinare:** În timpul procesului de generare a energiei, apar efecte secundare nedorite, numite procese de recombinare, care au ca rezultat pierderea eficienței. Printre acestea se enumeră și recombinarea directă de la nivelul colorantului excitat care este reflectată de durata de viață a stării excitate. De asemenea, electronii injectați în banda de conducție a semiconductorului de tip n pot fi transferați la colorantul oxidat (ecuația 1.6) sau la ioni I_3^- , care sunt aproape de suprafața semiconductorului (ecuația 1.7) [47].



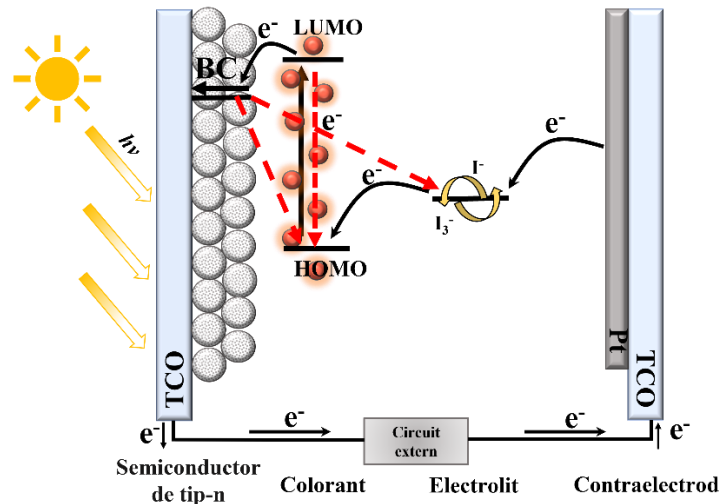


Figura 1.7. Principiul de funcționare al DSSC de tip-n

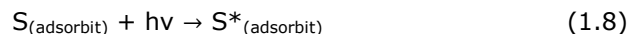
Celule solare sensibilizate cu colorant de tip-p

Majoritatea cercetărilor asupra DSSC-urilor au fost dedicate arhitecturilor bazate pe semiconductori de tip n. Este totuși posibil să se utilizeze un semiconductor de tip p, având rol de fotocatod.

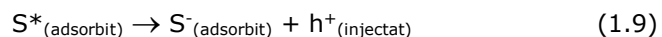
Principiul de funcționare al DSSC de tip-p este similar cu cel al celulelor DSSC de tip-n, diferența fiind că sensibilizantul/colorantul aflat în stare excitată injectează un gol în banda de valență a semiconductorului de tip p (figura 1.8).

În urma absorbției radiației solare de către moleculele de colorant (S) adsorbit la suprafața semiconductorului, acestea sunt aduse în starea de excitare (S^*) și injectează un gol în banda de valență a semiconductorului de tip p (ecuația 1.8 și 1.9). Golurile injectate în banda de valență traversează rețeaua de particule a stratului semiconductor, fiind colectați de către stratul transparent conductor al fotoelectrodului, în timp ce colorantul redus (S^-) este regenerat (oxidat) de către ionii I_3^- ai electrolitului (ecuația 1.10). Întregul proces este completat, în final, de migrarea golurilor prin circuitul extern, ajungând la contraelectrod unde are loc regenerarea (oxidarea) ionului I^- al electrolitului (ecuația 1.11). Și în acest caz, reacțiile energetice se află în competiție cu procesele de recombinare dintre colorantul redus și golurile din materialul semiconductor (ecuația 1.12) și recombinarea golurilor din materialul semiconductor cu specia redusă a electrolitului (ecuația 1.13). Astfel, principalele reacții care au loc sunt [79, 95]:

- **Fotoexcitarea:**



- **Injecția de goluri:**



- **Regenerarea colorantului:**



- **Reducerea mediatorului redox/electrolitului:**



- **Procese de recombinare:**

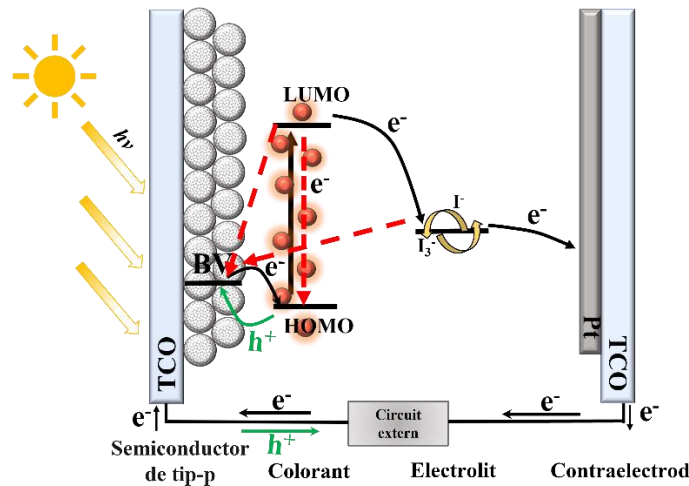
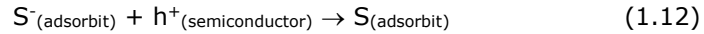


Figura 1.8. Principiul de funcționare al DSSC de tip-p

Cinetica transportului de sarcini în DSSC

Conform parametrilor cinetici, performanța celulei solare sensibilizate cu colorant depinde de competiția din punct de vedere cinetic dintre diferitele procese ale cuplului redox în timpul conversiei fotonului în energie electrică, iar pentru a avea loc un transport eficient al sarcinilor în DSSC, nivelul de energie al fiecărei componente trebuie aliniat în funcție de celelalte. Acest aliniament energetic este esențial pentru a asigura transferul eficient al electronilor și găurilor în cadrul dispozitivului.

Injectarea electronilor de la nivelul LUMO al colorantului la nivelul semiconductorului are loc cu o viteză de ordinul femtosecundelor sau picosecundelor, între 10^{-15} și 10^{-12} secunde, în timp ce regenerarea moleculei de colorant excitate se realizează între 10^{-7} - 10^{-9} secunde, ceea ce înseamnă că viteza de trecere a electronilor în materialul semiconductor este de 1000 de ori mai rapidă decât recombinările ce au loc la interacțiunea între semiconductor, colorant și cuplul redox al electrolitului. Electronii se recombină cu moleculele de colorant ionizate în timp de 10^{-4} secunde până la 10^{-6} secunde, iar transportul electronilor de la rețeaua de nanoparticule a semiconductorului către substratul transparent conductor este aproape cu un ordin de mărime mai rapid (10^{-3} secunde) decât recombinările [96]. În figura 1.9. este

prezentată scala timpilor de execuție a proceselor din cadrul celulelor solare sensibilizate cu colorant.

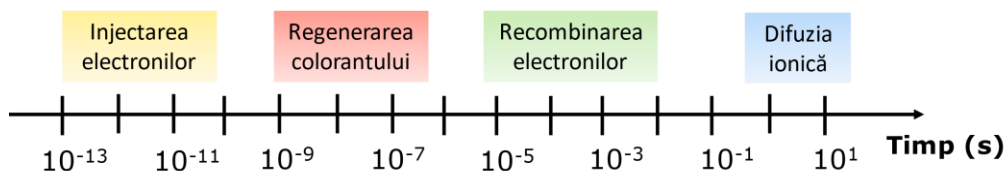


Figura 1.9. Viteza proceselor din cadrul DSSC

Pentru obținerea unei eficiențe energetice bune este necesar ca procesele de injectare a electronilor și de regenerare să fie favorizate din punct de vedere cinetic comparativ cu procesele de recombinare, celulele de tip DSSC funcționând doar atunci când procesul de recombinare a fotoelectronilor este mai lent decât procesul de regenerare a colorantului.

1.3. Soluții constructive ale DSSC

Celulele solare sensibilizate cu colorant reprezintă o tehnologie promițătoare cu potențial de a permite fabricarea și întreținerea ușoară și cu costuri reduse. Cu toate acestea, există încă limitări asociate cu dezvoltarea DSSC-urilor. În prezent, eficiența maximă a unei celule de tip DSSC este de sub 14%, ceea ce înseamnă că o parte semnificativă a luminii solare incidente nu este convertită în electricitate. Din acest motiv, cercetătorii depun eforturi pentru a îmbunătăți stabilitatea și eficiența DSSC-urilor.

Limitările din punct de vedere al stabilității celulelor de tip DSSC pot fi împărțite în două clase distincte. Pe de o parte, există limitarea stabilității extrinseci, care se referă la influența factorilor externi asupra performanței DSSC-urilor, cum ar fi umiditatea, temperatura și radiațiile UV, acești factori putând duce la degradarea celulelor solare și la o durată de viață mai scăzută. Pe de altă parte, există limitarea stabilității intrinseci, care se referă la procesele interne care pot afecta stabilitatea DSSC-urilor, de exemplu, în timpul procesului de regenerare a colorantului oxidat, are loc o pierdere semnificativă de energie din cauza nepotrivirii energetice între colorantul oxidat și electrolitul utilizat.

Procesele de îmbătrânire și degradare datorate radiațiilor ultraviolete (UV) și temperaturii ridicate reprezintă o limitare importantă în funcționarea DSSC-urilor. Radiațiile UV pot cauza deteriorarea materialelor și interfețelor din celula solară, ducând la scăderea performanței și la o durată de viață mai scurtă a DSSC-urilor. Cel mai mare efect al acestora se realizează asupra electrolitului, experții observând că expunerea prelungită la radiațiile UV și temperatură ridicată (>50 °C) poate provoca schimbări în proprietățile chimice și structurale ale electrolitului, prin degradarea ionului I₃⁻ ceea ce duce la decolorare. În acest scop se recomandă adăugarea de aditivi sau agenți de protecție în electrolit pentru a împiedica decolorarea acestora și implementarea unor învelișuri protectoare sau filtre pentru a proteja electrolitul de radiațiile UV și de alte influențe externe [97, 98].

Umiditatea are de asemenea, un impact negativ asupra stabilității celulelor solare sensibilizate cu colorant. Deoarece DSSC-urile sunt asamblate în condiții

atmosferice normale, prezența apei este inevitabilă. În cazul în care se utilizează coloranți hidrofilii, prezența a 5-10% umiditate în celulă poate duce la dizolvarea colorantului, ceea ce duce la o pierdere semnificativă a eficienței celulei solare, în special a fotocurentului, cu aproximativ 20%. Umiditatea poate interacționa și cu speciile electrolitului, cum ar fi I_3^- , care este responsabil de transferul de sarcini între colorant și contraelectrod, ducând la o scădere a concentrației acestuia, ceea ce poate afecta negativ eficiența celulei solare. Un mod de a evita difuzarea colorantului sensibilizator este utilizarea coloranților hidrofobi. Aceștia sunt mai puțin susceptibili la dizolvare în prezența umidității și pot păstra stabilitatea celulei solare [99].

Etanșarea și încapsularea reprezintă un parametru cheie în funcționarea celulelor de tip DSSC, instabilitatea celulei fiind dată de volatilitatea solventului din electrolit. De asemenea, deteriorarea încapsulării sub influența radiației solare și fluctuațiilor de temperatură poate permite pătrunderea oxigenului și a apei în celulă, afectând performanța acesteia. În prezent, pentru sigilarea celulelor se utilizează ca materiale pentru etanșare polimerii termoplastici de tip Surlyn și Bynel, însă performanța de sigilare a acestor materiale poate fi afectată de creșterea presiunii în interiorul celulei și de variația temperaturii. Cu toate acestea, datorită costului redus și ușurinței de procesare, utilizarea acestor materiale de etanșare rămâne o opțiune atractivă și se impune creșterea aderenței acestora cu sticla prin pre-tratarea sticlei cu particule de oxid de metal. Au fost dezvoltate și alte alternative bazate pe materiale pentru etanșare cu punct de topire scăzut, precum sticla fritată, pentru a asigura o stabilitate mai mare decât polimerii termoplastici, trebuie menționat însă, faptul că aceste materiale pentru etanșare nu sunt adecvate pentru producția de module cu suprafață mare. Totodată, adezivii utilizați pentru etanșare care polimerizează cu ajutorul radiațiilor UV prezintă avantaje precum (i) posibilitatea de prelucrare rapidă și ușoară la temperatura camerei, (ii) aderență bună la substraturi și (iii) stabilitate termică ridicată [49, 100, 101]. De asemenea, implementarea electrolitelor quasi-solizi și solizi reprezintă o abordare promițătoare pentru îmbunătățirea stabilității și performanței celulelor solare sensibilizate cu colorant, deoarece prezintă o rezistență mai mare la evaporare, infiltrare și degradare chimică, comparativ cu electrolizii lichizi tradiționali. Acest tip de electrolizi sunt caracterizați prin prezența unei matrice solide sau de tip gel în care componentele active ale electrolitului sunt dispersate [89].

Pentru a evalua stabilitatea celulelor solare, s-au efectuat experimente de îmbătrânire accelerată. Aceste experimente au implicat expunerea celulei solare la temperaturi ridicate de 80°C timp de 1000 de ore, în vederea evaluării stabilității colorantului, electrolitului și contraelectrodului. Prin aceste experimente, s-a constatat faptul că celulele de testare de dimensiuni mici au reușit să mențină aproximativ 90% din eficiența inițială la temperaturi ridicate. Eficiența inițială observată a fost de 7,65% și respectiv 8%. De asemenea, sub condiții de temperatură moderată de aproximativ 55-60°C și iluminare standardizată (AM 1,5), celula a rămas stabilă pe parcursul a 1000 de ore. Cu toate acestea, atunci când factorii de stres au fost combinați, cum ar fi temperatura de aproximativ 80°C și expunerea la umiditate ușoară, s-a observat o degradare rapidă a performanței celulei solare. Aceasta sugerează faptul că stabilitatea intrinsecă a celulelor solare poate fi influențată negativ de combinația acestor factori [102, 103].

Un alt factor limitativ în funcționarea DSSC-urilor este conductivitatea stratului de oxid transparent conducător. Acest aspect poate fi îmbunătățit prin combinarea oxidului de staniu dopat cu indiu, care are o conductivitate foarte bună, dar este mai puțin stabil chimic, cu oxidul de staniu dopat cu fluor, care este foarte stabil chimic, dar are o conductivitate mai redusă. Prin combinarea acestor două

materiale, rezistența substratului conducător (TCO) poate fi redusă la aproximativ $1,3 \Omega \cdot \text{m}^{-2}$ [104].

Recombinările reprezintă principala cauză a pierderilor în eficiență a celulelor solare sensibilizate cu colorant, afectând semnificativ performanța acestora. Acest proces poate fi redus prin diferite metode, printre care și introducerea de nanomateriale pe bază de carbon, cum sunt grafena sau nanotuburile de carbon, fie în componența materialului semiconductor, fie în cea a colorantului, acestea având rolul nu doar de a reduce recombinațiile ci și de a îmbunătăți conductivitatea fotoelectrodului [105].

Procesul de recombinație dintre oxidul metalic semiconductor și electrolit poate duce la apariția curentului de întuneric, precum și la creșterea rezistenței în serie. Ambele efecte pot fi reduse prin îmbunătățirea structurii DSSC-urilor și optimizarea morfologiei fotoanodului prin utilizarea de straturi de blocare adecvate, precum și prin alegerea și configurarea optimă a contraelectrodului pentru a asigura un schimb eficient de sarcină cu electrolitul. Stratul de blocare poate fi format dintr-un film subțire și uniform de nanoparticule de TiO_2 depus pe suprafața substratului conductor, având rolul de a împiedica electrolitul să intre în contact direct cu stratul de oxid conductor, evitând astfel reducerea sa de către electronii colectori și restricționând formarea curentului de întuneric [106].

De asemenea, o absorbție scăzută a luminii de către fotoelectrod determină o reducere a densității curentului generat de celulă, ceea ce are ca rezultat o scădere a eficienței globale de conversie a energiei. Captarea energiei luminoase poate fi îmbunătățită prin creșterea porozității materialului semiconductor pentru a absorbi o cantitate mai mare de colorant la suprafață și prin realizarea unor post tratamente ale fotoanodului, cum ar fi tratamentul cu TiCl_4 [107]. Totodată, pentru a extinde spectrul de absorbție al fotoanozilor se pot utiliza coloranți pancromatici care absorb pe tot domeniul spectrului vizibil sau prin co-sensibilizarea filmului semiconductor utilizând doi sau mai mulți coloranți care absorb la lungimi de undă diferite [108, 109].

Difuzia luminii în interiorul fotoelectrodului poate fi îmbunătățită prin utilizarea unor straturi de împrăștiere care reflectă radiația solară incidentă, direcționând lumina incidentă pentru a îmbunătăți distanța parcursă de aceasta în fotoelectrod. Aceste straturi de împrăștiere pot fi realizate fie prin utilizarea unor morfologii de tip nanofire sau nanotuburi ale semiconductorului [110], fie prin utilizarea cristalelor fotonice [111] sau ale nanoparticulelor plasmonice [112].

Aceste rezultate evidențiază importanța dezvoltării de strategii și materiale care să îmbunătățească stabilitatea intrinsecă a celulelor solare, în special în condiții de stres cum ar fi temperaturi ridicate și expunere la umiditate. Acestea pot include utilizarea de materiale mai rezistente la îmbătrânire, optimizarea interacțiunilor între componente și dezvoltarea de tehnologii de etanșare eficiente.

1.4. Avantajele și domeniile de interes pentru utilizarea celulelor solare de tip DSSC

Recent, celulele solare sensibilizate cu colorant au evoluat de la a fi necunoscute publicului larg la a deveni o nouă tehnologie în abordarea problemei consumului de energie electrică în dispozitivele mici. DSSC-urile prezintă avantaje notabile față de alte tipuri de celule solare, cum ar fi fabricarea ușoară la un cost redus și compatibilitatea realizării acestora pe substraturi flexibile.

Există mai multe avantaje semnificative asociate cu celulele solare de tip DSSC în comparație cu alte tehnologii de celule solare, printre acestea enumerându-se:

- *Costuri de producție reduse:* Producția celulelor solare de tip DSSC se bazează pe tehnologii de fabricație mai puțin complexe, prezentând consum redus de energie și materiale economice, accesibile și prietenoase cu mediul în comparație cu alte tehnologii solare, cum ar fi celulele solare cu siliciu cristalin. Această abordare aduce mai multe avantaje, inclusiv costuri de producție mai scăzute și posibilitatea de a realiza celule solare DSSC mai accesibile din punct de vedere economic. Un studiu detaliat privind costurile de producție a unei celule solare, inclusiv costul materialelor, costul de procesare și costul total, a fost efectuat de către A. Aslam și colaboratorii [113].

- *Versatilitate în design:* Pot fi fabricate în diverse forme și culori, ceea ce le oferă o mare versatilitate în design și integrare în diferite produse. Ele pot fi fabricate în diferite forme și pot fi adaptate pentru a se potrivi în diverse aplicații și medii. Această adaptabilitate deschide calea către noi modalități creative de utilizare a energiei solare și de integrare a acestora în mediul nostru cotidian.

- *Eficiență în condiții de iluminare scăzută:* Funcționează eficient chiar și în condiții de iluminare slabă sau indirectă, cum ar fi iluminarea interioară, în locații cu umbră și în condiții de vreme înnorată, având capacitatea de a absorbi lumină difuză, fluorescentă și de intensitate scăzută. Aceasta le face potrivite pentru utilizarea într-o varietate de aplicații, inclusiv încărcarea dispozitivelor electronice portabile în interior.

- *Toleranță la orientarea:* Prezintă o toleranță mai mare la orientarea necorespunzătoare față de alte tehnologii solare, ele funcționând la unghiuri mai largi, ceea ce înseamnă că performanța lor nu este afectată semnificativ atunci când orientarea panoului solar nu este perfectă. De exemplu, eficiența DSSC este afectată doar într-o mică măsură de unghiul de incidență al luminii solare, cu o variație de doar 5% în eficiență într-un interval de unghiuri de la 60° la 90° [114]. Acest aspect le face potrivite pentru aplicații în care este dificil să se asigure orientarea optimă a panourilor solare.

- *Performanță la temperaturi ridicate:* Eficiența DSSC-urilor este menținută în condiții de temperatură ridicată, permițându-le să continue să genereze eficient energie în lumina directă a soarelui, în comparație cu alte tehnologii solare. Această caracteristică este deosebit de valoroasă în aplicațiile în care celulele solare sunt expuse la temperaturi înalte, cum ar fi aplicațiile solare în mediul înconjurător sau în sistemele de urmărire a Soarelui.

- *Flexibilitate:* Pot fi fabricate pe substraturi flexibile, ceea ce le conferă capacitatea de a se îndoi și de a se adapta la diferite forme și suprafețe curbe. Acestea pot rezista la peste 10.000 de cicluri de flexibilitate fără a-și pierde eficiența. Flexibilitatea celulelor solare DSSC este rezultatul utilizării unui substrat subțire, flexibil și robust, de obicei din plastic sau materiale polimerice. Acest substrat flexibil permite aplicarea celulelor solare pe suprafețe curbe sau neregulate, cum ar fi clădiri cu forme complexe, textile inteligente sau dispozitive electronice flexibile. De asemenea, celulele solare de tip DSSC sunt ușoare și ușor de transportat. Greutatea redusă și flexibilitatea acestor celule solare minimizează riscul de rupere în timpul manipulării și transportului [115].

Datorită caracteristicilor și avantajelor lor distincte, celulele solare de tip DSSC au un potențial vast de aplicare în diverse dispozitive cu consum de energie electrică zero [116]. Acestea oferă o tehnologie inovatoare și promițătoare pentru conversia energiei solare în energie electrică, aducând numeroase beneficii în diferite domenii.

Potrivit studiului de piață realizat de MarketStudyReport [117], industria celulelor solare sensibilizate cu coloranți (DSSC) a înregistrat la nivel global o valoare de 101,72 milioane de dolari în anul 2020 și se estimează că va crește cu o rată anuală de 12,4% în perioada 2021-2027, ajungând la o valoare de 230,55 milioane de dolari la sfârșitul perioadei de prognoză, această creștere a cererii pe piață fiind susținută și de politicile guvernamentale favorabile ce promovează adoptarea surselor de energie regenerabilă și de inițiativele implementate de către țările europene, cum ar fi construcția clădirilor cu energie zero pentru a reduce amprenta de carbon. Totodată, creșterea cereri pe piață se datorează și progreselor tehnologice care au condus la o reducere a costurilor de producție.

Conform aceluiași studiu, în funcție de domeniile de aplicare, piața este segmentată în: publicitate exterioară, încărcare portabilă, electronice integrate, sisteme fotovoltaice integrate în clădiri sau aplicate pe fațade și acoperișuri (BIPV/BAPV) și industria auto (AIPV). Dintre acestea, segmentul aplicațiilor de încărcare portabilă prezintă cel mai mare interes pentru companiile de profil, datorită capacității celulelor DSSC de a furniza putere optimă în astfel de utilizări.

Datorită capacității lor de a fi imprimate sau aplicate pe suprafețe flexibile, celulele solare DSSC pot fi integrate în materiale textile inteligente, precum îmbrăcămintea sau textilele utilizate pentru acoperișuri, deschizând astfel posibilități noi și inovatoare în domeniul electronicelor portabile și al construcțiilor inteligente. De asemenea, ele pot fi adaptate pentru a se potrivi pe suprafețe curbe sau neregulate și oferă o gamă largă de opțiuni estetice, ceea ce le face ideale pentru utilizarea în clădiri cu design complex sau în alte aplicații care necesită flexibilitate și adaptabilitate [118-120].

Totodată, ele pot fi integrate în mod eficient în diverse dispozitive și produse destinate utilizării în spații interioare, datorită capacității lor de a funcționa în condiții de iluminare redusă și de a utiliza lumina artificială. S-a observat faptul că celulele solare DSSC utilizate în mediu interior au înregistrat o creștere semnificativă a eficienței în comparație cu cele utilizate în mediu exterior. Eficiența maximă a celulelor solare DSSC de interior poate ajunge la 32%, ceea ce reprezintă o îmbunătățire de aproximativ 20% față de dispozitivele DSSC bazate pe lumina solară externă. DSSC-urile ar putea fi utilizate în produse electronice portabile, ele putând fi integrate în carcasa dispozitivului pentru a captura energia din sursele de lumină ambientală și a o converti în energie electrică pentru a alimenta dispozitivul sau pentru a încărca bateria acestuia. Ele pot fi integrate și în designul sistemelor de iluminat interioare sau corpurilor de iluminat pentru a capta energia ambientală din interiorul încăperii și a o utiliza pentru a alimenta încărcarea dispozitivelor mobile sau alte surse de iluminat, oferind o opțiune mai ecologică și eficientă din punct de vedere energetic pentru iluminatul interior [121, 122].

În comparație cu celulele solare fotovoltaice convenționale, care transformă în principal lumina solară în energie electrică, DSSC-urile oferă o abordare inovatoare prin manipularea directă a radiației solare pentru a influența creșterea plantelor. Acestea pot fi utilizate și ca acoperiri foto-selective pentru a manipula spectrul de lumină care intră în seră. Prin alegerea unor coloranți specifici și optimizarea designului DSSC-urilor, se poate modula cantitatea și compoziția spectrului de lumină care ajunge la plante. Acest lucru poate avea efecte benefice asupra dezvoltării plantelor, precum o creștere mai rapidă, o înflorire mai abundentă sau o îmbunătățire a calității produselor agricole [123-125].

Cele mai mari companii care se ocupă cu producerea și comercializarea DSSC-urilor sunt: Dyesol Ltd., EXEGEL Sweden AB, G24 Power Limited, Solaris

Nanosciences Corporation, Solaronix, 3G Solar Photovoltaics Ltd., Konica Minolta Sensing Europe B.V și Merck KGaA. Dintre acestea, Solaronix și Dyesol s-au concentrat pe dezvoltarea de prototipuri integrate în stații de autobuz, fațade clădiri, acoperișuri și ferestre semi-transparente, în timp ce G24 Power Limited dezvoltă prototipuri în care modulele solare sunt integrate în consumatori electronici, cum ar fi ceasurile inteligente, cititoare electronice, tastaturi Bluetooth și telecomenzi TV. Tot aceștia au dezvoltat un modul DSSC încorporat într-o carcasă impermeabilă care poate fi atașată la orice echipament de exterior, iar 3G Solar Photovoltaics se axează spre electronice fără fir pentru aplicații de interior în care celulele sunt alimentate cu lumina LED și fluorescentă. Primul produs alimentat de o celulă DSSC flexibilă a fost lansat de EXEGER Sweden, care constă într-o cască de bicicletă și căști cu autoîncărcare [113, 126].

În concluzie, celulele solare DSSC se evidențiază prin versatilitatea lor în design și integrare în diferite aplicații. Capacitatea lor de a fi fabricate în diverse forme și culori, precum și posibilitatea de a fi aplicate pe suprafețe flexibile, deschide noi oportunități în domeniul tehnologiei solare și permite integrarea lor într-o varietate de produse și aplicații, de la textile inteligente și clădiri inteligente, la sere și multe altele.

CAPITOLUL 2. METODE DE OBȚINERE ȘI CARACTERIZARE A CELULELOR SOLARE DE TIP DSSC

2.1. Metode de sinteză a oxizilor de cupru și dioxidului de titan

Pe măsură ce știința materialelor continuă să se dezvolte, cercetarea și dezvoltarea de noi procese pentru sinteza și prepararea materialelor reprezintă o componentă esențială. În acest context, o atenție deosebită a fost acordată dezvoltării unor metode de sinteză care să limiteze poluarea, să fie ușor de utilizat, să ofere produse cu performanțe excelente și costuri de producție reduse.

În ceea ce privește sinteza materialelor anorganice sub formă de pulbere, metodele predominante includ sinteza în fază solidă, sinteza în fază lichidă și sinteza în fază gazoasă. Printre acestea, metoda de sinteză în fază lichidă cuprinde mai multe tehnici, cum sunt precipitarea [127, 128], sinteza hidrotermală [129], sinteza coloidală [130] și metoda sol-gel [131]. Aceste metode permit obținerea materialelor cu proprietăți și structuri controlate, precum și ajustarea dimensiunii particulelor în funcție de cerințele specifice.

În vederea eficientizării proceselor de obținere a nanostructurilor semiconductoare pe bază de oxizi este de dorit ca metodele de sinteză să utilizeze precursori cât mai ieftini, concomitent cu conducerea proceselor de sinteză la temperaturi cât mai scăzute cu putință.

2.1.1. Metoda hidrotermală

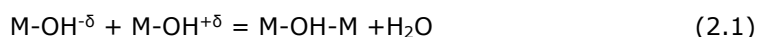
Metoda de sinteză hidrotermală implică crearea unui mediu închis sub presiune ridicată și temperatură controlată, în care se realizează reacții chimice între precursorii metalici și soluția solventă.

Originea termenului "hidrotermal" se regăsește în domeniul geologiei, fiind utilizat de la mijlocul secolului al XIX-lea, atunci când geologii au început să simuleze condiții hidrotermale în laborator pentru a studia procesul de formare al anumitor minerale și rocilor. Această abordare experimentală a permis cercetătorilor să înțeleagă mai bine modul în care anumite substanțe se formează sub influența interacțiunilor dintre apă și substanțele minerale în condiții de temperatură și presiune ridicate.

Sinteza hidrotermală reprezintă un proces chimic care are loc într-o soluție apoasă la o temperatură și presiune mai ridicate decât cele ambientale. Această metodă de sinteză se desfășoară într-un sistem închis ermetic în care reacțiile chimice au loc prin transportul reactanților în faza lichidă. În timpul sintezei hidrotermale, ionii precursori formează specii hidratate datorită temperaturii și presiunii ridicate. Aceste specii hidratate conduc la suprasaturația soluției, ceea ce declanșează formarea spontană a centrilor de nucleație și creșterea cristalelor pe acești centri [132].

Astfel, sinteza hidrotermală implică condensarea precursorilor care conțin grupuri M-OH pentru a forma specii polinucleare (ecuația 2.1). În timpul acestui

proces, se produce eliminarea moleculelor de apă, facilitând legăturile între atomii de metal și oxigen și ducând la formarea structurilor mai complexe și mai stabile [133].



Presiunile ridicate se obțin utilizând vase de reacție sigilate numite autoclave, reprezentate schematic în figura 2.1. Un recipient de teflon este umplut cu substanțele precursorare și apă, și este mai apoi introdus într-o căptușeală metalică, realizată din oțel inoxidabil.

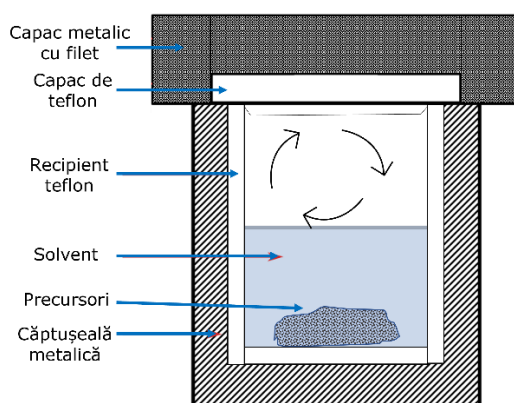


Figura 2.1. Reprezentarea schematică a unei autoclave utilizate pentru realizarea sintezei hidrotermale și componentele acesteia

Avantajul utilizării teflonului este faptul că poate fi utilizat atât un mediu bazic, cât și acid fără a afecta pereții autoclavei și astfel evitând orice impurificare a materialului propus spre sinteza. Autoclava este apoi sigilată și încălzită cu ajutorul unei etuve la temperaturi de până la 250°C, pentru a se obține o presiune sub 100 bar, aceștia fiind parametri maximi pe care recipientul de teflon îi poate suporta. Când este încălzită, soluția din vas se dilată și în unele cazuri se degajă gaze. Principalii factori care determină presiunea în vas sunt temperatura și procentul de umplere al recipientului, numit factor de umplere (a nu se confunda cu factorul de umplere utilizat în calculele de eficiență energetică) [132]. Aceste etape generale de desfășurare a metodei hidrotermale sunt reprezentate în figura 2.2.

Sinteza hidrotermală prezintă numeroase avantaje semnificative în obținerea de materiale oxidice cu caracteristici potrivite pentru diverse aplicații, inclusiv în domeniul fotovoltaic. Printre aceste avantaje se numără:

- Posibilitatea de a controla morfologia și dimensiunea particulelor rezultate, prin ajustarea parametrilor de sinteză, cum ar fi temperatura, timpul de reacție și concentrația reactanților, obținându-se o gamă largă de morfologii, precum particule sferice, nanofirice, nanotuburi etc.
- Prin ajustarea condițiilor de reacție permite obținerea de materiale cu structuri cristaline bine definite.
- Poate fi realizată utilizând echipamente relativ simple și accesibile, ceea ce permite o producție scalabilă a materialelor. În plus, costurile de producție pot fi reduse în comparație cu alte metode de sinteză complexe.
- Pulberile crescute prin procesul hidrotermal beneficiază rareori de etape de pre-sinterizare sau calcinare.

- Reactanții care sunt în mod normal volatili la temperatura de reacție necesară tind să condenseze, asigurând menținerea stoichiometriei reacției [134].

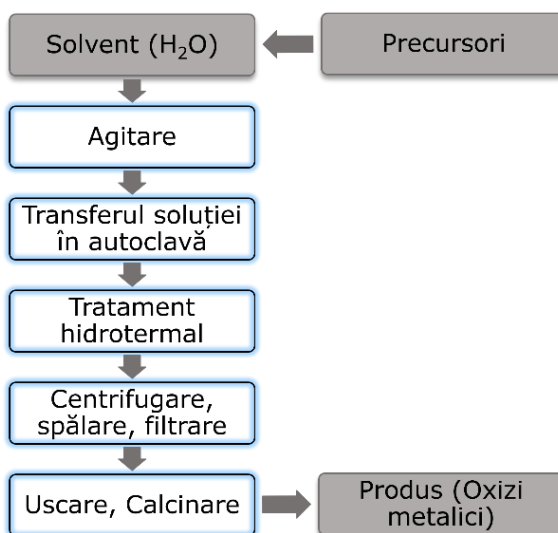


Figura 2.2. Etapele generale de realizare a sintezei hidrotermale

Materialele obținute în această teză prin sinteză hidrotermală, atât oxizii de cupru cât și dioxidul de titan, au fost realizate utilizând o autoclavă de teflon, introdusă într-o cămașă de oțel inoxidabil, care prezintă închidere cu filet, sigilată și supusă la temperaturile dorite cu ajutorul unor etuve de laborator.

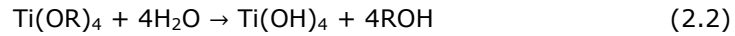
2.1.2. Metoda sol-gel

Metoda sol-gel se bazează pe reacții de polimerizarea anorganică și include patru etape: hidroliza, policondensare, uscare și descompunere termică.

În mod obișnuit, procesul sol-gel presupune tranziția unui sistem de la o stare lichidă, cunoscută sub numele de "sol", care este în principal sub formă coloidală, la o fază solidă denumită "gel". Utilizând acest proces, se poate fabrica o mare varietate de materiale ceramice sau de sticlă în formă de pulberi ultrafine sau sferice, pelicule subțiri, fibre ceramice, membrane anorganice microporoase, monolite ceramice și sticloase sau materiale extrem de poroase numite aerogeluri [135].

Materiile prime utilizate în prepararea „solului” sunt de obicei compuși organici metalici, cum ar fi alcoxidul metalic/sărurile metalice anorganice. Prin desfășurarea unei serii de reacții de hidroliză și polimerizare, se formează o suspensie coloidală sau un sol [136].

Procesul de hidroliză a precursorilor alcoxizilor metalului sau nemetalului are loc prin reacționarea acestora cu apă sau alcoolii (ecuația 2.2). Pe lângă apă și alcool, se poate adăuga un acid sau o bază pentru a facilita hidroliza precursorului. După ce soluția se condensează și se transformă într-un gel, solventul este îndepărtat (ecuația 2.3). Pentru a descompune precursorul organic, este necesară o calcinare la temperaturi mai ridicate [137].



unde R este o grupare alchilică.



Procesul de preparare a oxizilor metalici prin metoda de sinteză sol-gel este prezentat în figura 2.3.

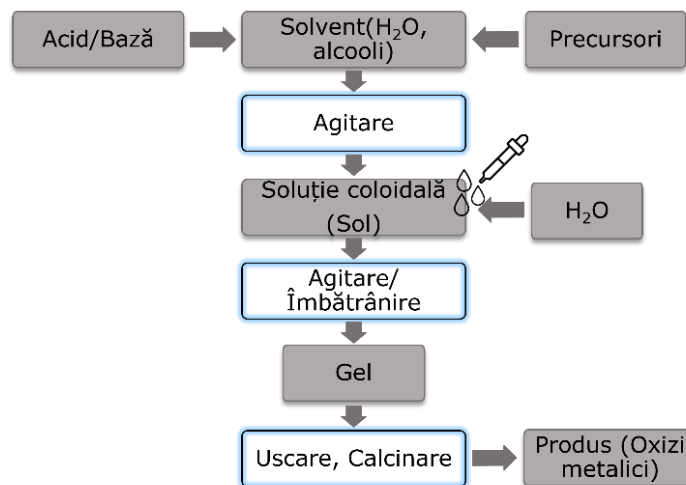


Figura 2.3. Schema preparării particulelor de oxid metalic prin metoda sol-gel.

Sinteza sol-gel prezintă numeroase avantaje semnificative în obținerea de materiale oxidice cu caracteristici potrivite, printre acestea se numără:

- Permite ajustarea compoziției chimice a materialului obținut prin variația precursorilor utilizați și a rapoartelor lor stoichiometrice.
- Posibilitatea de a controla morfologia și structura materialului obținut. Prin ajustarea parametrilor de sinteză, cum ar fi compoziția soluției, pH-ul, temperatura și timpul de reacție, se pot obține oxizi metalici cu diferite morfologii și structuri, cum ar fi nanoparticule, filme subțiri, geluri sau matrici poroase.
- Se desfășoară în medii omogene, ceea ce facilitează obținerea de materiale cu o puritate ridicată și o distribuție uniformă a componentelor.
- Permite depunerea de filme subțiri de oxizi metalici pe diferite substraturi, inclusiv sticlă, ceramică, metal sau semiconductori.
- Metoda este compatibilă cu alte tehnici de prelucrare și modificare a materialelor, cum sunt tratamentele termice, dopajul sau funcționalizarea suplimentară.
- Utilizează echipamente relativ simple și o temperatură de preparare relativ scăzută, ceea ce conduce la costuri reduse de producție. De asemenea, această metodă poate fi scalată pentru a permite producția la scară mare a oxizilor metalici [136].

Aceste aspecte fac din metoda sol-gel o tehnică atractivă și versatilă pentru obținerea materialelor cu proprietăți optimizate pentru diverse aplicații.

2.2. Metode de caracterizare a celulelor de tip DSSC

2.2.1. Difracția de raze X (DRX)

Difracția de raze X (DRX) este o tehnică analitică non-distructivă pentru analiza calitativă și cantitativă a materialelor cristaline, sub formă de pulbere sau solidă. Această metodă oferă informații exacte despre compoziția chimică și structura cristalină a materialelor naturale sau de sinteză artificială și alți parametri structurali, precum dimensiunea cristalitelor, defectele din cristal și tensiunile interne. Atât materialele utilizate pentru realizarea fotoelectrozilor, cât și a contraelectrozilor pot fi caracterizate prin această tehnică.

Radiația utilizată pentru analiză structurală este radiația X dură, cu lungime de undă situată în domeniul 0,5 – 3,0 Å. Ea este radiația X caracteristică a materialului anodului (de obicei Cu, Ni sau Mo), utilizat în tubul de radiații X. Radiațiile X pentru investigarea structurii materialelor sunt produse și utilizate în aparatele dedicate, numite difractometre, sau în instalații speciale prevăzute cu "camere de difracție".

Principiul de bază al acestei metode se bazează pe legătura dintre așezarea atomilor în spațiu și împrăștierea razelor X. Un cristal este constituit dintr-un aranjament regulat de atomi, ioni sau molecule dispuși în nodurile rețelei cristaline. W. L. Bragg a concluzionat faptul că un asemenea cristal poate fi privit ca fiind alcătuit dintr-un set de plane paralele, echidistante cu distanța interplanară d în care se găsesc nodurile rețelei. Când se trimite un fascicul de raze X paralel pe planele cristaline, fiecare element din planele rețelei acționează ca un „centru de împrăștiere”, din care pleacă unde sferice. Aceste unde sferice se suprapun formând frontul de undă reflectat. Astfel, lungimea de undă λ rămâne neschimbată, iar direcțiile normale pe frontul de undă incident respectiv reflectat îndeplinesc condiția: unghiul de incidență = unghiul de reflexie [138, 139].

Legătura între direcția de propagare a fasciculelor împrăștiate (unghiurile θ) și distanța dintre planele d din rețea, cu n reprezentând ordinul de reflexie, se realizează utilizând formula lui Bragg, și anume:

$$2d\sin\theta = n \cdot \lambda \quad (2.4)$$

Pentru caracterizarea materialelor obținute în această teză, s-a utilizat difractometrul cu raze X de tip X'Pert Pro MPD (Panalytical) cu tub de raze X, cu anod de Cu, având lungimea de undă $\lambda = 0,154$ nm și unghiul $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$. Spectrele au fost interpretate și analizate cu ajutorul programului X'Pert HighScore Plus.

2.2.2. Microscopia electronică de baleiaj (SEM) și analiza elementală EDAX

Microscopul electronic de baleiaj este utilizat pentru analiza calitativă (imagistică) și cantitativă (EDAX) a materialelor. Acesta utilizează un tun electronic situat în partea superioară a aparatului pentru a genera un fascicul primar de electroni. Acest tun are rolul de a emite un fascicul de electroni, care, după ce trece prin mai multe lentile electromagnetice, este redus la maxim. Astfel, se obține un fascicul foarte subțire, cu un diametru mai mic de 100 Å, care este apoi proiectat pe probă.

Două bobine de deflecție situate în interiorul ultimei lentile electromagnetice controlează poziția fasciculului, fiind activate de un curent de baleiere. Fasciculul

primar de electroni, focalizat în acest mod, este îndrumat să efectueze o mișcare zig-zag peste probă, astfel realizându-se o scanare a suprafeței acesteia [140].

- Prin devierea fascicului de electroni utilizând câmpuri electrostatice sau electromagnetice variabile în două direcții perpendiculare reciproc. Această metodă implică schimbarea direcției fascicului pentru a acoperi diferite zone ale probei.

- Prin deplasarea mecanică a probei într-un fascicul electronic menținut într-o poziție fixă. În acest caz, proba se mișcă pentru a permite fascicului să exploreze diferite regiuni ale suprafeței.

Pe măsură ce trece prin mai multe lentile electromagnetice, fasciculul de electroni produs de tunul electronic este redus la dimensiunea minimă, rezultând un fascicul extrem de subțire cu un diametru mai mic de 100 Å, care este apoi proiectat pe probă. Bombardarea probei cu acest fascicul primar de electroni generează electroni secundari și electroni refractari, care contribuie la formarea imaginii. Electronii secundari furnizează informații despre topografia probei, în timp ce electronii refractari oferă informații despre contrastul probei [141].

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) este metoda convențională și standard utilizată pentru studierea morfologiilor filmului nanostructurat. Această tehnică este utilizată în diverse domenii, inclusiv pentru investigarea fotoelectrozilor și a contraelectrozilor din componența celulelor solare de tip DSSC [142, 143].

Grosimea fiecărui strat din componența fotoelectrodului utilizat într-o celulă DSSC, de la stratul de blocare, la straturile nanoporoase și până la stratul de împrăștierea luminii, poate fi măsurat prin utilizarea microscopiei electronice de baleiaj în secțiune transversală.

Analiza elementală a filmelor poate fi realizată utilizând analiza energiei dispersive cu raze X (EDAX) pe întreaga grosime a acestora. Prin intermediul EDAX, poate fi studiat dopajul semiconductorului, compoziția materialelor și determinați diverși coloranți utilizați în co-sensibilizarea filmelor semiconductoare. Astfel, sunt furnizate informații despre elementele componente ale materialului, cât și cuantificarea acestor elemente în procente atomice și procente de masă.

Rezoluția tipică a tehnicilor EDAX este de ordinul a câteva sute de nanometri, asigurând o detaliere adecvată a compoziției și distribuției elementelor în filmele analizate.

Pentru caracterizarea materialelor realizate în această teză, a fotoelectrozilor și contraelectrozilor obținuți, s-a utilizat microscopul electronic de baleiaj – Inspect S de la FEI Company) echipat cu spectrometru EDAX.

2.2.3. Spectroscopia UV-VIS-NIR

Spectroscopia UV-VIS-NIR reprezintă o tehnică analitică utilizată pentru măsurarea absorbției, transmisiei, împrăștierei sau emisiei radiației electromagnetice în interacțiunea cu atomi sau moleculele probei analizate. Această metodă permite investigarea comportamentului și proprietăților acestora în domeniul ultraviolet (UV), vizibil (VIS) și infraroșu apropiat (NIR).

Orice substanță chimică poate interacționa cu radiația electromagnetică prin absorbție, transmisie sau reflectare, într-un anumit interval de lungimi de undă. Pentru a măsura aceste interacțiuni, sunt utilizate spectrofotometre. Aceste instrumente sunt concepute să detecteze și să cuantifice absorbția, transmiterea sau reflectarea radiației electromagnetice în funcție de lungimea de undă. Există două variante principale ale spectrofotometriei, în funcție de intervalul de lungimi de undă utilizat de sursa de lumină:

- Spectrofotometria UV-VIS utilizează lungimi de undă cuprinse între 185 - 400 nm (UV) și 400 - 750 nm (VIS).
- Spectrofotometria IR utilizează lungimi de undă cuprinse între 750 nm - 1000 nm.

Principiul spectrofotometriei UV-VIS se bazează pe legea Lambert-Beer. Conform acestei legi cantitatea de lumină absorbită de o soluție este expresia unei funcții exponențiale a concentrației și a lungimii de undă în raport cu acea soluție. Astfel, această metodă este utilizată atât în scop calitativ pentru identificarea prezenței unei substanțe într-o soluție, cât și în scop cantitativ pentru determinarea concentrației unei substanțe într-o soluție. De asemenea, această metodă poate fi folosită pentru determinarea constantei de echilibru a unei soluții, iar probele analizate cu ajutorul spectrofotometriei UV-VIS pot fi diverse, inclusiv materiale solide, probe lichide, cristale, plăcuțe metalizate sau oxidate. În cadrul analizei spectrofotometrice, probele solide sunt evaluate utilizând modulul de reflectanță difuză, în timp ce probele lichide sunt analizate utilizând modulul de absorbție/transmisie.

Spectroscopia de absorbție în stare de echilibru poate fi utilizată în analiza celulelor solare sensibilizate cu colorant pentru a determina banda interzisă a diferitelor materiale, eficiența de captare a luminii a celulei solare, concentrația unui anumit material în dispozitiv și coeficienții de extincție a coloranților, iar prin măsurători ale coeficientului de absorbție, se pot obține informații despre energia benzii interzise a semiconductorilor. Această valoare poate fi determinată prin analiza spectrului de absorbție al materialului în cauză.

Se poate de asemenea determina suprafața totală acoperită cu colorant a electrodului, acest proces implicând desorbția coloranților de pe suprafață sau măsurarea concentrației băii de colorant înainte și după adsorbția coloranților pe electrod. Dacă aria suprafeței electrodului este cunoscută, din dimensiunea particulelor, porozitate și grosimea filmului, se poate calcula aria locului de adsorbție a moleculelor de colorant pe particule. Alternativ, dacă acest parametru este cunoscut, măsurătorile pot fi utilizate pentru a estima suprafața efectivă a electrodului. Măsurătorile de desorbție pot fi, de asemenea, utilizate pentru a estima izoterma de adsorbție a colorantului, care este importantă pentru evaluarea adsorbției diferiților coloranți în cazul co-sensibilizării electrodului [144].

De asemenea, atunci când un colorant se află în soluție, acesta poate prezenta un anumit spectru de absorbție, care indică lungimile de undă la care absorbția radiației electromagnetice este maximă, iar când colorantul este adsorbit la suprafața semiconductorului, spectrul de absorbție poate suferi modificări semnificative. Prin compararea celor două spectre, putem observa cum adsorbția colorantului la suprafața semiconductoarelor poate influența intensitatea absorbției la anumite lungimi de undă și poate modifica forma generală a spectrului. Această comparație oferă perspective importante asupra modului în care legarea de moleculele de colorant afectează proprietățile optice și comportamentul sistemului, având un impact semnificativ asupra performanței celulelor solare sensibilizate cu colorant [145].

Caracterizarea materialelor obținute în această teză, atât a oxizilor de cupru, cât și a oxizilor de titan, precum și a fotoelectrozilor realizați și a celulelor asamblate, s-a realizat cu ajutorul Spectrofotometrului UV-VIS-NIR Lambda 950 echipat cu o sferă integratoare de 150 mm. Aparatul lucrează în domeniul de lungimi de undă de 250-2500 nm și permite realizarea măsurătorilor atât de reflexie cât și de transmisie difuză.

2.2.4. Spectroscopia FT-IR și Raman

Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) este o tehnică amplu utilizată în caracterizarea materialelor, având capacitatea de a identifica grupările funcționale specifice dintr-o moleculă, de a confirma puritatea compușilor sau de a detecta impurități specifice. Această metodă se bazează pe faptul că moleculele prezintă frecvențe distinctive de vibrații interne, care apar în regiunea infraroșie a spectrului electromagnetic, cuprinsă aproximativ între 4000 cm^{-1} și 200 cm^{-1} . Atunci când o probă este expusă la un fascicul de radiații infraroșii, aceasta va absorbi radiația la frecvențele corespunzătoare vibrațiilor moleculare, în timp ce va permite trecerea celorlalte frecvențe. Frecvențele radiațiilor absorbite sunt măsurate de un spectrometru FT-IR, iar rezultatul grafic al absorbției în funcție de frecvență este denumit spectru infraroșu al materialului. Identificarea unei substanțe devine posibilă deoarece diferite materiale prezintă vibrații moleculare distincte, generând astfel spectre infraroșii unice. Mai mult decât atât, frecvențele de absorbție pot furniza informații cu privire la prezența sau absența anumitor grupări chimice într-o structură chimică. Pe lângă caracterul specific al absorbției, intensitatea absorbției cauzate de o anumită specie este corelată cu concentrația acelei specii [146].

Spectroscopia Raman implică iluminarea unei probe cu lumină monocromatică și utilizarea unui spectrometru pentru a analiza lumina împrăștiată de către aceasta. În timpul interacțiunii cu proba, are loc împrăștierea inelastică a luminii, ceea ce înseamnă că frecvența fotonilor din lumina monocromatică se modifică. Aceasta se datorează interacțiunii fotonilor luminii laser cu moleculele din probă. Fotoni sunt absorbiți de către probă și ulterior reemiși. Frecvența fotonilor reemiși este deplasată în sus sau în jos în comparație cu frecvența monocromatică inițială, fenomen denumit efect Raman. Această schimbare în frecvență furnizează informații despre tranzițiile vibraționale, rotaționale și alte tranziții de frecvență joasă din molecule [147].

Atât spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier, cât și spectroscopia Raman sunt tehnici ce pot fi utilizate în caracterizarea celulelor solare de tip DSSC, în special pentru studierea modului de adsorbție a colorantului la suprafața fotoelectrodului, dar și pentru studierea contraelectrozilor. Aceste tehnici au fost utilizate anterior și pentru monitorizarea evoluției speciilor adsorbite la suprafața semiconductorului în timpul testelor de stabilitate [148-150].

Astfel, spectroscopia FT-IR și spectroscopia Raman furnizează informații complementare în caracterizarea materialelor și a sistemelor moleculare. Spectroscopia FT-IR oferă informații despre absorbția în infraroșu a moleculelor, în timp ce spectroscopia Raman furnizează informații despre dispersia luminii și vibrațiile moleculare. Aceste tehnici sunt utile în caracterizarea proceselor de adsorbție, interacțiunilor moleculare și modificărilor de suprafață, oferind înțelegere asupra comportamentului intern a sistemului studiat.

Pentru caracterizarea materialelor realizate în cadrul prezentei lucrări cu ajutorul spectroscopiei de infraroșu cu transformată Fourier s-a utilizat spectrofotometrul FT-IR Jasco 430 utilizând tehnica pastilării probei folosind bromură de potasiu (KBr), spectrele fiind înregistrate în domeniul de număr de undă de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Caracterizarea Raman al probelor a fost realizată folosind modulul Micro Raman SPM MultiView-1000 aplicând diferite valori ale lungimii de undă.

2.2.5. Tehnici de măsurare a densității de curent-tensiune (J-V) și principalii parametri funcționali al celulelor solare de tip DSSC

Celulele solare sunt evaluate prin eficiența conversiei puterii (PCE sau η), care este calculată din spectrul curent-tensiune al dispozitivului.

Pentru a înregistra curbele curent-tensiune (J-V), se utilizează o sursă de alimentare sau un potențostat care poate aplica un potențial controlat dispozitivului și poate măsura curentul generat. Parametri importanți în evaluarea celulelor solare sunt tensiunea în circuit deschis (V_{OC}), care reprezintă fototensiunea la curent zero, și curentul de scurtcircuit (J_{SC}), care reprezintă fotocurentul la tensiunea zero.

Condiția standard de măsurare a caracteristicilor energetice a celulelor solare de tip DSSC se face la iluminarea specifică de 1000 Wm^{-2} cu o distribuție spectrală AM1.5G, în timp ce celula este menținută la 25°C [151].

Tensiunea în circuit deschis (V_{OC}) a unei celule solare este definită ca tensiunea maximă pe care o poate atinge celula atunci când nu există curent de ieșire în circuitul exterior. Această valoare este obținută prin separarea nivelurilor Fermi ale golurilor și electronilor din celulă. Valorile V_{OC} sunt înregistrate la curentul de ieșire $I = 0 \text{ A}$. În cazul celulelor solare de tip DSSC, valoarea V_{OC} este proporțională cu diferența de potențial dintre nivelul Fermi al fotoelectrodului (semiconductorului) și potențialul electrochimic al cuplului redox (electrolitului). Această diferență de potențial contribuie la stabilirea tensiunii în circuit deschis. Este important de menționat că valoarea V_{OC} este independentă de suprafața celulei și rămâne constantă în condiții identice de iluminare, indiferent de aria celulei [152].

Curentul de scurtcircuit (I_{SC}) al unei celule solare reprezintă curentul maxim care poate fi obținut din celulă în condiții de scurtcircuit, adică atunci când tensiunea V este egală cu zero. I_{SC} este o măsură a cantității maxime de curent pe care celula o poate furniza într-un circuit extern. Spre deosebire de tensiunea în circuit deschis (V_{OC}), curentul de scurtcircuit depinde de suprafața celulei solare. Astfel, o creștere a suprafeței celulei poate duce la o creștere proporțională a curentului de scurtcircuit. Există și alți factori care influențează valoarea I_{SC} , inclusiv cantitatea de colorant adsorbită pe suprafața semiconductorului, proprietățile electrochimice ale semiconductorului în prezența electrolitului, structura moleculară a colorantului și spectrul luminii incidente. În vederea creșterii valorii I_{SC} , unul dintre cei mai importanți factori este capacitatea de absorbție a luminii de către fotoelectrod. Cu cât fotoelectrodul absoarbe mai multă lumină, cu atât mai multe perechi electron-gol vor fi generați, ceea ce va conduce la o creștere a curentului de scurtcircuit [153].

Puterea generată de o celulă solară este rezultatul produsului între curentul și tensiunea furnizată de celulă. La punctul de scurtcircuit, tensiunea este zero, astfel încât puterea generată este nulă. De asemenea, la punctul de circuit deschis, curentul este zero, ceea ce duce și la o putere generată de zero. Energia electrică este generată de către celulă între aceste două puncte de operare. Punctul de putere maximă (PPM) reprezintă punctul de inflexiune al curbei curent-tensiune (I-V) a celulei solare și este punctul în care este obținută puterea electrică maximă. În acest punct, produsul dintre curent și tensiune este maxim. Puterea maximă (P_{max}) este deci rezultatul produsului dintre curentul și tensiunea la punctul de putere maximă (PPM) [153].

$$P_{max} = I_{max} \times V_{max} \quad (2.5)$$

Factorul de umplere (FF) este o măsură a eficienței unui dispozitiv de conversie a energiei solare, cum ar fi o celulă solară. Acesta este definit ca fiind

raportul dintre puterea maximă de ieșire (P_{max}) și produsul dintre curentul de scurtcircuit (I_{sc}) și tensiunea la circuit deschis (V_{oc}). Factorul de umplere ia valori între 0 și 1, unde 0 reprezintă un factor de umplere scăzut, iar 1 reprezintă un factor de umplere maxim. Din perspectiva grafică, puterea maximă de ieșire este reprezentată de o arie pe curba caracteristică curent-tensiune (I-V) a celulei solare. Această arie este mai mică decât aria corespunzătoare puterii maxime teoretice, care ar fi obținută în cazul în care întreaga curbă I-V ar fi complet umplută. Cu alte cuvinte, puterea maximă de ieșire debitată de celulă ocupă o fracțiune mai mică din arie în comparație cu puterea maximă teoretică. Factorul de umplere este astfel o măsură pentru cât de bine este "umplută" această arie. Cu cât aria corespunzătoare puterii maxime debitate umple mai bine aria corespunzătoare puterii maxime teoretice, cu atât FF este mai mare. Un FF mai mare indică o utilizare mai eficientă a celulei solare și, implicit, un randament mai bun al dispozitivului.

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.6)$$

Eficiența globală de conversie a energiei a unei celule de tip DSSC este determinată de curentul de scurtcircuit, tensiunea de circuit deschis, factorul de umplere al celulei și puterea luminii incidente (P_{in}) ce acționează pe suprafața celulei solare. Astfel, eficiența conversiei poate fi calculată utilizând ecuația 2.7.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100\% = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \times 100\% \quad (2.7)$$

Randamentul celulelor scade puternic odată cu creșterea temperaturii, aceasta datorându-se în principal scăderii tensiunii de mers în gol și în mică măsură scăderii valorii benzii interzise a semiconductorului absorbant.

Reprezentarea grafică a caracteristicilor de performanță specifice celulelor solare sensibilizate cu colorant este prezentată în figura 2.4.

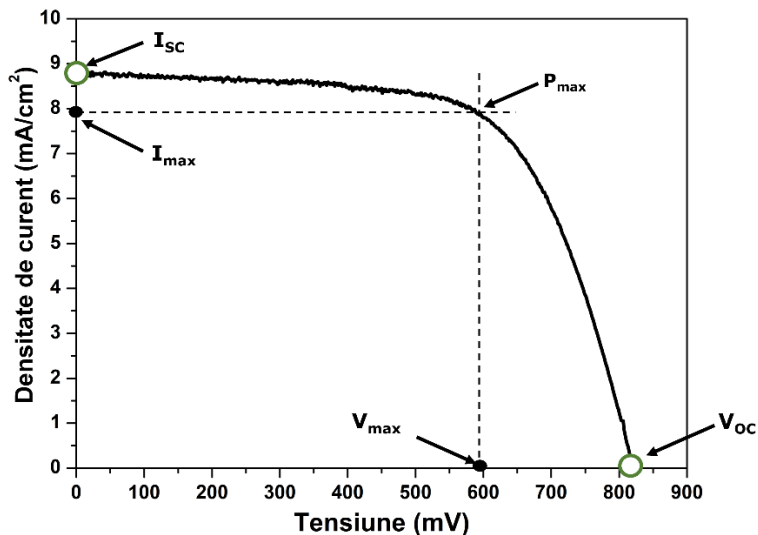


Figura 2.4. Curba J-V caracteristică celulelor solare sensibilizate cu colorant.

Deoarece tensiunea unei celule solare de tip DSSC este mică (cel mai adesea sub 1 V), mai multe asemenea celule se leagă în serie, pentru mărirea tensiunii la borne, și în paralel pentru mărirea curentului debitat. Dacă se dorește conectarea în serie a două celule solare având curenți de scurt-circuit diferiți precum și tensiuni de mers în gol diferite, valoarea curentului ansamblului va fi dată de valoarea curentului celulei cu cel mai mic I_{SC} , în timp ce tensiunea ansamblului va fi suma tensiunilor de mers în gol a celor două celule. Dispozitivele colectoare astfel formate sunt numite panouri solare [154].

Măsurătorile curent - tensiune (I-V) oferă doar informații limitate cu privire la transportul electronilor și a vitezelor de recombinare în celulele solare sensibilizate cu colorant. Astfel, pentru o mai bună înțelegere a cineticii transferurilor de sarcină în DSSC, se utilizează spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS).

Caracterizarea parametrilor fotovoltaici a celulelor obținute în cadrul prezentei teze a fost realizată utilizând o sursă de alimentare Keithley 2450 de la SMU Instruments împreună cu un simulator solar de la LOT Quantum Design prevăzut cu lampă de Xe de 300 W, și aplicând asupra celulelor o intensitate a radiației luminoase de AM 1,5G ($1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$).

2.2.6. Spectroscopia de impedanță electrochimică și analiza Mott-Schottky

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) este una dintre cele mai utilizate tehnici de caracterizare pentru celulele solare sensibilizate cu colorant. Această metodă implică aplicarea unei mici modulații sinusoidale de tensiune (dV), de obicei în jur de 10 mV, peste potențialul aplicat dispozitivului de tip DSSC folosind un potențostat. Modulația curentului rezultat (di) este monitorizată în termeni de amplitudine și defazaj. Impedanța complexă este definită ca fiind $z = dV/di$ sau $z = z' + iz''$, unde z' și z'' reprezintă părțile reale și imaginare ale impedanței. Partea reală reflectă rezistența, în timp ce partea imaginară este influențată în principal de capacitate (z'' negativă) și inductanță (z'' pozitivă).

În caracterizarea celulelor solare de tip DSSC prin spectroscopia de impedanță electrochimică, se utilizează o gamă largă de frecvențe, de obicei cuprinsă între 10^5 și 10^{-2} Hz, pentru a obține un spectru complet al impedanței. Aceste măsurători pot fi efectuate atât în condiții de întuneric, cât și în condiții de iluminare.

Într-un spectru Nyquist, când se măsoară impedanța unei celule de tip DSSC, partea reală a impedanței este reprezentată pe axa X, în timp ce partea imaginară este reprezentată pe axa Y. Acest tip de reprezentare grafică oferă informații despre comportamentul sistemului electrochimic al celulei solare și poate evidenția diferite componente sau procese care influențează performanța dispozitivului [155].

O celulă solară de tip DSSC poate fi văzută din punct de vedere electric ca fiind o combinație de rezistori și capacitori. De aceea, se utilizează un circuit echivalent, corespunzător fiecărei celule în parte, pentru a analiza spectrul de impedanță și a extrage informațiile necesare din timpul proceselor de transfer de sarcină, precum rezistența serie datorată rezistenței substratului de oxid transparent conductor și a rezistenței de contact, rezistența de recombinare la interfața semiconductor/ colorant/electrolit, difuzia cuplului redox în electrolit, rezistența de transfer de sarcină a contraelectrodului și capacitanța filmului semiconductor [153].

În cadrul unui spectru electrochimic de impedanță de tip Nyquist, pot fi observate 3 semicercuri, corespunzătoare a trei procese din DSSC cu constante de timp semnificativ diferite. Primul semicerc, la frecvențe mai mari (peste 1kHz), este

rezultatul rezistenței de transfer de sarcină la contraelectrod (R_{CE}) și capacității de la interfața contraelectrod/electrolit (C_{CE}), dând o constantă de timp $t_{CE} = R_{CE} \times C_{CE}$. La frecvențe intermediare (între 1kHz și 1Hz), al doilea semicerc este format de rezistența de recombinare la interfața semiconductor/colorant/electrolit, R_{rec} , și de capacitatea semiconductorului, C_{SC} . Durata de viață a electronului în semiconductor, t_e , este dată de produsul dintre R_{rec} și C_{SC} . La cele mai joase frecvențe (sub 1 Hz), impedanța datorată difuziei mediatorului redox în electrolit, Z_d , formează al treilea semicerc [156].

Metoda Mott-Schottky este utilizată pentru determinarea capacității electrodului semiconductor funcție de tensiunea aplicată. Această tehnică implică aplicarea unor potențiale variate la interfața semiconductor-electrolit pentru a evalua capacitățile sarcinilor într-un semiconductor, iar rezultatele sunt reprezentate grafic prin dependența inversului capacității de domeniul de potențial aplicat.

Potențialul semiconductorului, tipul de conducere și concentrația purtătorilor de sarcină pot fi determinate utilizând ecuația Mott-Schottky [157]:

$$\frac{1}{C^2} = \pm \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_{C(V)}} \left(V - V_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2.8)$$

Unde:

C - capacitatea electrodului, F

ϵ_0 - permitivitatea vidului, $8,854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$

ϵ - constanta dielectrică a semiconductorului, $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$

e - sarcina electronului, $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

A - aria suprafeței de contact dintre electrolit și semiconductor, m^2 sau cm^2

V - potențialul aplicat la electrod, V

k_B - constanta Boltzmann, $1,380 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

T - temperatura absolută, K

$N_{C(V)}$ - densitatea nivelelor în banda de conducție sau de valență a semiconductorului, cm^{-3}

V_{FB} - potențialul de bandă continuă al semiconductorului, V.

Din panta dreptei, se poate determina tipul semiconductorului, o pantă negativă (descendentă) presupune o conducție de tip-p a semiconductorului, în timp ce o pantă pozitivă (ascendentă) arată o conducție de tip-n a materialului de electrod.

Determinarea potențialului specific semiconductorului se realizează prin extrapolarea părții liniare a dreptei la $1/C^2 = 0$. Astfel, punctul în care tangenta la dreaptă întâlnește axa X a graficului reprezintă valoarea potențialului de bandă continuă (flat-band) al materialului semiconductor.

Pentru a calcula densitatea purtătorilor de sarcină majoritari, respectiv a acceptorilor sau donatorilor, funcție de tipul de conducție a materialului analizat se ține de asemenea seama de panta dreptei, utilizează ecuația 2.9 [158]:

$$N_{A(D)} = \pm \frac{2}{e \epsilon \epsilon_0} \left[\frac{d(C^{-2})}{dV} \right]^{-1} \quad (2.9)$$

unde:

$N_{A(D)}$ - numărul purtătorilor majoritari de sarcină, numărul de acceptori sau donori, cm^{-3}

Trebuie menționat faptul că, analiza Mott-Schottky nu este valabilă pentru electrozii semiconductori mezoporoși, deoarece această analiză se bazează pe îndoirea benzii în semiconductor, care de obicei nu este prezentă în electrozii mezoporoși. Cu toate acestea, în cazul particulelor mai mari, nanostructurilor ramificate și a substraturilor de tip TCO, există regiuni de încărcare spațială, numite și regiuni de epuizare, care pot fi analizate, utilizând metoda Mott-Schottky. În plus, în celulele solare sensibilizate cu colorant, fototensiunea maximă poate fi influențată de îndoirea benzii și de acumularea de sarcini electrice la interfața substratului conductor/semiconductor, ceea ce poate fi caracterizat prin analiza Mott-Schottky [155].

Pentru caracterizarea fotoelectrozilor și a celulelor solare sensibilizate cu colorant din această teză, atât prin măsurători de impedanță electrochimică cât și prin analiza Mott-Schottky, s-a utilizat potențiosstatul/galvanostatul Autolab, model PGZ402 de la Metrohm, folosind soft-urile de colectare și interpretare a datelor Nova 2.1, respectiv FRA.

Măsurătorile EIS au fost realizate pentru caracterizarea celulelor de tip DSSC fie în condiții de iluminare fie în condiții de întuneric, aplicând un domeniu de frecvențe de la 10^{-2} la 10^5 Hz și o amplitudine a semnalului de modulație de 10 mV. De asemenea, potențialul aplicat pentru înregistrarea datelor a fost specific fiecărei celule în parte, fiind egal cu V_{OC} -ul debitat de către celula respectivă.

Măsurătorile de tip Mott-Schottky au fost realizate utilizând o celulă electrochimică cu trei electrozi, utilizând ca și contraelectrod un fir de platină, iar ca și electrod de lucru fotoelectrodul realizat prin depunerea unui strat de material semiconductor pe substratul transparent conductor, având dimensiunea de $0,28 \text{ cm}^2$. Electrocul de referință utilizat a fost electrocul apos de Ag/AgCl cu soluție saturată de KCl în apă. Capacitanța la interfață a fost determinată aplicând un domeniu de potențial specific fiecărei probe, ținând cont și de tipul de conductivitate al probei, o frecvență de 1000 Hz și o amplitudine a semnalului de modulație de 20 mV.

PARTEA A II-A. CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL 3. CONTRIBUȚII LA ÎMBUNĂȚĂȚIREA CELULELOR SOLARE SENSIBILIZATE CU COLORANT DE TIP-P

3.1. Celule solare sensibilizate cu colorant de tip-p bazate exclusiv pe oxidul de cupru (I)

Producția la scară largă a celulelor solare sensibilizate cu colorant poate fi realistă utilizând materiale practice din punct de vedere al costurilor și al unor procese de sinteză simple și la temperatură scăzută pentru realizarea electrozilor. Astfel, dezvoltarea de noi materiale semiconductoare de tip-p, obținute la un preț redus, cu noi morfologii și proprietăți benefice performanțelor fotovoltaice ale celulelor, a devenit o prioritate importantă în vederea implementării celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-p.

Unul dintre cele mai importante roluri în procesul de funcționare al celulelor solare de tip DSSC (*dye-sensitized solar cell*) este jucat de către contraelectrod, acesta fiind direct implicat în colectarea electronilor din circuitul extern, fiind de asemenea catalizator în reacția de reducere a ionului I_3^- din electrolit. În ceea ce privește contraelectrodul pe bază de platină, acesta are câteva dezavantaje precum costul ridicat și coroziunea ușoară în soluțiile de electrolit bazate pe cuplul redox I^-/I_3^- , ceea ce, a dus la creșterea interesului studierii de noi materiale potrivite în realizarea contraelectrozilor [159, 160]. Astfel, materialele pe bază de carbon ar putea reprezenta o alternativă pentru obținerea de contraelectrozi cu un cost de realizare redus, având însă dezavantajul necesității utilizării unor cantități însemnate de material în vederea atingerii activității catalitice vizate. De asemenea, slaba legătură dintre pelicula de carbon și substrat limitează posibila utilizare pe termen lung a acestora [161].

Oxidul de cupru (I) este considerat ca fiind un material promițător pentru utilizarea acestuia în aplicații tehnologice de conversie a energiei solare, de la celule fotovoltaice, până la descompunerea fotocatalitică a apei [162, 163]. Acest fapt se datorează (i) costului redus asociat procesului de obținere a acestuia utilizând materiale precursor prezente în natură, (ii) non-toxicității acestuia, dar și (iii) capacității de absorbție crescute în domeniul vizibil.

Până în prezent, Du S. și colaboratorii au demonstrat performanțele celulelor DSSC având la bază fotoelectrozi pe bază de Cu_2O , în cazul în care se utilizează platina ca și material al contraelectrodului, iar colorantul C343 ca material fotosensibilizant [78]. De asemenea, Tsai C.H. și colaboratorii au investigat performanțele fotovoltaice ale Cu_2O deșus pe substratul metalic de Cu, prin oxidarea chimică a plăcuței de cupru, caz în care se utilizează ca și contraelectrod în construcția celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-n [164].

Astfel, în acest capitol s-a obținut un material care poate fi utilizat atât în construcția contraelectrodului cât și a fotocatodului, prin sinteză hidrotermală, la

temperatură scăzută, utilizând ca precursori materiale relativ ieftine. S-au studiat de asemenea și performanțele fotovoltaice ale celulei solare sensibilizată cu colorantul P1, utilizând exclusiv Cu_2O în construcția contraelectrodului și a fotocatodului, fiind apoi testată, utilizând un electrolit pe bază de I^-/I_3^- .

3.1.1. Condiții experimentale

a. Sinteza oxidului de cupru (I) utilizat la fabricarea fotocatodului și a contraelectrodului

În cadrul acestui studiu, în vederea **obținerii oxidului de cupru (I) - Cu_2O în fază pură**, au fost utilizați ca și precursori ai cuprului acetatul de cupru (II) monohidrat $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ și o plăcuță de cupru cu dimensiunea de $20\times 20\times 0.25$ mm³. Polivinilpirolidona (PVP) a fost utilizată ca și aditiv în vederea obținerii unei structuri poroase a materialului, dar și cu scopul unei mai bune capacități de adsorbție a colorantului. Metoda de obținere aplicată a fost metoda hidrotermală, fiind aleasă datorită unui control bun al morfologiei produșilor obținuți. Volumul autoclavei de teflon în care au fost realizate experimentele a fost de 60 mL, iar gradul de umplere utilizat, în vederea respectării diagramei temperatură - presiune, a fost de 50%.

Proiectarea și realizarea experimentului a fost realizată pe baza următorului protocol de lucru, condițiile experimentale fiind prezentate în tabelul 3.1.:

- *Pregătirea plăcuței de cupru* –plăcuța de cupru (*grosime 0.1 mm*), a fost tăiată la dimensiunea stabilită de $20\times 20\times 0.25$ mm³, s-a sablat mecanic plăcuța cu hârtie abrazivă cu granulația de P2000 pentru obținerea unei suprafețe lucioase, urmând apoi un proces de sablare chimică realizat prin imersarea plăcuței într-o soluție de acid clorhidric de concentrație 0.1 M timp de 10 minute, în vederea îndepărtării stratului nativ de oxid și a altor impurități de suprafață, și apoi spălarea acesteia printr-un proces de ultrasonare, timp de 30 min în etanol și apă bidistilată;
- *Pregătirea soluției mineralizatoare* – s-a cântărit cu balanța analitică masa necesară de precursori, 2,4 g acetat de cupru (II) monohidrat și 1,2 g polivinilpirolidonă (PVP), fiind introduși sub agitare magnetică, într-un pahar Berzelius cu volumul de 50 mL, împreună cu 30 mL H_2O bidistilată în vederea omogenizării masei de reacție;
- *Introducerea soluției în autoclavă* – după dizolvarea precursorilor, masa de reacție s-a transferat într-o autoclavă de teflon în vederea realizării tratamentului hidrotermal;
- *Introducerea plăcuței de cupru în soluția mineralizatoare* – cu ajutorul unei pensete, se introduce plăcuța de cupru, spălată, în prealabil, în autoclavă împreună cu soluția de precursori;
- *Stabilirea condițiilor de autoclavare* –autoclava închisă ermetic a fost introdusă în etuvă; în urma mai multor experimente am stabilit condițiile optime de autoclavare în vederea obținerii materialului cu caracteristicile structurale și morfologice dorite, autoclava fiind menținută la o temperatură de 180 °C, timp de 24 h;
- *Filtrare, spălare, uscare* – în urma finalizării procesului de autoclavare și răcirea la temperatura ambiantă, s-a filtrat și spălat cu apă bidistilată atât pulberea obținută, cât și plăcuța de cupru acoperită cu oxid de cupru rezultată în urma procesului de sinteză, după care au fost introduse în etuvă pentru uscare la o temperatură de 60 °C, timp de 2 ore.

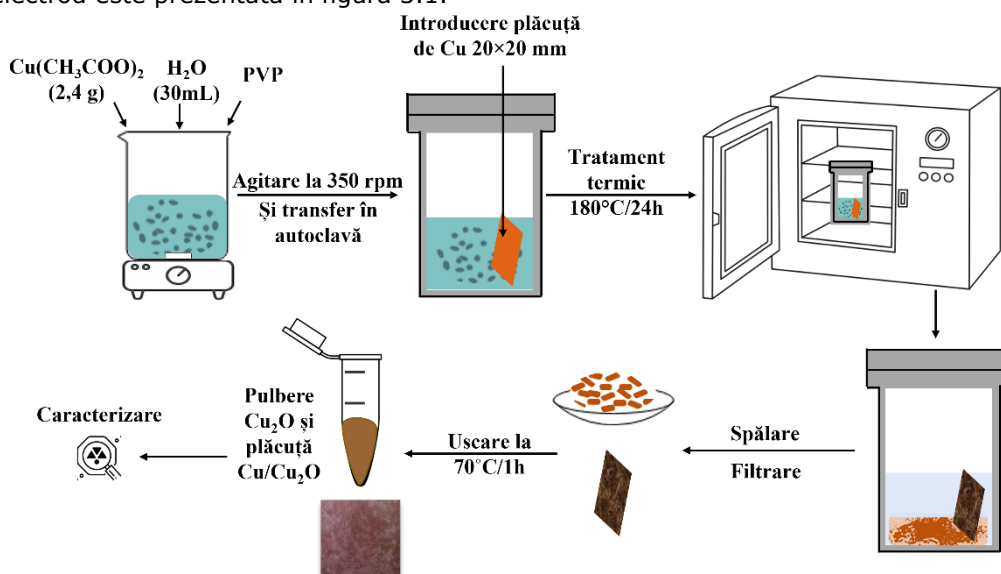
- *Caracterizarea compusului obținut* – prin analiza morfo-structurală a compusului obținut s-a dorit confirmarea utilizării materialelor precursore, dar și confirmarea parametrilor de proces optimi în vederea obținerii Cu_2O pur cu caracteristicile dorite.

Tablelul 3.1. Condiții experimentale de sinteză a materialului

Material obținut	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (g)	H_2O (mL)	Polivinilpirolidonă (g)	Timp (h)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
Cu_2O și $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}$	2,4	30	1,2	24	180

Toate materialele utilizate în vederea obținerii compusului Cu_2O sunt de înaltă puritate. Astfel, precursorii de cupru – acetatul de cupru (II) monohidrat a fost achiziționat de la firma Merck, având un grad de puritate de 99.98%, iar plăcuța de cupru provine de la firma Merck cu o grosime de 0.1 mm și puritatea de 99.7%. Acidul clorhidric folosit la spălare este achiziționat de asemenea de la Merck și are o concentrație de 37%. Polivinilpirolidona a fost achiziționată de la firma Sigma-Aldrich.

Reprezentarea schematică a procesului de sinteză a materialului pentru electrod este prezentată în figura 3.1.

**Figura 3.1.** Reprezentarea schematică a procesului de obținere a materialului

b. Realizarea componentelor și asamblarea celulelor solare sensibilizate cu colorant

Reprezentarea schematică a procesului de realizare a pastei pentru electrod, a depunerii acesteia, precum și a realizării celorlalte componente necesare asamblării celulei de tip DSSC este prezentată în figura 3.2, având la bază următorul protocol de lucru:

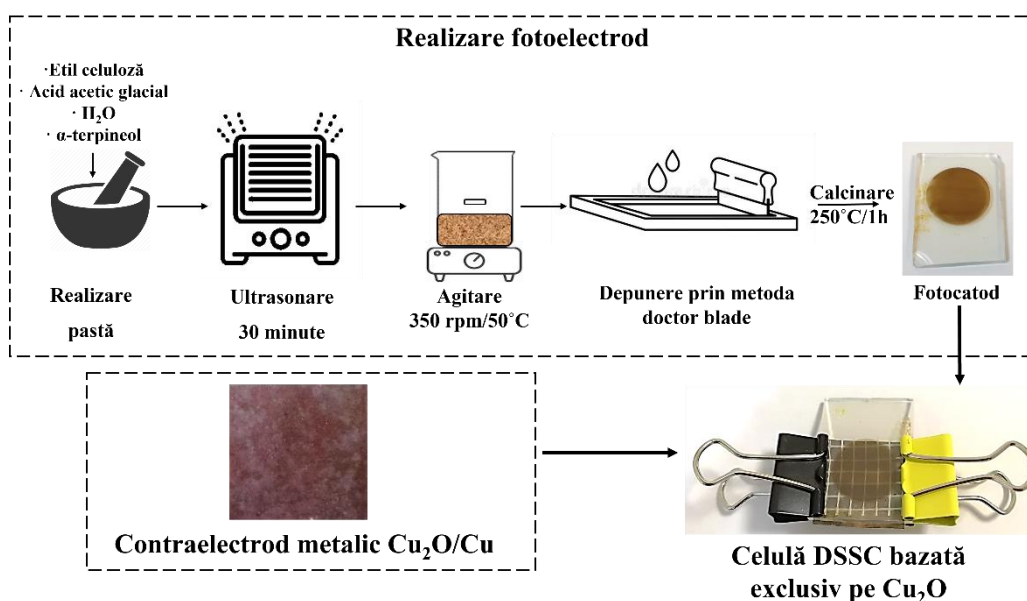
- *Realizarea pastei din materialul obținut în urma sintezei hidrotermale* – într-un mojar de agat s-a amestecat pulberea obținută împreună cu o soluție care conține etilceluloză (EC – Sigma Aldrich), α -terpineol (90%, Sigma Aldrich) și

acid acetic glacial (Merck) în proporțiile prezentate în tabelul 3.2 Soluția obținută a fost ultrasonată, în baia de ultrasunete, timp de 30 de minute și apoi adusă la consistența dorită prin evaporarea solventului, prin agitare pe un agitator magnetic (350 rpm și 50 °C);

- *Pregătirea oxidului transparent conductor/sticlei FTO* – înainte de depunerea pastelor substratul FTO (Sigma Aldrich, rezistivitate 13 Ω/cm^2) a fost spălat cu o soluție de detergent, urmând apoi un proces de spălare în baia de ultrasunete în alcool etilic și acetonă, timp de 30 de minute pentru fiecare substanță; după ultrasunete, sticlele FTO au fost spălate cu apă bidistilată, uscate în etuvă la o temperatură de 60 °C, iar apoi, pentru o îndepărtare completă a impurităților, filmele au fost supuse unui tratament cu ozon-UV timp de 30 de minute.
- *Realizarea fotoelectrodului* – pasta obținută a fost depusă pe substratul FTO prin metoda doctor-blade, procedură ce constă în realizarea unui orificiu într-o bandă adezivă (tip Scotch) cu diametrul și aria suprafeței dorite, ce este apoi fixată pe substratul FTO, iar pasta de Cu_2O este aplicată cu ajutorul unei baghete de sticlă care este trecută deasupra orificiului. După aceasta, banda adezivă este îndepărtată cu grijă, iar electrodul rezultat este apoi supus unui tratament termic la o temperatură de 250 °C, timp de 1 oră, în vederea îndepărtării constituenților organici și pentru o mai bună ancorare a filmului de substratul FTO; filmul a fost introdus, timp de 24 de ore, într-o soluție de 0.4 mM colorant cu denumirea P1 (4-(Bis-[4-[5-(2,2-dicyano-vinyl)-thiophene-2-yl]-phenyl]-amino)-benzoic acid, Sigma Aldrich, puritate >95%) dizolvat în acetonitril (Sigma Aldrich), după o scurtă încălzire la 100 °C pentru o mai bună adsorbție a colorantului;
- *Realizarea contraelectrozilor* – în vederea realizării contraelectrodului pe bază de platină s-a tratat termic (400 °C, 30 de minute), o soluție de acid hexacloroplatinic (H_2PtCl_6 – Sigma Aldrich) 5 mM dizolvat în izopropanol (Sigma Aldrich), care apoi a fost depusă prin metoda spin-coating (1000 rpm, timp de 30 secunde) pe substratul de FTO; ca și contraelectrod pe bază de Cu_2O a fost utilizată chiar plăcuța de cupru acoperită cu oxidul semiconductor rezultată în urma procesului de sinteză hidrotermală;
- *Realizarea electrolitului* – pentru obținerea electrolitului având la baza cuplul redox I^-/I_3^- , am utilizat 1-butil-3-metilimidazolium iodură (BMII, 99%, Sigma Aldrich) 1 M, iod (I_2 , >99 %, Sigma Aldrich) 0,1 M și 4-tert-butilpiridină (TBP, 98%, Sigma Aldrich) 0,2 M dizolvate în acetonitril.
- *Asamblarea componentelor* – pentru asamblarea celulei de tip DSSC clasice, cu contraelectrod de platină, am utilizat un separator de 60 μm (Meltronix 1170-60) pentru a fixa împreună fotocatodul și contraelectrodul, prin presarea la cald (120 °C) a ansamblului. Pentru a putea introduce electrolitul am realizat un orificiu pe partea contraelectrodului, urmând ca acesta să fie apoi închis. S-au realizat contacte de indiu pentru a reduce rezistența de contact. Celula DSSC realizată prin utilizarea contraelectrodului de Cu_2O , iar pentru asamblare s-a utilizat un separator tip grilă, din material textil și fixat prin utilizarea unor cleme (Figura 3.2.).

Tabelul 3.2. Proportii realizare pastă

Pulbere Cu_2O (g)	Etilceluloză (g)	Acid acetic glacial (mL)	α -Terpineol (mL)
0,1	0,15	0,1	1,0

**Figura 3.2.** Reprezentarea schematică a procesului de realizare a pastei pentru electrod și asamblarea celulei de tip DSSC

3.1.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor și celulelor de tip DSSC realizate

a. Difracție de raze X, DRX

Prin intermediul difracției de raze X au fost studiați parametri dimensionali ai cristalelor, planele cristalografice, precum și spațierea între acestea, atât a pulberii obținute în urma procesului de sinteză hidrotermală, cât și a plăcuței de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ rezultată din același proces.

În figura 3.3 este prezentat spectrul de difracție de raze X al compusului sintetizat, Cu_2O , fiind evidențiate și planele cristalografice (h k l). Astfel, pulberea de Cu_2O obținută prin sinteza hidrotermală prezintă aceleași peak-uri specifice structurii cubice ale oxidului de cupru (I), având grupul spațial Pn-3m, și fiind indexat conform fișei cu numărul 01-078-2076 [165]. Materialul astfel obținut nu conține impurități sau faze de cristalizare secundare, precum oxidul de cupru (II) - CuO sau cuprul metalic (Cu), demonstrând astfel obținerea cu succes a fazei pure de Cu_2O . Pulberea obținută prezintă culoare roșie-arămie caracteristică oxizilor de cupru (I).

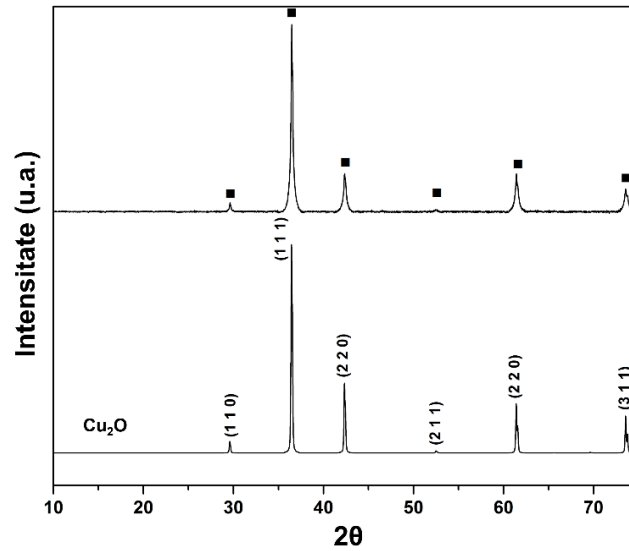


Figura 3.3. Spectrul de difracție de raze X al pulberii de Cu_2O obținută în urma procesului de sinteză hidrotermală [166]

În figura 3.4 este prezentat spectrul de difracție de raze X al compusului Cu_2O depus pe plăcuța de cupru, fiind evidențiate și planele cristalografice (h k l).

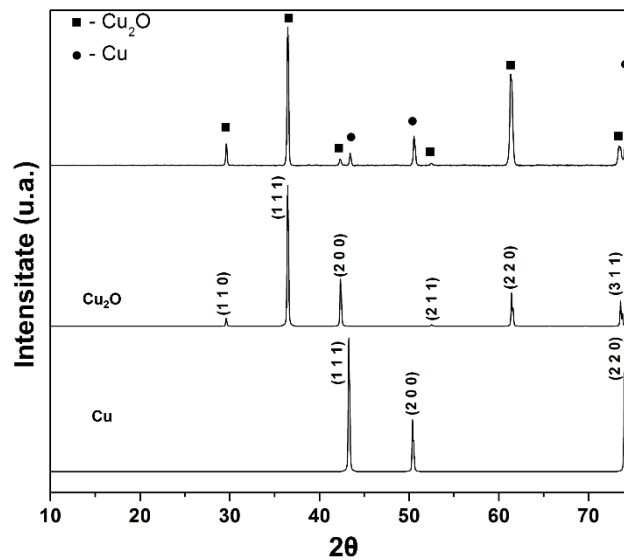


Figura 3.4. Spectrul de difracție de raze X al plăcuței de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ obținută în urma procesului de sinteză hidrotermală [166]

Astfel, plăcuța care va fi utilizată ca și contraelectrod în componența celulei formată din Cu_2O depus pe substrat de Cu , obținută prin metoda hidrotermală prezintă aceleași peak-uri specifice structurii cubice ale oxidului de cupru (I), având grupul spațial Pn-3m , și fiind indexat conform aceleiași fișe, precum și 3 peak-uri specifice cuprului metalic, indexat conform fișei cu numărul 01-085-1326 [167], fiind datorate substratului metalic pe care a avut loc creșterea oxidului de cupru (I). Plăcuța astfel obținută nu conține impurități sau faze de cristalizare secundare, precum oxidul de cupru (II) – CuO , demonstrând astfel obținerea cu succes a fazei pure de Cu_2O .

Pentru calculul dimensiunii cristalitelor compuşilor obținuți s-a utilizat ecuația Scherrer [168], fiind luată în considerare lățimea peak-urilor de difracție la jumătatea înălțimii acestora (FWHM).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

unde: D_{hkl} – dimensiunea medie a cristalitelor

K – factor de corecție pentru forma particulei ($K \sim 1$)

β – lățimea la jumătatea înălțimii peak-ului (FWHM)

λ – lungimea de undă a radiației X incidente, nm

θ – unghiul de difracție Bragg și în același timp unghiul central al peak-ului

Valoarea medie a dimensiunii cristalitelor determinată prin difracția de raze X cu ajutorul formulei lui Scherrer este de 109,4 nm, pentru pulberea obținută, respectiv de 49,3 nm pentru particulele de Cu_2O depuse pe plăcuța de cupru.

b. Microscopie electronică de baleiaj, SEM

Pentru a studia morfologia compuşilor Cu_2O , respectiv $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ cristalini obținuți în urma reacției hidrotermale la 180°C , timp de 24 de ore s-a utilizat microscopul optic de baleiaj (SEM). Aceasta metodă de analiză a fost utilizată pentru punerea în evidență a dimensiunii și formei particulelor, precum și în vederea studierii formării structurii poroase.

În figura 3.5 este prezentată imaginea SEM a pulberii de Cu_2O obținută în urma reacției hidrotermale, prin utilizarea PVP ca și agent surfactant, putând fi observată structura poroasă a compusului obținut, având două tipuri de morfologii prezente, octaedre poroase (figura 3.5.b) și o morfologie de tip "stabilopozii" (figura 3.5.a), cu diametrul porilor de aproximativ $3\mu\text{m}$.

Imaginea SEM a plăcuței de cupru acoperită cu un strat de Cu_2O obținută în urma reacției hidrotermale, prin utilizarea PVP ca și agent surfactant este prezentată în figura 3.6.. Astfel, pot fi observați la suprafața plăcuței octaedre poroase ca și în cazul pulberii obținute, aceștia având însă o morfologie stratificată, fiind formați din straturi suprapuse de oxid.

Pentru a determina rolul polivinilpirrolidonei în formarea structurilor poroase în cadrul procesului de sinteză hidrotermală, a fost realizat același experiment, aplicând condiții experimentale identice, eliminând însă PVP-ul. Astfel, în figura 3.7. se regăsește imaginea SEM a plăcuței de cupru rezultată în urma sintezei hidrotermale acoperită cu un strat uniform de Cu_2O sub formă de octaedre, fără a prezenta însă și structura poroasă detectată în cazul utilizării PVP-ului, demonstrând astfel rolul acestuia în formarea porilor [169].

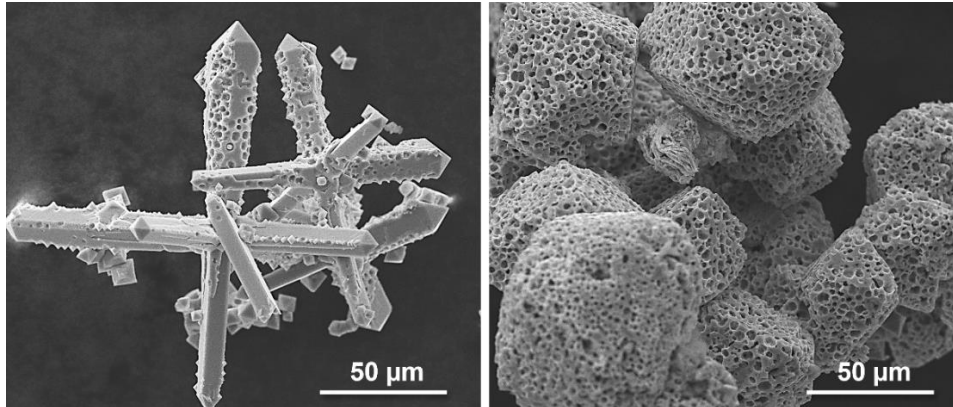


Figura 3.5. Imaginile SEM a pulberii de Cu₂O obținute în urma sintezei hidrotermale având morfologie mixtă cu structură poroasă de tip "stabilopozii" și octaedre

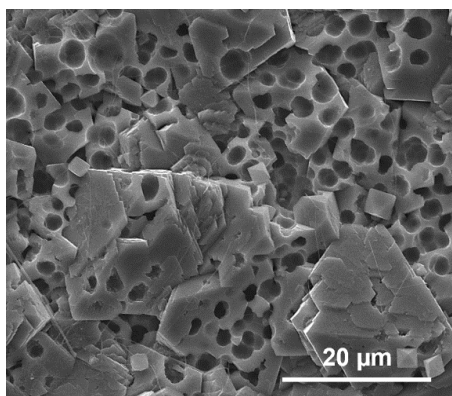


Figura. 3.6. Imaginea SEM a plăcuței de Cu/Cu₂O obținute în urma sintezei hidrotermale cu PVP (180 °C, 24h)

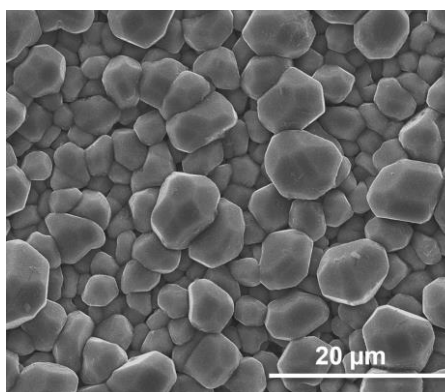


Figura 3.7. Imaginea SEM a plăcuței de Cu/Cu₂O obținute în urma sintezei hidrotermale la 180 °C, 24h, fără PVP

Pentru a înțelege mai bine procesele care duc la formarea structurilor poroase regăsite în componența compușilor studiați au fost realizate diferite experimente, variind diverși factori precum cantitatea de acetat de cupru utilizată și timpul de sinteză.

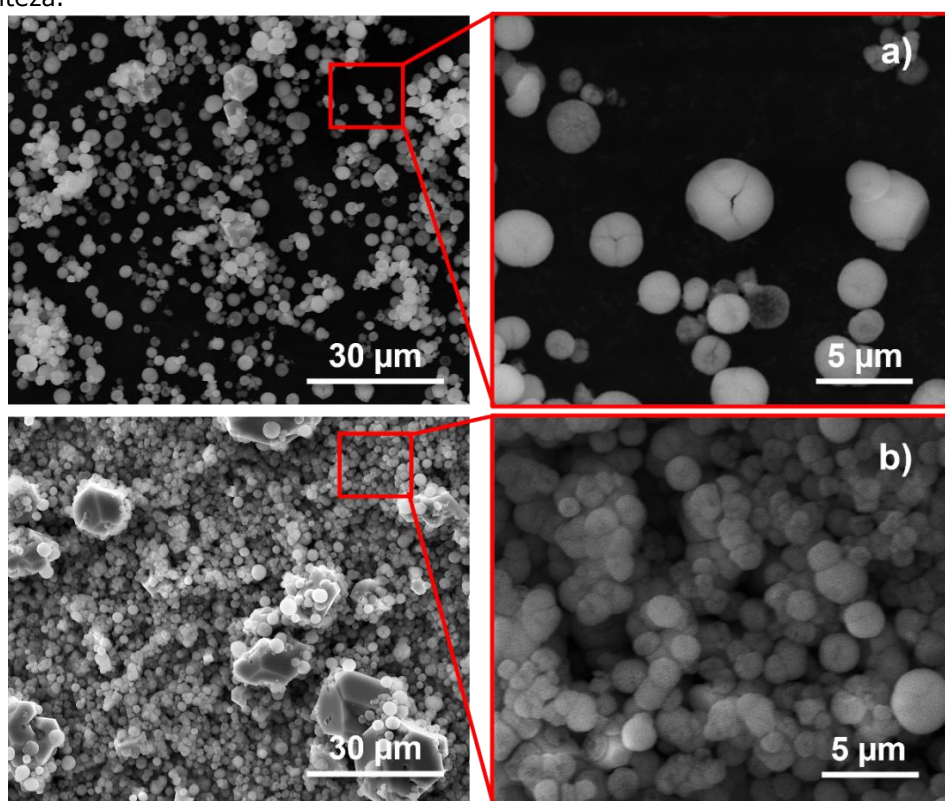


Figura 3.8. Imaginile SEM pentru pulberea de Cu_2O (a) și pentru plăcuța de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ obținute în urma sintezei hidrotermale (b) (180°C , 3h, cu PVP și cantitate de 4 ori mai mică de acetat de cupru)

Astfel, prin utilizarea unei cantități de 4 ori mai mici de acetat de cupru în sinteză și prin reducerea timpului de reacție la 3 h, suprafața plăcuței devine acoperită cu un strat uniform de microsferă, compuse la rândul lor din mai multe nanoparticule (figura 3.8 b). Aceleași microsferă sunt regăsite și în pulberea rezultată în urma sintezei (figura 3.8 a).

Prin creșterea timpului de reacție, păstrând însă aceeași cantitate scăzută de acetat de cupru, se observă cristalizarea Cu_2O sub formă octaedrică, microsferă fiind prezente încă la suprafața acestora (figura 3.9 a). După un timp de 24 de ore de reacție hidrotermală are loc dizolvarea graduală a microsferelor, ducând astfel la formarea structurii poroase în cadrul octaedrilor printr-un proces de recristalizare a microsferelor, proces numit și maturare Ostwald [170, 171].

În figura 3.9 b este prezentată astfel imaginea SEM a pulberii rezultate în urma procesului de sinteză hidrotermală realizat la temperatura de 180°C , timp 24 de ore și utilizând în sistem de 4 ori mai puțină cantitate de acetat de cupru. Se poate

observa prezența a două structuri morfologice, și anume cea a octaedrelor regulate poroase și a octaedrelor distorsionate poroase formați din structuri suprapuse.

Pe plăcuța de cupru introdusă în procesul de sinteză hidrotermală (figura 3.10), se observă creșterea de Cu_2O sub forma unor structuri poroase, precum și a unor plachete lamelare de dimensiuni microscopice, strâns grupate și regular dispuse de-a lungul unor direcții anizotropice.

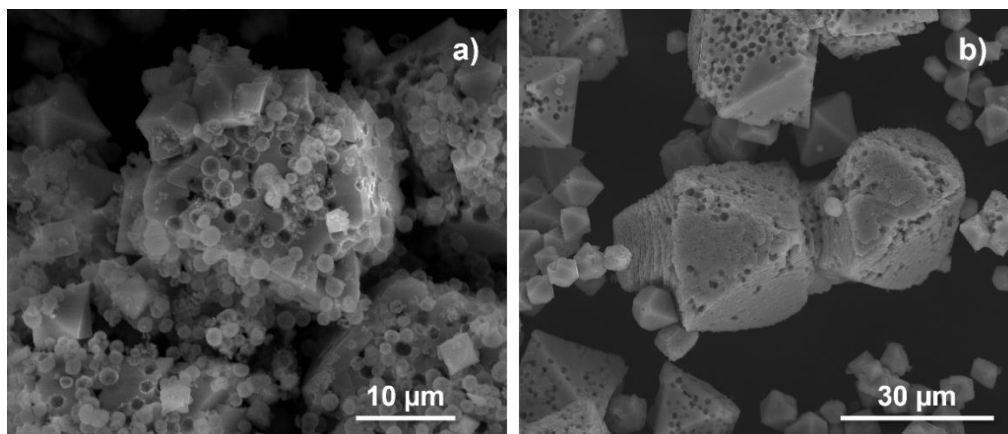


Figura 3.9. Imaginile SEM a pulberilor de Cu_2O obținute în urma sintezei hidrotermale (180°C , cu PVP și cantitate de 4 ori mai mică de acetat de cupru) la timp intermediar -6 h (a) și după 24 h (b)

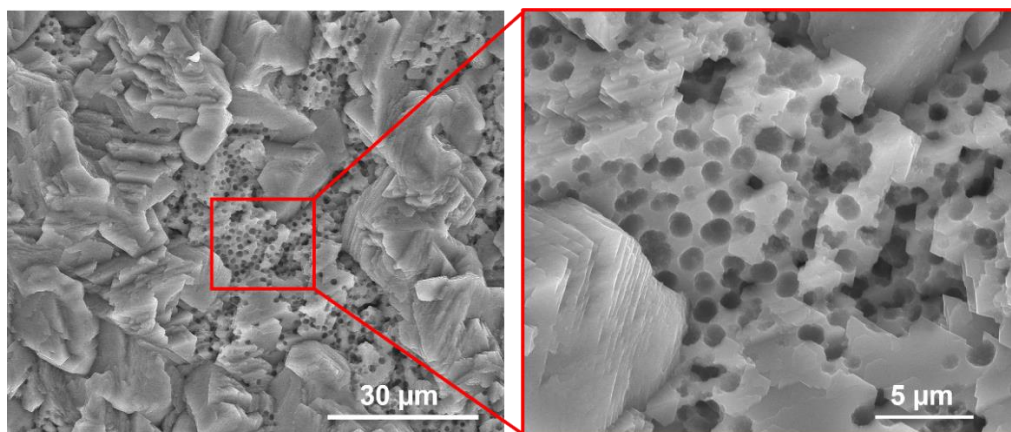


Figura 3.10. Imaginea SEM a plăcuței de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ obținută în urma sintezei hidrotermale (180°C , 24h, cu PVP și cantitate de 4 ori mai mică de acetat de cupru)

Creșterea cantității de acetat de cupru (II) în sinteza hidrotermală a dus la creșterea continuă a octaedrelor micrometrice distorsionate cu morfologie stratificată, urmată de interconectarea acestora, ducând astfel la formarea microcristalelor de Cu_2O sub formă de stabilopozi (figura 3.11).

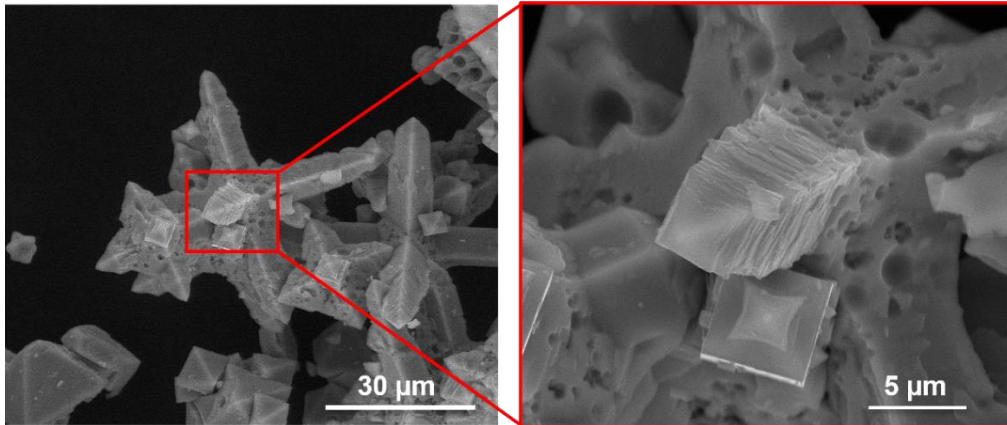


Figura 3.11. Imaginea SEM a pulberii de Cu_2O obținute în urma sintezei hidrotermale (formarea stabilopozilor prin suprapunerea octaedrelor)

c. Proprietățile optice

În continuare, s-au investigat proprietățile optice ale materialelor de electrod, pulberea de Cu_2O și plăcuța de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ obținute prin sinteză hidrotermală la temperatura de 180°C , timp de 24 de ore.

Spectrele de reflectanță difuză au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru Lambda 950 UV-Vis-NIR echipat cu sferă integratoare de 150 mm care permite înregistrarea spectrelor pentru materiale solide sub formă de pulbere. Prin convertirea spectrelor de reflectanță difuză, utilizând relația Kubelka-Munk [172] descrisă de ecuația 3.2, realizată automat de către soft-ul aparatului, se obțin spectre de absorbție pentru materialul analizat.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.2)$$

unde R - reflectanța.

Spectrul de absorbție, care corespunde excitației de electroni de pe banda de valență pe banda de conducție, poate fi utilizat în determinarea valorii benzii interzise a materialului semiconductor studiat, utilizând relația dintre coeficientul de absorbție și energia fonică, descrisă de ecuația 3.3 [172]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3.3)$$

unde: α - coeficient de absorbție

$h\nu$ - energia fotonilor

A - constantă

E_g - banda interzisă

În figura 3.12.a., este reprezentată banda interzisă a materialului Cu_2O cristalin obținut în urma sintezei hidrotermale la o temperatură de 180°C , timp de 24 de ore. Banda interzisă este determinată prin extrapolarea părții liniare a dreptei $(\alpha h\nu)^2$ la 0, având o valoare de 2,15 eV fiind în concordanță cu valorile specifice Cu_2O , 1,9 eV - 2,2 eV, prezente în datele din literatură [173].

Banda interzisă a Cu_2O depus pe substratul metalic de Cu prin procesul de sinteză hidrotermală la o temperatură de 180°C , timp de 24 de ore a fost

determinată, prin extrapolarea părții liniare a dreptei $(\alpha h\nu)^2$ la 0, fiind prezentată în figura 3.12 b. Măsurătorile au fost realizate pe pulberea răzuită de pe suprafața plăcuței metalice, astfel, a fost determinată valoarea de 2,21 eV, fiind de asemenea în concordanță cu valorile prezente în literatură [173].

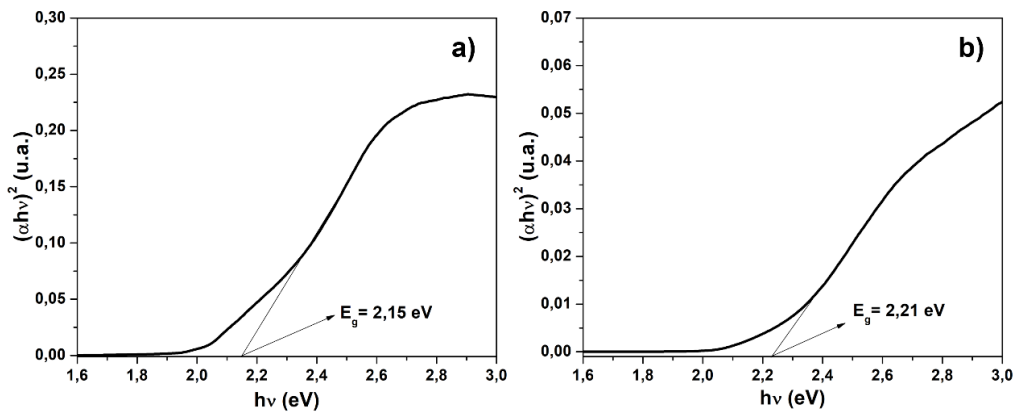


Figura 3.12. Banda interzisă a compușilor Cu_2O (a) și $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (b) obținuți prin sinteză hidrotermală la 180°C , timp de 24h

În vederea evidențierii și confirmării rezultatelor obținute cu ajutorul difracției de raze X, materialele obținute au fost caracterizate prin spectroscopiei în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR). Spectrele FT-IR au fost înregistrate la temperatura camerei în intervalul de numere de undă $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ și sunt prezentate în figura 3.13.

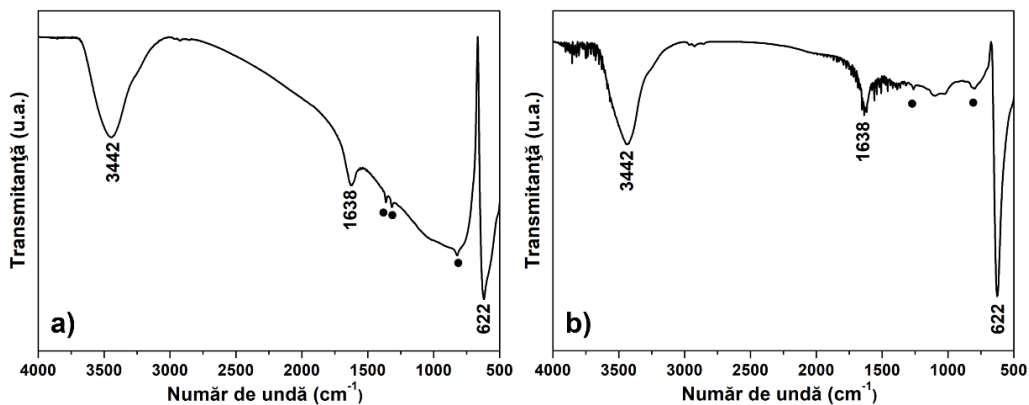


Figura 3.13. Spectrul FT-IR al compușilor Cu_2O (a) și a pulberii de Cu_2O răzuită de la suprafața plăcuței de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ obținuți prin sinteză hidrotermală (180°C , 24h) (b)

Spectrele FT-IR ale compușilor Cu_2O , respectiv $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ obținuți prin sinteza hidrotermală la temperatura de 180°C , timp de 24 de ore, prezintă peak-urile caracteristice oxizilor de cupru, fiind în concordanță cu datele prezentate în literatura de specialitate. Astfel, primele doua peak-uri situate la valorile de 3438 cm^{-1} , respectiv 1630 cm^{-1} sunt atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (O-H)

legate chimic și, respectiv vibrațiilor de deformare ale moleculei de apă $\delta(\text{H}_2\text{O})$. Peak-ul prezent la valoarea de 622 cm^{-1} în cazul ambelor probe, este atribuit legăturii Cu(I)-O de vibrație [174, 175].

Peak-urile de intensitate mică (marcate cu cerc negru plin în figurile 3.13 a și b) sunt caracteristice absorbției PVP-ului, indicând astfel prezența moleculelor de PVP adsorbite la suprafața particulelor de Cu_2O , din pulberea de Cu_2O și plăcuța Cu/ Cu_2O obținute [176].

d. Proprietățile curent-tensiune (J-V) ale DSSC

Performanțele celulelor solare sensibilizate cu colorant, utilizând ca material pentru fotocathod pulberea de Cu_2O obținută prin sinteza hidrotermală (180°C , 24 h) au fost studiate utilizând un multimetru digital Keithley 2450 SourceMeter, SMU Instruments. Măsurătorile curent-tensiune (J-V) prezentate în figura 3.14 au fost realizate utilizând un simulator solar creând o lumină de 1,5 G AM, corespunzătoare puterii de $1000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

Figura 3.14 prezintă caracteristicile densitate de curent-tensiune (J-V) ale DSSC de tip-p pe bază de Cu_2O , utilizând ca și contraelectrod atât platina cât și plăcuța de Cu/ Cu_2O , iar în tabelul 3.3 sunt prezentate valorile parametrilor de performanță obținute.

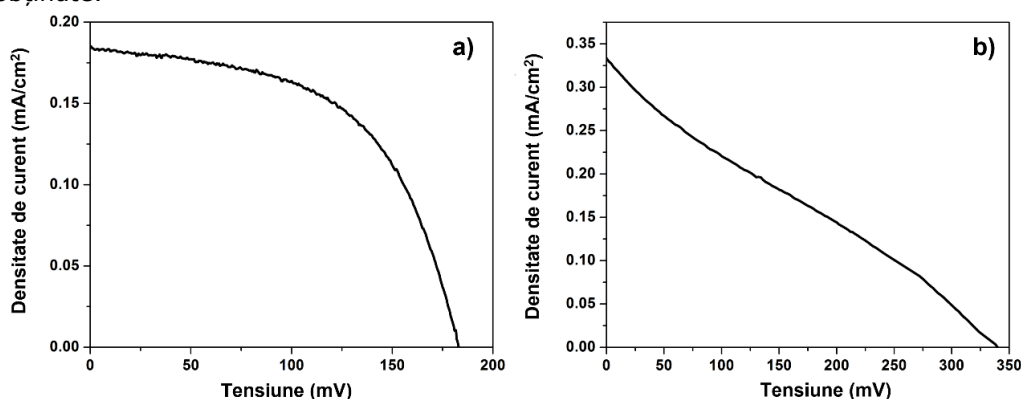


Figura 3.14. Curbele J-V ale DSSC de tip-p pe bază de Cu_2O , utilizând ca și contraelectrod a) platina (a) și plăcuța de Cu/ Cu_2O (b) [166]

Din figura 3.14 (a) se poate observa faptul că celula solară sensibilizată cu colorantul P1, utilizând ca și material pentru fotoelectrod, Cu_2O , obținut prin sinteza hidrotermală și electrolitul redox pe bază de I^-/I_3^- , testată cu contraelectrodul de platină a generat un curent de scurt circuit $J_{\text{SC}} = 0,18\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ și tensiunea de mers în gol $V_{\text{OC}} = 182\text{ mV}$, ducând la obținerea unei eficiențe de conversie a energiei radiației solare în energie electrică $\eta = 0,018\%$.

Prin schimbarea contraelectrodului pe bază de platină cu cel având la bază plăcuța de cupru acoperită cu un strat de oxid de cupru, produs în timpul sintezei ca și materialul utilizat în realizarea fotocathodului, celula DSSC rezultată și testată în aceleași condiții, a generat un curent de scurt circuit $J_{\text{SC}} = 0,33\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ și tensiunea de mers în gol $V_{\text{OC}} = 340\text{ mV}$, ducând la obținerea unei eficiențe de conversie a energiei radiației solare în energie electrică $\eta = 0,028\%$.

Poate fi observată însă, o scădere semnificativă a factorului de umplere (FF) în cazul utilizării contraelectrodului de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$, comparativ cu cel pe bază de platină, de la o valoare de 53% la 25%, acest lucru putând fi datorat rezistenței interne a dispozitivului, fapt care va fi analizat din punct de vedere electrochimic.

Tabel 3.3. Parametrii fotovoltaicii obținuți la testarea DSSC pe bază de Cu_2O cu diferiți contraelectrozi

DSSC	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
$\text{Cu}_2\text{O}/(\text{Pt})$	0,18	182	53	0,018
$\text{Cu}_2\text{O}/(\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O})$	0,33	340	25	0,028

Astfel, prin utilizarea plăcuței $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ca și contraelectrod performanțele fotovoltaice ale DSSC s-au îmbunătățit semnificativ, prezentând valori ale J_{sc} , respectiv V_{oc} aproximativ duble comparativ cu cele ale DSSC, utilizând contraelectrodul de platină. Chiar dacă factorul de umplere al celei DSSC având la bază plăcuța de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ca și contraelectrod este vizibil scăzut, o creștere cu aproximativ 60% a eficienței de conversie a energiei solare în energie electrică a fost obținută prin înlocuirea contraelectrodului convențional pe bază de platină.

e. Proprietățile electrochimice

În vederea determinării tipului de conducere al materialelor semiconductoare de tip-p, a potențialului de bandă continuă (flat band), precum și a densității purtătorilor de sarcină majoritari au fost realizate investigații electrochimice de tipul analizei Mott-Schottky, aceasta având la bază ecuația 3.4 [157]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_A} \left(V - V_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (3.4)$$

unde C - capacitanța, F

ϵ_0 - permitivitatea vidului, $8,854 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$

ϵ - constanta dielectrică a semiconductorului, $\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$

e - sarcina electronului, $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

A - aria suprafeței de contact dintre electrolit și semiconductor, m^2 sau cm^2

V - potențialul aplicat, V

k_B - constanta Boltzmann, $1,380 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

T - temperatura absolută, K

N_A - numărul purtătorilor majoritari de sarcină (numărul de acceptori), cm^{-3}

V_{FB} - potențialul de bandă continuă (flat-band) al semiconductorului, V.

Măsurătorile au fost realizate utilizând un potențiostat Autolab model PGZ 402 și o celulă cu 3 electrozi, utilizând ca și contraelectrod un fir de platină, probele de analizat Cu_2O și $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ca și electrozi de lucru ($0,28 \text{ cm}^2$), iar ca și electrod de referință un electrod apos bazat pe Ag/AgCl în contact cu o soluție saturată de KCl, cuplat la o membrana capilară Luggin. Mediul conductor utilizat în proces a constat într-o soluție apoasă de Na_2SO_4 0,1M.

Valoarea capacitancei la interfață a fost măsurată în intervalul de potențial 0,2 – 1 V, cu pasul potențialului de 50 mV, la o frecvență de 1000 Hz și o amplitudine de

20 mV potențial AC. Toate valorile de potențial determinate au fost raportate la electrodul normal de hidrogen (NHE).

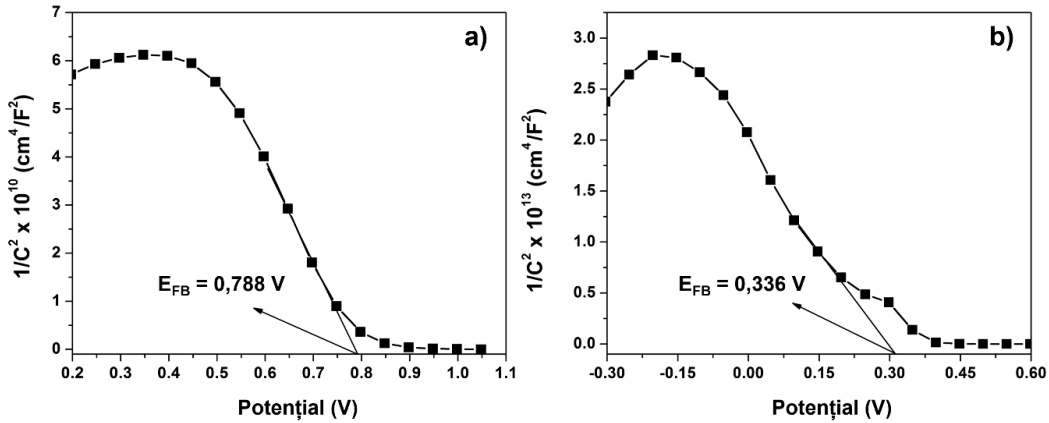


Figura 3.15. Măsurătorile Mott-Schottky a compușilor Cu_2O (a) și $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (b) [166]

În urma măsurătorilor Mott-Schottky prezentate în figura 3.15 a compusului Cu_2O obținut prin sinteza hidrotermală, respectiv a plăcuței $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, poate fi observată caracteristica negativă a pantelor dreptelor, aceasta fiind în conformitate cu particularitatea așteptată în cazul semiconductorilor de tip-p.

Prin utilizarea ecuației 3.4 și prin extrapolarea părții liniare a pantei dreptei $1/C^2$ la 0 (figura 3.15) au fost determinate potențialele de bandă ale semiconductorilor analizați. Astfel, s-au obținut valorile de 0,788 V versus NHE pentru pulbera de Cu_2O și 0,336 V versus NHE pentru plăcuța de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. Acest rezultat sugerează faptul că celulele DSSC de tip-p, având la bază pulbera de Cu_2O obținută din sinteza hidrotermală testate împreună cu electrolitul redox I^-/I_3^- , care prezintă o valoare a potențialului redox de 0,35 V versus NHE [177], vor produce din punct de vedere teoretic o valoare a tensiunii de circuit deschis de 0,44 V.

Pentru a calcula densitatea purtătorilor de sarcină majoritari (a golurilor), în cazul de față numărul acceptorilor N_A , s-a ținut cont de panta dreptei (figura 3.15), utilizând ecuația 3.5, și considerând valoarea constantei dielectrice a Cu_2O ca fiind conform datelor din literatură 7,6 [178, 179].

$$N_A = -\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{d(C^{-2})}{dV} \right]^{-1} \quad (3.5)$$

unde: N_A - numărul purtătorilor majoritari de sarcină (numărul de acceptori), cm^{-3}

Numărul purtătorilor de sarcină a fost determinat ca fiind $N_A = 1,02 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pentru pulbera de Cu_2O obținută din sinteza hidrotermală, și $N_A = 3,70 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pentru plăcuța de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$.

Pentru a înțelege dinamica sarcinilor în cadrul celulelor DSSC de tip-p, utilizând Cu_2O ca și material pentru fotoelectrod și testate împreună cu cele două tipuri de contraelectrozi pe bază de platină, respectiv plăcuța de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, a fost utilizată spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS). Măsurătorile electrochimice de impedanță au fost înregistrate utilizând același potențiostat ca și în cazul măsurătorilor Mott-Schottky, acestea fiind realizate în întuneric și la un potențial de

0,18 V pentru pulberea de Cu_2O testată, utilizând contraelectrodul pe bază de platină, și de 0,34 V la testarea realizată utilizând plăcuța $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ca și contraelectrod. Frecvența a fost setată în domeniul 0,001 – 10 kHz, cu semnalul de modulație de 10 mV.

În figura 3.16 a și b sunt prezentate diagramele Nyquist ale celulelor DSSC de tip-p, utilizând Cu_2O ca și material pentru fotoelectrod și testate folosind contraelectrodul pe bază de platină și cel format din plăcuța $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. Spectrul de impedanță este compus din două semicercuri, cel mai mare fiind corespunzător domeniului de frecvență cuprins între 1Hz și 1kHz și se suprapune cu cel de la frecvențe înalte și unul incomplet situat la frecvențe reduse. Circuitul echivalent care descrie ansamblul este prezentat, de asemenea, în figura 3.16 c, unde R1 descrie rezistența ohmică în serie și reprezintă rezistența internă a celulei asamblate, R2 cuantifică rezistența de transfer de sarcini de la interfața CE/electrolit, R3 rezistența de transfer de sarcini de la interfața fotoelectrod/colorant/electrolit, iar W1 este impedanța difuziei Warburg într-o regiune de lungime finită pentru interfața fotoelectrod/electrolit [180]. Valorile rezistențelor obținute în urma fitării diagramei EIS înregistrate utilizând circuitul echivalent sunt prezentate în tabelul 3.4.

Se observă faptul că valoarea rezistenței ohmice R1 de la interfața $\text{Cu}_2\text{O}/(\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O})$ este mult mai mică decât cea de la interfața $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Pt}$, prezentând astfel o valoare de 11 Ω comparativ cu 21 Ω . Acest fapt se datorează conductivității electrice ridicate a particulelor de Cu_2O crescute direct pe suprafața substratului metalic de Cu.

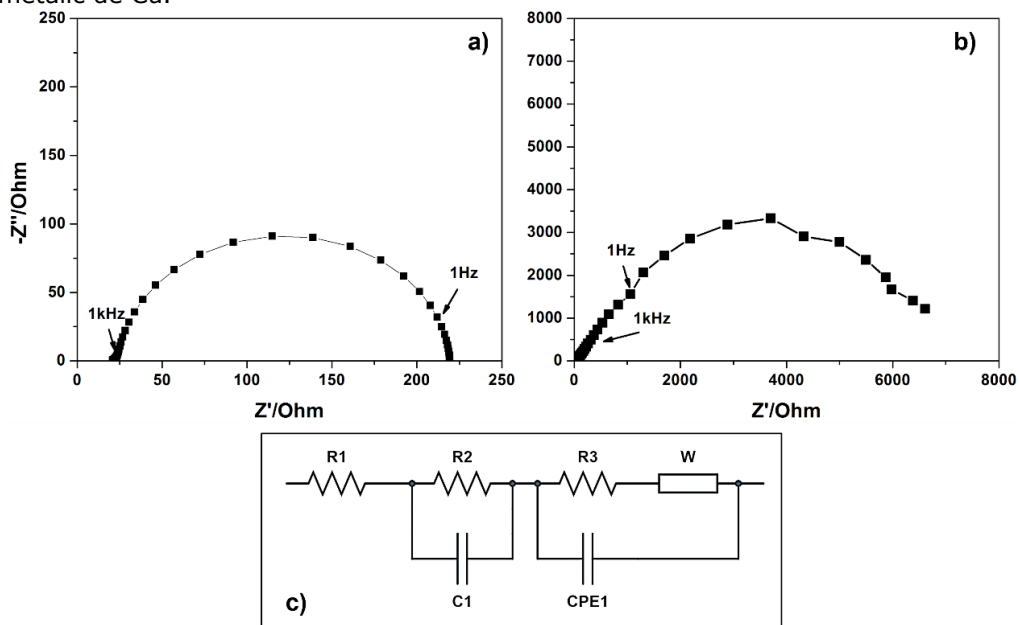


Figura 3.16. Măsurătorile de impedanță EIS ale celulei DSSC de tip-p pe bază de Cu_2O , utilizând ca și contraelectrod platină (a) și plăcuța de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ (b), cât și circuitul echivalent dispozitivelor (c) [166]

De asemenea, rezistența de recombinare (R3) ridicată prezentă în cazul utilizării plăcuței de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ca și contraelectrod, duce la o scădere semnificativă a

proceselor de recombinare de la interfața semiconductor/colorant/electrolit și poate explica astfel valorile mari ale curentului de scurt-circuit, respectiv a tensiunii de mers în gol obținute în urma caracterizării J-V a celulei de tip-p DSSC.

Potrivit Xi Zhang și a co-autorilor, valoarea factorului de umplere (FF) depinde de rezistența internă a celulei DSSC, aceasta fiind dată de valoarea rezistenței serie R1, a rezistenței de transfer de sarcini R2, și respectiv valoarea rezistenței de difuzie (W1-R) [181]. Se poate observa faptul că există o rezistență internă ridicată, de aproximativ 983 Ω , în cazul utilizării Cu/Cu₂O ca și contraelectrod al celulei, comparativ cu o valoare semnificativ mai scăzută a rezistenței interne, de 58 Ω la utilizarea contraelectrodului pe bază de platină. Astfel, se poate afirma faptul că valoarea scăzută a factorului de umplere observată la testarea celulei cu contraelectrodul de Cu/Cu₂O, este datorată acestei valori semnificativ crescute a rezistenței interne.

Tabel 3.4. Rezultate parametri EIS a celulelor solare sensibilizate cu colorant

Celula DSSC	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	W1-T (s)	W1-R (Ω)
Cu ₂ O/(Pt)	21	3,45	160	0,026	33,5
Cu ₂ O/(Cu/Cu ₂ O)	11	706	75882	0,136	266

Valoarea ridicată a rezistenței de transfer de sarcină în cazul utilizării contraelectrodului Cu/Cu₂O indică faptul că, activitatea catalitică este încă scăzută, datorată probabil moleculelor de iod care penetrează structura stratificată a Cu₂O crescut la suprafața plăcuței de Cu, ducând la modificări ulterioare ale acesteia. În plus, valoarea rezistenței de difuzie în cazul utilizării contraelectrodului Cu/Cu₂O cu morfologie stratificată și strat relativ gros față de cel al contraelectrodului pe bază de Pt, este vizibil mai mare, sugerând astfel faptul că pentru a crește valoarea factorului de umplere dat de celula DSSC, grosimea stratului de oxid semiconductor de pe suprafața plăcuței de cupru trebuie să fie cât mai mică posibil.

3.1.3. Mecanismul de conducere al DSSC utilizând Cu₂O cu structură poroasă ca și material al fotocatodului și contraelectrodul format din Cu/Cu₂O

Cunoașterea benzilor energetice specifice materialului semiconductor utilizat în construcția DSSC, în special a benzilor de conducere și de valență, este imperios necesară în vederea înțelegerii, explicării și optimizării mecanismelor care duc la generarea fotocurentului în cadrul celulelor solare sensibilizate de colorant de tip-p.

Marginile benzilor de valență E_V a materialelor obținute în cadrul procesului hidrotermal (180°C, 24 h), și anume a fotocatodului format din particulele poroase de Cu₂O, și a Cu₂O crescut la suprafața plăcuței de Cu, utilizată ca și contraelectrod, au fost determinate cu ajutorul datelor furnizate de către spectroscopia UV-Vis și analiza Mott-Schottky, dar și utilizând ecuațiile (3.6) și (3.7) [182]:

$$E_V = E_F + k_B T \ln \frac{N_V}{N_A} \quad (3.6)$$

unde: E_F - nivelul Fermi al semiconductorului (eV);
 k_B - constanta Boltzman ($1,3806504 \times 10^{-23}$ J·K⁻¹);
 T - temperatura absolută (K);

N_A - densitatea purtătorilor de sarcină, a golurilor (cm^{-3}) obținută -prin intermediul analizei Mott-Schottky;

N_V - densitatea stărilor energetice prezente în banda de valență (cm^{-3}).

Densitatea stărilor energetice prezente în banda de valență a fost determinată ca fiind $1,098 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ în cazul ambelor probe, utilizând ecuația 3.7.

$$N_V = 2 \frac{(2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad (3.7)$$

unde: h - constanta Plank ($6,62607004 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$);

m^* - masa efectivă a golurilor și egală cu $0,58m_e$, unde m_e este masa de repaus a electronului și are valoarea de $9,1096 \times 10^{-31} \text{ kg}$ (kg) [182].

Astfel, marginile benzilor de valență a probelor analizate a fost determinate ca fiind 0,79 V vs. NHE în cazul fotocathodului de oxid de cupru, și respectiv 0,48 V vs. NHE pentru oxidul de cupru crescut la suprafața plăcuței de cupru. Ținând cont și de valorile benzilor interzise specifice a pulberii de Cu_2O (2,15 eV) și a plăcuței $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (2,21 eV) determinate prin aplicarea spectroscopiei UV-Vis și prelucrarea spectrului de reflectanță difuză, au fost determinate și marginile benzilor de conducție E_C a materialelor de electrod analizați prin calculul diferenței dintre valorile benzilor de valență obținute mai sus și cele ale benzilor interzise specifice acestora.

Prin urmare, marginile benzilor de conducție a probelor analizate au fost determinate ca fiind -1,36 V vs. NHE în cazul pulberii de Cu_2O , și respectiv -1,73 V vs. NHE pentru Cu_2O depus pe plăcuța de Cu.

Reprezentarea schematică a mecanismului de deplasare a electronilor în cadrul celulei DSSC de tip-p, utilizând fotoelectrodul pe bază de Cu_2O depus pe substrat de FTO, contraelectrodul pe bază de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, colorantul sensibilizator P1 și electrolitul bazat pe cuplul redox I^-/I_3^- a fost realizată ținând cont de datele obținute mai sus și este prezentată în figura 3.17.

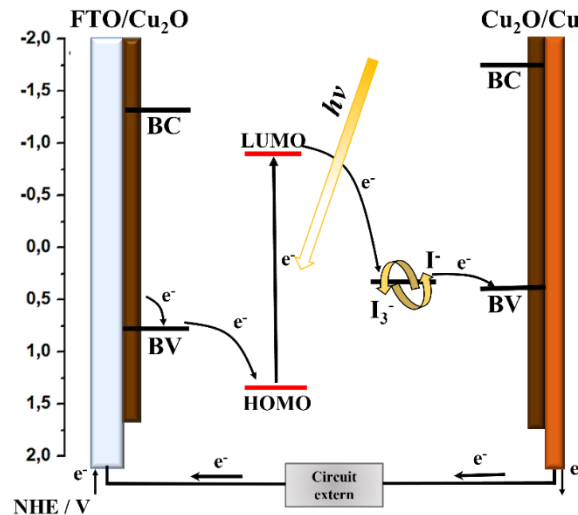


Figura 3.17. Schema diagramei energetice a celulei DSSC compusă, utilizând fotoelectrodul pe bază de Cu_2O depus pe substrat de FTO, contraelectrodul pe bază de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, colorantul sensibilizator P1 și electrolitul bazat pe cuplul redox I^-/I_3^- .

Principiul de funcționare al celulei DSSC de tip-p constă în transferul electronului de la catodul de Cu_2O poros la colorantul sensibilizant P1 fotoexcitat sub acțiunea radiației solare, urmat de tranziția acestuia de la colorantul redus la starea oxidată a mediatorului redox. Electronul este apoi colectat la suprafața contraelectrodului bazat pe $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ și transferat în circuitul exterior. Având în vedere aliniamentul nivelelor benzilor energetice, se poate observa faptul că, valoarea mare a tensiunii de circuit deschis obținute se datorează și minimizării suprapotențialului la contraelectrod, banda de valență a oxidului de cupru crescut la suprafața plăcuței de cupru fiind apropiată de valoarea potențialului redox al electrolitului.

3.2. Îmbunătățirea performanțelor fotovoltaice ale celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-p pe bază de Cu_2O prin introducerea de hidrogen în sistem

Recent, proiectarea non-stoichiometrică a materialelor oxidice este explorată ca o abordare promițătoare în vederea sporirii eficienței celulelor solare sensibilizate cu colorant (DSSC). Pentru utilizarea oxizilor de cupru în DSSC este necesar controlul conductivității acestora. În acest sens metoda de hidrogenare a apărut ca fiind o nouă abordare pentru modificarea eficienței, din punct de vedere structural, a proprietăților solidelor cristaline, îmbunătățind proprietățile optice, fotocatalitice și electronice. Studii recente au fost realizate pe baza unor simulări teoretice, fiind axate însă pe structura electronică a Cu_2O hidrogenat [183, 184].

În acest capitol se vor evidenția caracteristicile de la interfața oxid de cupru hidrogenat /colorant adsorbit, caracteristici importante ale DSSC și încă ne-exploatate. Se va demonstra efectul benefic al hidrogenului în Cu_2O asupra ancorării colorantului, ducând la o îmbunătățire cu 98% a curentului de scurt-circuit (J_{sc}) și implicit a eficienței de conversie a energiei solare, confirmând astfel faptul că metoda de hidrogenare a materialelor semiconductoare de tip-p nu ar trebui exclusă ca fiind o modalitate eficientă privind sporirea eficienței celulelor solare sensibilizate de colorant.

3.2.1. Condiții experimentale

a. Sinteza oxidului de cupru (I) și obținerea oxidului de cupru (I) hidrogenat

În cadrul acestui studiu, în vederea **obținerii oxidului de cupru (I) - Cu_2O în fază pură**, au fost utilizați ca și precursori ai cuprului acetatul de cupru (II) monohidrat $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ și o plăcuță de cupru cu dimensiunea de $20\times 20\times 0.25$ mm³. Polivinilpirolidona (PVP) a fost utilizată ca și aditiv în vederea obținerii unei structuri poroase a materialului, cu scopul unei mai bune adsorbții a colorantului. Metoda de obținere aplicată a fost cea hidrotermală, fiind aleasă datorită bunului control al morfologiei produsilor obținuți în urma reacțiilor.

Proiectarea și realizarea experimentului a fost realizată pe baza protocolului de lucru prezentat în cadrul subcapitolului 3.1. În acest subcapitol a fost utilizată doar pulberea obținută în urma procesului de sinteză hidrotermală, cu scopul de a îmbunătățiri proprietăților fotoelectrodului prin introducerea hidrogenului interstițial în structura Cu_2O .

Condițiile experimentale în ceea ce privește **etapa de hidrogenare** a oxidului de cupru (I) obținut sunt prezentate în tabelul 3.5, iar protocolul de lucru constă în:

- *Pregătirea probei pentru tratament termic* – pulberea de Cu_2O a fost mojarată într-un mojar de agat și introdusă într-un recipient ceramic în vederea realizării tratamentului termic;
- *Realizarea tratamentului termic* – s-a realizat într-un cuptor cu atmosferă controlată și cu tub de cuarț, utilizând un flux de amestec de gaze care conține 2% hidrogen și 98% argon. Tratamentul termic a fost realizat la 200°C , timp de 4 ore. Panta de încălzire a fost $5^\circ\text{C}/\text{minut}$. În vederea stabilirii efectului hidrogenului asupra probei, eliminând astfel posibilitatea influenței temperaturii, aceleași condiții experimentale au fost aplicate, însă cu un flux de argon.

Tabel 3.5. Condiții de tratament termic al materialului obținut

Denumire probă	Amestec de gaz utilizat	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Timp (h)
Cu_2O	-	-	-
H- Cu_2O	2% H_2 și 98% Ar	200	4
Ar- Cu_2O	100% Ar	200	4

Reprezentarea schematică a procesului de hidrogenare a materialului pentru electrod este prezentată în figura 3.18.

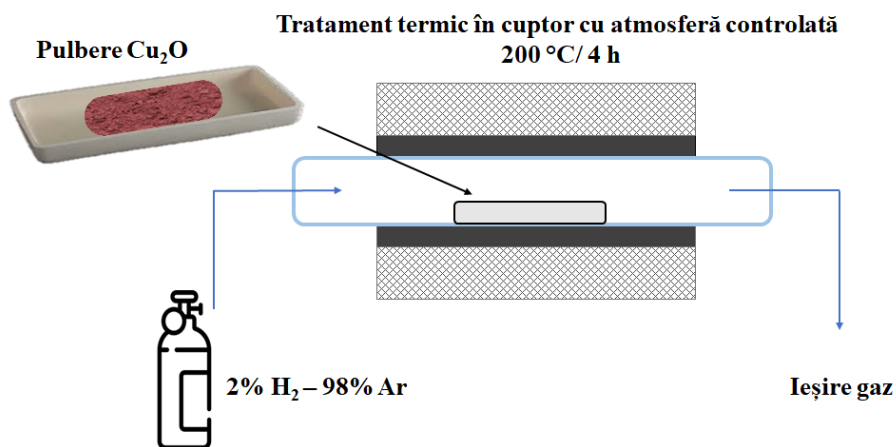


Figura 3.18. Reprezentarea schematică a procesului de obținere a oxidului de cupru (I) hidrogenat

b. Realizarea componentelor și asamblarea celulelor solare sensibilizate cu colorant

Procesul de realizare a pastei pentru electrod, a depunerii acesteia, precum și a realizării celorlalte componente necesare în vederea asamblării celulei DSSC este prezentat în cadrul subcapitolului 3.1., având la bază același protocol de lucru. În

acest subcapitol însă, testarea a fost realizată exclusiv prin utilizarea unor contraelectrozi pe bază de platină realizați prin tratarea termică, la 400 °C, timp de 30 de minute a unei soluții de acid hexa-cloroplatinic (H_2PtCl_6 – Sigma Aldrich) 5 mM în izopropanol (Sigma Aldrich), depusă prin metoda spin-coating la 1000 rpm, timp de 30 secunde pe substratul de FTO, reprezentarea schematică a procesului de realizare pastei, a contraelectrodului și a asamblării celulei fiind prezentate în figura 3.19.

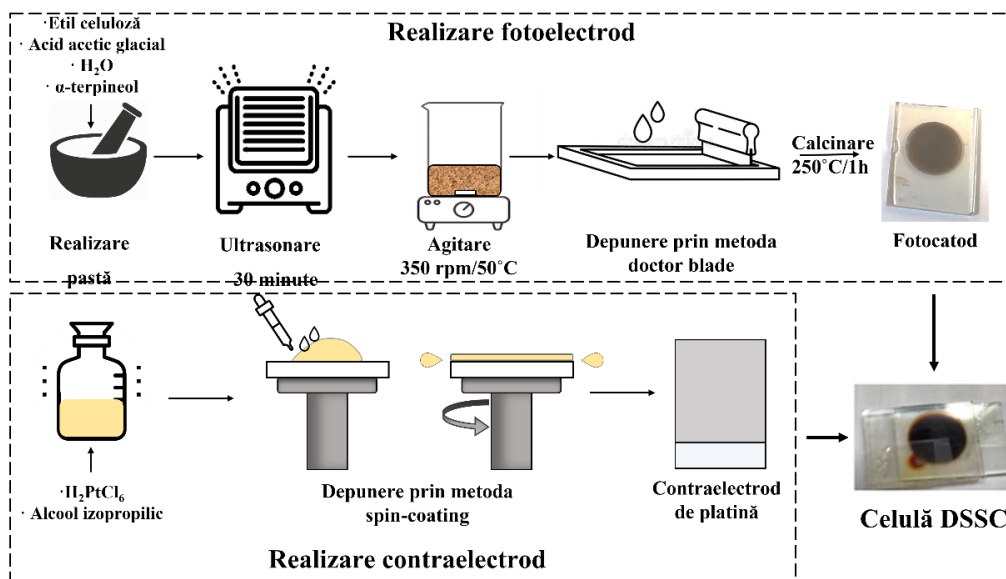


Figura 3.19. Reprezentarea schematică celulei DSSC asamblate, utilizând contraelectrod de platină

3.2.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor și celulelor de tip DSSC realizate

a. Difracție de raze X, DRX

Parametrii dimensionali ai cristalelor, planele cristalografice, precum și spațierea între acestea pot fi studiate prin intermediul difracției de raze X.

În figura 3.20 sunt prezentate spectrele de difracție de raze X ale compuşilor sintetizați, Cu_2O , $\text{H-Cu}_2\text{O}$ și $\text{Ar-Cu}_2\text{O}$, fiind evidențiate și planele cristalografice (h k l). Astfel, în cazul Cu_2O obținut prin sinteza hidrotermală și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ obținut prin tratarea în atmosferă de hidrogen, pot fi observate aceleași peak-uri specifice structurii cubice ale oxidului de cupru (I), având grupul spațial Pn-3m , și fiind indexat conform fișei cu numărul 00-005-0667 [165, 167]. Materialele astfel obținute nu conțin impurități sau faze de cristalizare secundare, precum oxidul de cupru (II) - CuO sau cuprul metalic (Cu), demonstrând astfel obținerea cu succes a fazei pure de Cu_2O , procesul de hidrogenare ne având niciun efect direct asupra fazei de cristalizare a compusului, ulterior tratării. Pulberea obținută prezintă culoare roșie-arămie caracteristică oxizilor de cupru (I).

Aceleași caracteristici prezintă și pulberea de Cu_2O tratată în atmosferă cu 100% argon, menținând condițiile de timp și temperatură.

Pentru calculul dimensiunii cristalitelor ale compuşilor obținuți s-a utilizat ecuația Scherrer (3.1) fiind luată în considerare lățimea peak-urilor de difracție la jumătatea înălțimii acestora.

Astfel, valoarea medie a dimensiunii cristalitelor determinată prin difracția de raze X cu ajutorul formulei lui Scherrer este de 113,9 nm, pentru proba hidrogenată.

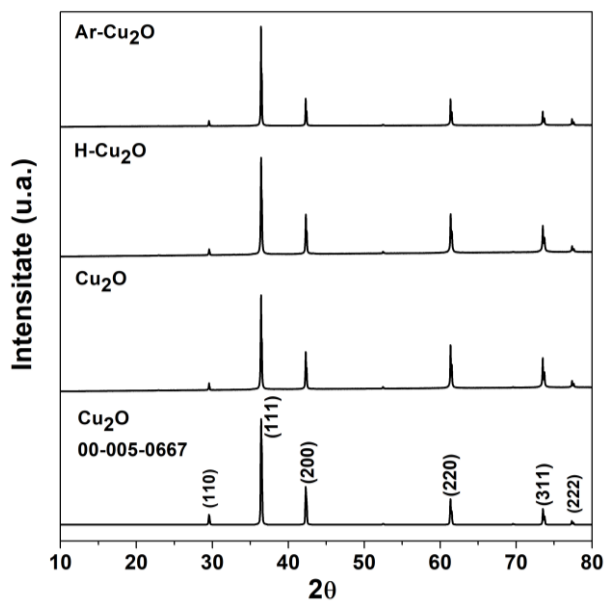


Figura 3.20. Spectrele de difracție de raze X ale compuşilor Cu_2O , $\text{H-Cu}_2\text{O}$ și $\text{Ar-Cu}_2\text{O}$ [185]

b. Microscopie electronică de baleiaj, SEM

Pentru a studia morfologia compusului cristalin, Cu_2O , obținut în urma reacției hidrotermale la 180°C , timp de 24h și a compusului $\text{H-Cu}_2\text{O}$ supus hidrogenării la temperatura de 200°C , timp de 4 h în atmosferă controlată care conține 2% hidrogen, s-a utilizat microscopul electronic de baleiaj (SEM). Aceasta metodă de analiză a fost utilizată pentru punerea în evidență a dimensiunii, respectiv a formei particulelor.

În figura 3.21.a. este reprezentată imaginea SEM a pulberii de Cu_2O obținută prin metoda hidrotermală la o temperatură de 180°C , timp de 24 h. Din imaginea SEM se evidențiază o structură poroasă cu formațiuni octaedrice, specifice oxidului de cupru (I). Structura poroasă a octaedrelor este datorată polivinilpirolidonei utilizată în procesul de sinteză a materialului.

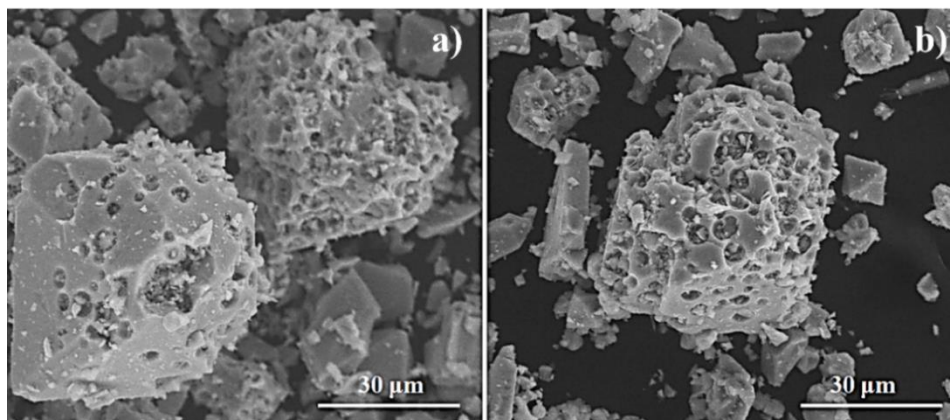


Figura 3.21. Imaginile SEM ale compușilor Cu₂O (a) și H-Cu₂O (b) [185]

În figura 3.21.b., poate fi observată imaginea SEM a compusului H-Cu₂O obținut în urma hidrogenării la 200 °C, timp de 4 h, în atmosferă controlată cu 2% hidrogen. Aceeași morfologie de tipul octaedrelor poroase poate fi observată ca și în cazul probei ne supuse hidrogenării, demonstrând astfel faptul că, tratamentul de hidrogenare nu influențează în niciun mod morfologia compusului.

c. Proprietățile optice

În continuare, s-au investigat proprietățile optice ale materialelor obținute prin sinteză hidrotermală și tratat termic în atmosferă cu 2% hidrogen sau în atmosferă pură de argon.

Spectrele de reflectanță difuză au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru Lambda 950 UV-Vis-NIR echipat cu sferă integratoare de 150 mm care permite înregistrarea spectrelor pentru materiale solide sub formă de pulbere. Pentru convertirea spectrelor de reflectanță difuză, a fost utilizată relația Kubelka-Munk descrisă în capitolul 3.1, aceasta fiind realizată automat de către soft-ul aparatului, rezultând astfel spectrele de absorbantă a materialului analizat.

Relația dintre coeficientul de absorbție și energia fonică, descrisă de relația (3.3) [172], este utilizată în determinarea valorii benzii interzise a materialelor semiconductoare studiate din spectrul de absorbantă care corespunde excitației de electroni de pe banda de valență pe banda de conducție.

În figura 3.22, este reprezentată banda interzisă a materialului Cu₂O cristalin obținut în urma sintezei hidrotermale la 180 °C, timp de 24 h. Banda interzisă este determinată prin extrapolarea părții liniare a dreptei la $(\alpha h\nu)^2=0$, având o valoare de 2,01 eV, fiind în concordanță cu valorile specifice Cu₂O, 1,9 eV – 2,2 eV, prezente în literatură [173].

Banda interzisă a materialului H-Cu₂O obținut în urma hidrogenării la 200 °C, timp de 4 h în atmosferă controlată cu 2% hidrogen, a materialului Cu₂O inițial este prezentată în figura 3.23 a.

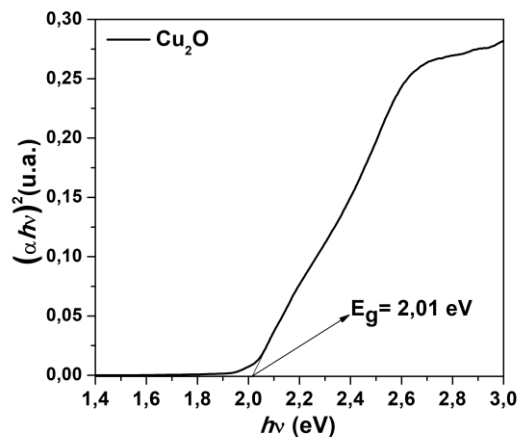


Figura 3.22. Banda interzisă a compusului Cu_2O cristalin obținut prin sinteză hidrotermală

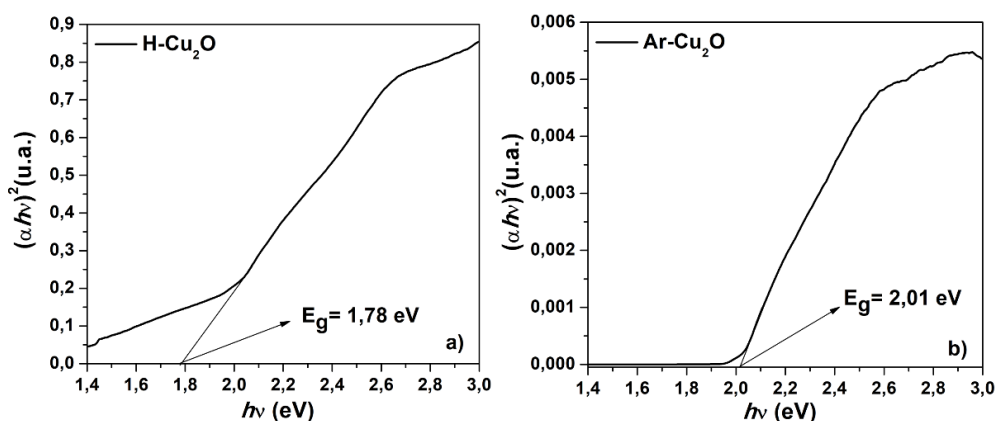


Figura 3.23. Banda interzisă a compuşilor $\text{H-Cu}_2\text{O}$ (a) și $\text{Ar-Cu}_2\text{O}$ (b)

Se observă o scădere a valorii benzii interzise la 1,78 eV a compusului $\text{H-Cu}_2\text{O}$, comparativ cu materialul inițial Cu_2O . De asemenea, poate fi observată, o modificare a culorii pulberii obținute în urma hidrogenării, aceasta trecând de la culoare roșie-cărămizie, specifică Cu_2O , la negru.

Pentru a demonstra faptul că hidrogenul este responsabil pentru scăderea valorii benzii interzise a probei $\text{H-Cu}_2\text{O}$, și nu temperatura de calcinare la care a fost supusă, a fost efectuat și spectrul de reflectanță difuză, respectiv absorbantă, în vederea determinării benzii interzise a probei supuse unui tratament termic în aceleași condiții de timp și temperatură utilizând însă o atmosferă controlată de gaz inert, argon.

Figura 3.23 b. prezintă banda interzisă a materialului $\text{Ar-Cu}_2\text{O}$ obținut în urma tratamentului termic în atmosferă controlată cu 100% argon, la o temperatură de 200°C , timp de 4 h, a materialului Cu_2O inițial. Nu poate fi observată nici o modificare semnificativă a valorii benzii interzise în cazul materialului supus tratamentului cu argon față de materialul de referință, fiind obținută aceeași valoare de 2,01 eV. Acest

lucru confirmă faptul că, inserția hidrogenului în sistem este responsabilă de scăderea semnificativă a valorii benzii interzise a materialului hidrogenat, și nu temperatura. Rezultatul este în concordanță cu calculele teoretice realizate în studiile anterioare [184].

Pentru a studia interacțiunea dintre materialul semiconductor și colorantul sensibilizator, respectiv efectul hidrogenării materialului asupra ancorării colorantului, s-a realizat spectrul de absorbție a colorantului desorbit de la suprafața fotocatodului (Figura 3.24).

Desorbția colorantului de la suprafața Cu_2O , obținut prin sinteza hidrotermală, respectiv $\text{H-Cu}_2\text{O}$ obținut prin tratarea în atmosferă cu 2% hidrogen a compusului Cu_2O obținut inițial, s-a realizat prin imersarea fotocatodului într-o soluție de NaOH 0.1 M dizolvat într-un amestec de 1:1 apa bidistilată și etanol [186], având loc dizolvarea colorantului P1 de la suprafața electrodului în soluția de desorbție.

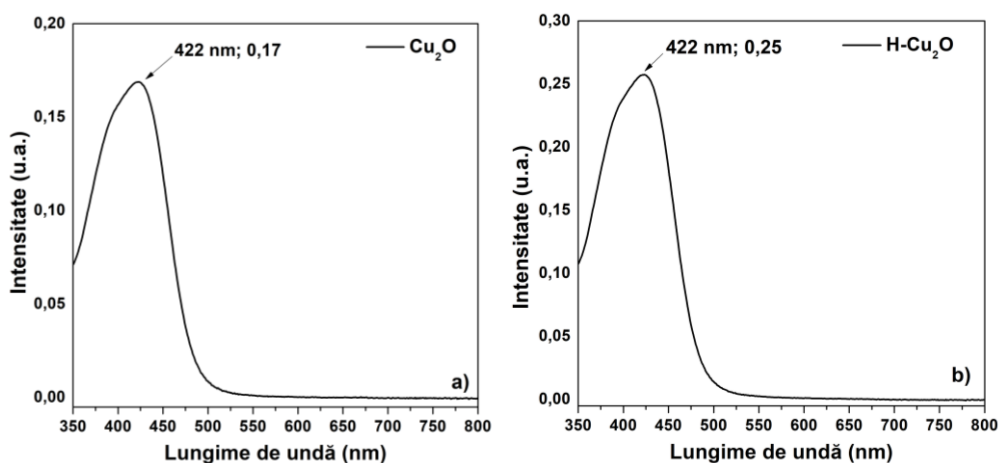


Figura 3.24. Spectrul de absorbție al compușilor Cu_2O (a) și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ (b)

Din figura 3.24 se poate observa o creștere aproximativ dublă a maximului de absorbție a probei hidrogenate comparativ cu cea ne-hidrogenată, ceea ce semnifică o mai bună adsorbție a colorantului de către materialul semiconductor supus hidrogenării. Acest fapt duce la o creștere a foto-răspunsului la lumina vizibilă a DSSC.

O posibilă explicație privind îmbunătățirea ancorării colorantului la suprafața $\text{H-Cu}_2\text{O}$ poate fi legată de hidrogenul adițional care favorizează chemosorbția puternică a grupărilor de ancorare specifice colorantului P1, și anume a liganzilor-COOH la suprafața semiconductorului hidrogenat [187]. La fel ca și în cazul dioxidului de titan (TiO_2), suprafața oxidului de cupru hidrogenat este stabilizată prin legarea hidrogenului de grupările Cu-O , respectiv $\text{COO}-(\text{COOH})$ [188], ducând la o mai bună adsorbție a colorantului, având implicit și un efect benefic asupra curentului de scurt-circuit.

În vederea evidențierii și confirmării rezultatelor obținute cu ajutorul difracției de raze X s-au caracterizat materialele sintetizate, prin spectroscopiei în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR). Spectrele FT-IR specifice compușilor Cu_2O obținut prin sinteza hidrotermală, respectiv $\text{H-Cu}_2\text{O}$ obținut prin tratarea în atmosferă cu 2% hidrogen a compusului Cu_2O obținut inițial, au fost înregistrate la temperatura camerei în intervalul de numere de undă $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ și sunt prezentate în figura 3.25.

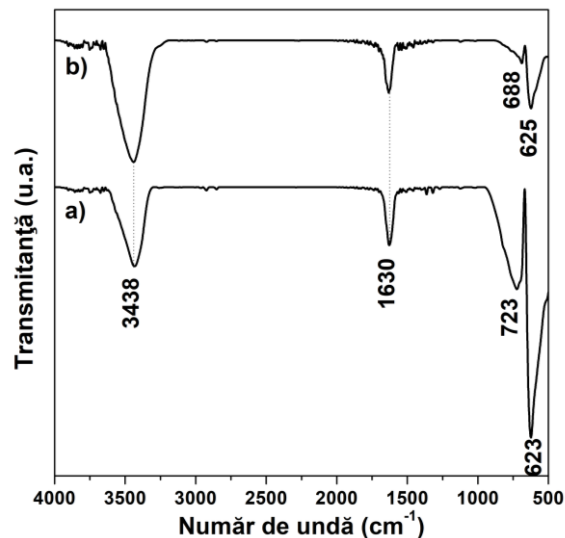


Figura 3.25. Spectrul FT-IR al compuşilor Cu₂O (a) și H-Cu₂O (b) [185]

Primele doua peak-uri situate la valorile de 3438 cm⁻¹, respectiv 1630 cm⁻¹ sunt atribuite vibrației grupărilor hidroxil (O-H) legate chimic și, respectiv vibrației de deformare a moleculei de apă δ(H₂O) [189].

Atât, în cazul probei hidrogenate, cât și a celei ne-hidrogenate se poate observa faptul că peak-ul de absorbție caracteristic legăturii Cu(I)-O de vibrație, prezent la numărul de undă de 625 cm⁻¹ [189] este scindat în două peak-uri de absorbție separate la 625 cm⁻¹ și 723 cm⁻¹ în cazul probei Cu₂O ne-hidrogenate, respectiv 625 cm⁻¹ și 688 cm⁻¹ în cazul probei H-Cu₂O hidrogenate.

În conformitate cu studiile experimentale și teoretice precedente în domeniul evoluției spectrale în infraroșu a oxizilor semiconductori, această scindare a benzilor de absorbție corespunzătoare simetriei de rotație T_{1u} (TO) și T_{1u} (LO), ar putea fi legată de morfologia specifică a ambelor probe [190, 191]. În plus, inserția de hidrogen în structura Cu₂O induce tensiuni care sunt confirmate de deplasarea T_{1u} (LO) către lungimi de undă mai mici [192].

Nici o altă structură specifică hidrogenului nu poate să fie observată pe un domeniu larg de frecvențe, de la 500 la 4000 cm⁻¹ și este necesar de subliniat faptul că hidrogenul poate exista în oxizii metalici în unele forme ce nu pot fi depistate prin spectroscopia FT-IR [193].

În vederea determinării nivelelor energetice specifice probelor obținute, dependența spectrală a fotoluminescenței straturilor subțiri de Cu₂O, respectiv H-Cu₂O a fost cercetată la temperatura ambientală, utilizând spectroscopia de fotoluminescență (PL). A fost utilizat spectrofluorimetrul Perkin Elmer LS55, aplicând o excitație cu lungimea de undă de 405 nm, fără utilizarea unui filtru. Fanta de emisie este de λ = 15 nm și fanta de excitație λ = 7,5 nm.

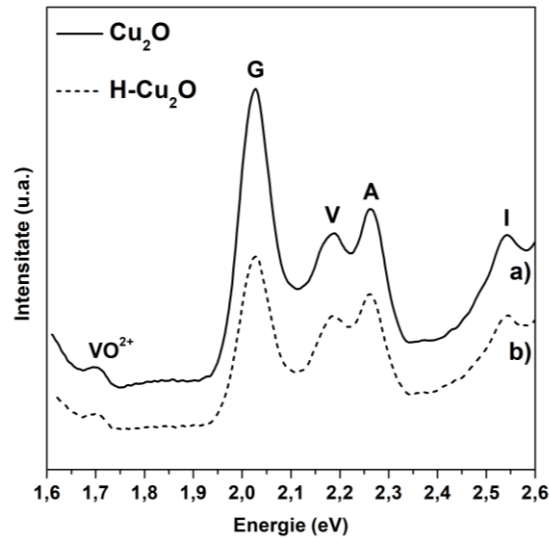


Figura 3.26. Spectrul PL al compuşilor Cu_2O și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ [185]

În figura 3.26. sunt prezentate spectrele de emisie PL ale probelor Cu_2O și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ aplicând o excitație cu lungimea de undă de 405 nm. Ambele probe prezintă peak-urile caracteristice excitonilor din domeniul de energie specific lumii vizibile, și anume: galben (G, 613 nm, 2,02 eV), verde (V, 568 nm, 2,18 eV), albastru (A, 548 nm, 2,26 eV) și indigo (I, 488 nm, 2,54 eV). Peak-ul de luminiscentă prezent la lungimea de undă de 729 nm, corespunzător nivelului energetic de 1,70 eV este atribuit vacanțelor de oxigen.

Prin compararea spectrelor PL a celor două probe nu se observă deplasări ale peak-urilor maximelor de emisie la introducerea hidrogenului în sistem. De asemenea, se observă o scădere a intensității peak-urilor cauzată de prezența hidrogenului, ceea ce indică o diminuare a conținutului de defecte în sistem [194].

d. Proprietățile curen-tensiune (J-V) ale DSSC

Pentru a studia caracteristicile de performanță a celulelor solare sensibilizate cu colorant folosind ca și material pentru fotocatod Cu_2O obținut prin sinteza hidrotermală și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ obținut prin tratarea în atmosferă cu conținut de 2% hidrogen a compusului Cu_2O obținut inițial și contraelectrozi de platină, s-a utilizat un multimetru digital Keithley 2450 SourceMeter de la SMU Instruments. Măsurătorile curen-tensiune (J-V) au fost realizate folosind un simulator solar simulând o lumină de 1.5G AM, corespunzând puterii de $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ și sunt prezentate în figura 3.27, iar în tabelul 3.6 sunt prezentate valorile parametrilor de performanță obținute.

Din figura 3.27 a se poate observa faptul că celula solară sensibilizată folosind colorantul P1, utilizând ca material pentru fotoelectrod Cu_2O obținut prin sinteza hidrotermală și electrolitul redox pe bază de I^-/I_3^- , a generat un curent de scurt circuit $J_{\text{SC}} = 0,533 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ și tensiunea de mers în gol $V_{\text{OC}} = 163 \text{ mV}$, ducând la obținerea unei eficiențe de conversie a energiei radiației solare în energie electrică $\eta = 0,045\%$.

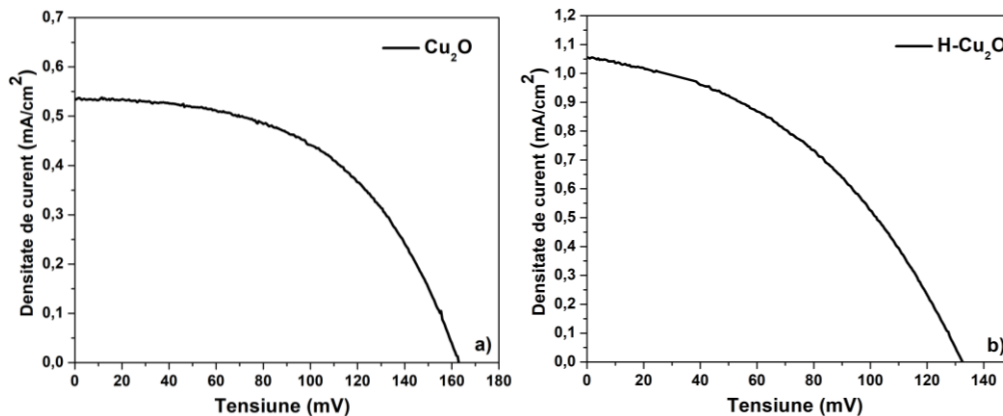


Figura 3.27. Curbele J-V ale compușilor Cu_2O (a) și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ (b) testați folosind contraelectrozi de platină

În urma hidrogenării compusului Cu_2O obținut inițial prin sinteza hidrotermală, celula solară sensibilizată cu colorant pe bază de $\text{H-Cu}_2\text{O}$ ca și material al fotocatodului, testată utilizând același colorant și electrolit redox și în aceleași condiții de iluminare a generat un curent de scurt circuit $J_{\text{SC}} = 1,056 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ și tensiunea de mers în gol $V_{\text{OC}} = 130 \text{ mV}$, ducând la obținerea unei eficiențe de conversie a energiei radiației solare în energie electrică $\eta = 0,059\%$.

Cele mai recente rezultate obținute în literatura de specialitate, în cazul celulelor solare de tip-p sensibilizate cu colorant având la bază oxizi de cupru și utilizând electrolitul redox pe bază de I^-/I_3^- și colorantul P1 a generat $J_{\text{SC}} = 0,77 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}} = 88 \text{ mV}$ și $\eta = 0,03\%$, în timp ce DSSC utilizând materialul delafosfit CuGaO_2 a obținut valori de $J_{\text{SC}} = 0,28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}} = 187 \text{ mV}$ și $\eta = 0,023\%$ [195, 196].

Tabel 3.6. Parametri fotovoltaicii obținuți la testarea DSSC pe bază de Cu_2O și $\text{H-Cu}_2\text{O}$, folosind contraelectrozi de platină

DSSC	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
Cu_2O	0,533	163	52	0,045
$\text{H-Cu}_2\text{O}$	1,056	130	42,1	0,059

Se observă astfel efectul hidrogenării oxizilor de cupru asupra îmbunătățirii curentului de scurt-circuit al DSSC având la bază Cu_2O ca și material al fotocatodului. Procesele ce duc la realizarea acestei creșteri cu până la 98% a J_{SC} în cazul hidrogenării oxidului de cupru semiconductor sunt explicate în subcapitolele destinate studiilor proprietăților optice și electrochimice ale celulelor.

e. Proprietățile electrochimice

În vederea determinării tipului de conducere al materialelor semiconductoare (tip-p sau tip-n), a potențialului de bandă continuă (flat band) al acestora, precum și a densității purtătorilor de sarcină majoritari au fost realizate investigații electrochimice de tipul analizei Mott-Schottky, aceasta având la bază ecuația 3.4 [157].

Măsurătorile au fost realizate utilizând un potențostat Autolab model PGZ 402 și o celulă cu 3 electrozi, utilizând ca și contraelectrod un fir de platină, probele de analizat Cu_2O și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ ca și electrozi de lucru (1 cm^2), ca electrod de referință un electrod apos bazat pe Ag/AgCl (sat. KCl), iar ca și soluție conductoare s-a utilizat $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$.

Valoarea capacității la interfață a fost măsurată în intervalul de potențial $0,2-0,8 \text{ V}$, cu pasul potențialului de 50 mV , la o frecvență de 1000Hz și o amplitudine de 20 mV potențial AC. Toate valorile de potențial determinate au fost raportate la electrodul normal de hidrogen (NHE).

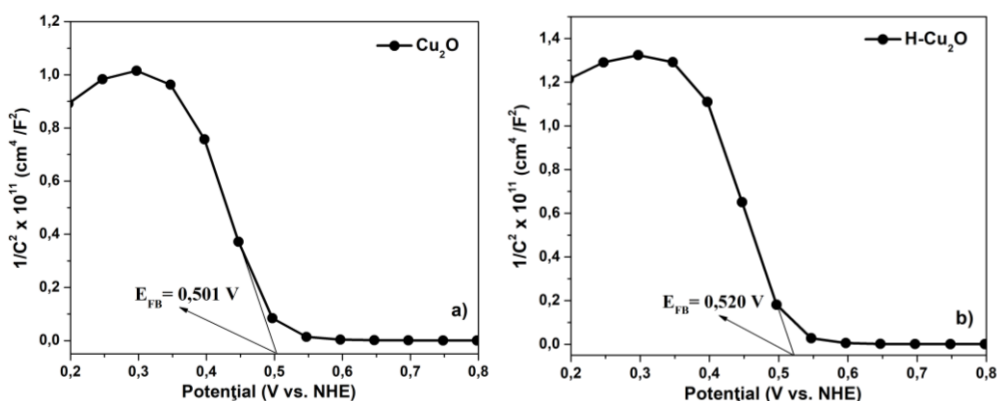


Figura 3.28. Comportarea Mott-Schottky a compușilor Cu_2O (a) și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ (b)

În urma măsurătorilor Mott-Schottky prezentate în figura 3.28 a compușilor Cu_2O obținut prin sinteza hidrotermală, respectiv $\text{H-Cu}_2\text{O}$ obținut prin tratarea în atmosferă cu 2% hidrogen a compusului Cu_2O obținut inițial, poate fi observată caracteristica negativă a pantelor dreptelor, aceasta fiind în conformitate cu particularitatea așteptată a semiconductorilor de tip-p, demonstrând totodată faptul că hidrogenul nu influențează în nici un mod tranziția tipului de conducție.

Prin utilizarea ecuației 3.4 și prin extrapolarea părții liniare a pantei dreptei $1/C^2$ la 0 (figura 3.28) au fost determinate potențialele de bandă ale semiconductorilor analizați. Astfel, se observă o mică deplasare spre valori mai pozitive a potențialului în cazul probei hidrogenate ($0,520 \text{ V}$ versus NHE), comparativ cu cel al probei nehidrogenate ($0,501 \text{ V}$ versus NHE), ducând astfel și la deplasarea nivelului Fermi în cazul $\text{H-Cu}_2\text{O}$ spre valori mai pozitive.

Pentru a calcula densitatea purtătorilor de sarcină majoritari (a golorilor), în cazul de față numărul acceptorilor N_A , s-a ținut cont de panta dreptei (figura 3.28), utilizând ecuația 3.5, considerând valoarea constantei dielectrice a Cu_2O ca fiind conform datelor din literatură, $7,6$ [178, 179].

Pentru proba inițială de Cu_2O numărul purtătorilor de sarcină a fost determinat ca fiind $N_A = 2,55 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, iar pentru proba hidrogenată $\text{H-Cu}_2\text{O}$ de $N_A = 3,07 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Se observă o ușoară creștere a numărului purtătorilor de sarcină în cazul probei hidrogenate, confirmând astfel rezultatele obținute în cadrul spectroscopiei PL, și anume faptul că hidrogenul duce la o diminuare a conținutului de defecte, reducând astfel și posibilele procese de recombinare.

Pentru a înțelege efectul benefic al hidrogenului asupra îmbunătățirii performanțelor celulelor pe bază de Cu_2O , dinamica sarcinilor a fost studiată utilizând spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) în cazul ambelor celule, atât a probei

de Cu_2O obținută prin sinteza hidrotermală, respectiv $\text{H-Cu}_2\text{O}$ obținută prin tratarea în atmosferă cu 2% hidrogen a compusului Cu_2O obținut inițial.

Măsurătorile electrochimice de impedanță au fost înregistrate utilizând același potențiostat ca și în cazul măsurătorilor Mott-Schottky, în condiții de iluminare (100 mW cm^{-2}) și la un potențial aplicat de $0,15 \text{ V}$ pentru ambele probe, atât Cu_2O , cât și $\text{H-Cu}_2\text{O}$. Frecvența a fost setată în domeniul $0,001 - 10 \text{ kHz}$, cu o mărime de 10 mV a semnalului de modulație.

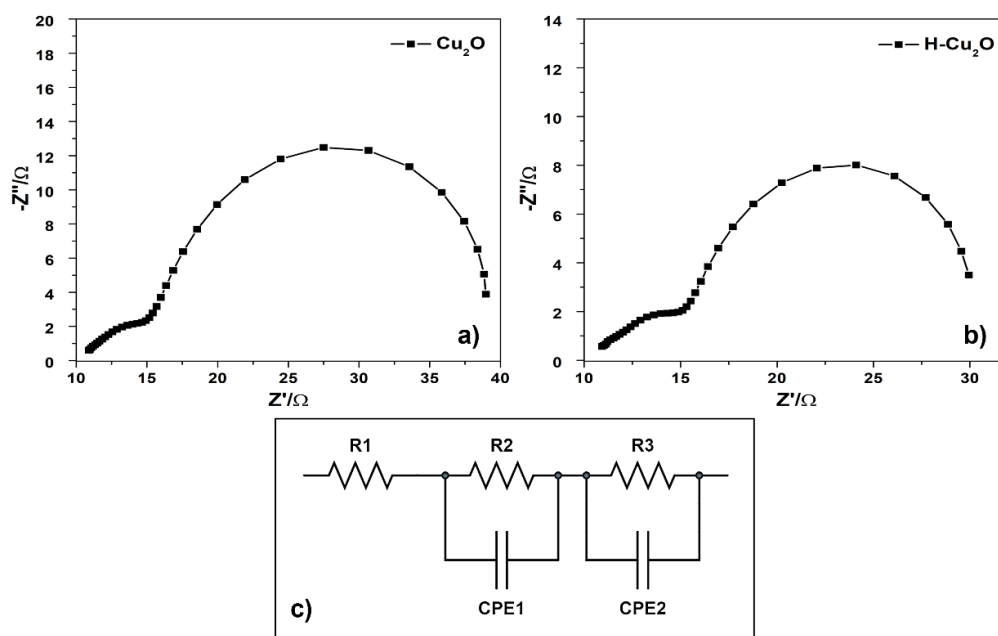


Figura 3.29. Măsurători EIS ale compușilor Cu_2O (a) și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ (b) și circuitul utilizat pentru prelucrarea datelor (c)

În figura 3.29 este prezentată diagrama Nyquist a celulelor solare sensibilizate cu colorant, utilizând Cu_2O și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ ca și fotocatozi și contraelectrozi de platină. Spectrul de impedanță este compus din două semicercuri, cel mai mare corespunzător domeniului de frecvență cuprins între 1 Hz și 1 kHz se suprapune cu cel de la frecvențe înalte și este descris de circuitul echivalent prezentat în figura 3.29 c, unde R_1 descrie rezistența internă a celulei asamblate [180], R_2 cuantifică rezistența de transfer de sarcini de la interfața CE/electrolit, și R_3 rezistența de transfer de sarcini de la interfața fotoelectrod/colorant/electrolit.

Se poate observa faptul că valorile rezistențelor R_1 și R_2 prezentate în tabelul 3.7 sunt constante, electrolitul și contraelectrodul, rămânând același pentru ambele celule DSSC. În cazul ambilor fotoelectrozi, valoarea mică a rezistenței R_3 de recombinare de la interfața fotoelectrod/colorant/electrolit, de ordinul a zeci de Ω , se datorează morfologiei poroase a Cu_2O ne-hidrogenat și $\text{H-Cu}_2\text{O}$, ceea ce oferă un bun contact între colorant și suprafața semiconductorilor și mai multe căi conductive pentru purtătorii de sarcină foto-generați [197, 198].

Tabel 3.7. Parametri EIS a celulelor solare sensibilizate cu colorant

Celula DSSC	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)
Cu ₂ O	10,45	16,60	40,8
H-Cu ₂ O	10,52	16,71	31,4

Pe de altă parte, rezistența mai mică de recombinare R3 în cazul probei hidrogenate comparativ cu cea ne-hidrogenată, sugerează faptul că recombinațiile de la suprafața oxid semiconductor/colorant/electrolit este redusă de inserția hidrogenului în sistem și poate explica creșterea foto-curentului observat în cadrul studiului proprietăților electrice de curent-tensiune a celulelor solare pe bază de Cu₂O și H-Cu₂O sensibilizate cu colorant.

Odată cu creșterea curentului de scurt-circuit J_{SC} are loc și o scădere a duratei de viață a purtătorilor de sarcină, ducând astfel și la o scădere a tensiunii de circuit deschis V_{OC} , acest fapt fiind vizibil și în cazul probei hidrogenate [199].

3.2.3. Mecanismul de conducere a DSSC având la bază oxidul de cupru hidrogenat

Cunoașterea benzilor energetice specifice materialului semiconductor utilizat în construcția DSSC, în special a benzilor de conducere și de valență, este imperios necesară în vederea înțelegerii, explicării și optimizării mecanismelor care duc la generarea fotocurentului în cadrul celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-p.

Marginea benzii de valență, E_V , a semiconductorilor utilizați în acest studiu, și anume a Cu₂O obținut prin sinteza hidrotermală și a H-Cu₂O obținut prin tratarea în atmosferă cu 2% hidrogen a compusului Cu₂O obținut inițial, a fost determinată utilizând ecuațiile (3.6) și (3.7) [182].

Astfel, marginea benzii de valență a probelor analizate a fost determinate ca fiind 0,534 V vs. NHE în cazul oxidului de cupru ne-hidrogenat, și respectiv 0,558 V vs. NHE pentru oxidul de cupru hidrogenat.

Ținând cont și de valorile benzilor interzise specifice Cu₂O și H-Cu₂O determinate prin spectroscopie UV-Vis și prelucrarea spectrului de reflectanță difuză, au fost determinate și marginile benzilor de conducție a oxizilor de cupru analizați prin calculul diferenței dintre valorile benzilor de valență obținute anterior și cele ale benzilor interzise specifice acestora.

Astfel, marginea benzii de conducție a probelor analizate a fost determinate ca fiind -1,48 V vs. NHE în cazul oxidului de cupru ne-hidrogenat, și respectiv -1,22 V vs. NHE pentru oxidul de cupru hidrogenat.

Luând în considerare datele prezentate în studiile realizate de către Larabi A. și coautorii [184], și anume faptul că hidrogenul se localizează preferențial în siturile tetraedrice din matricea oxidului de cupru (I) și ținând cont de toate rezultatele obținute în studiile prezentate anterior, am realizat o reprezentare schematică a mecanismului de deplasare a electronilor în cadrul celulei DSSC de tip-p, utilizând fotoelectrodul pe bază de H-Cu₂O depus pe substrat de FTO, un contraelectrod pe bază de platină, colorantul sensibilizator P1 și electrolitul bazat pe cuplul redox I^-/I_3^- (figura 3.30).

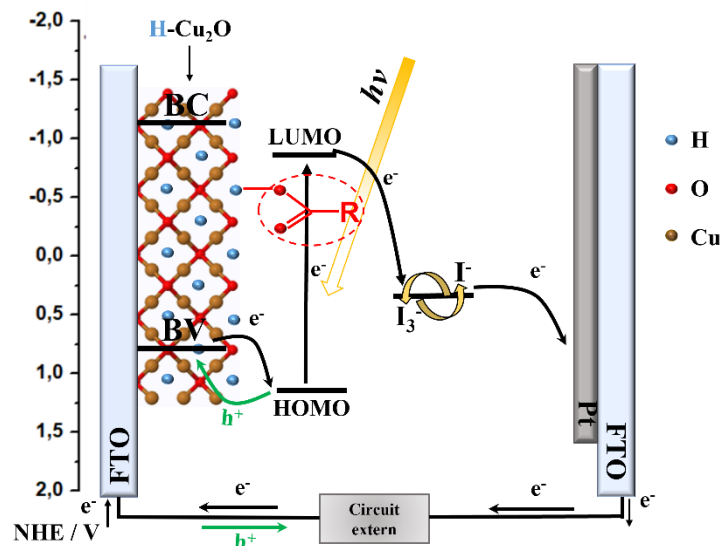


Figura 3.30. Schema diagramei energetice a celulei DSSC compusă, utilizând fotoelectrodul pe bază de H-Cu₂O depus pe substrat de FTO, un contraelectrod pe bază de platină, colorantul P1 și electrolitul bazat pe cuplul redox I⁻/I₃⁻.

3.3. Îmbunătățirea performanțelor fotovoltaice ale celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-p pe bază de Cu₂O prin utilizarea unui fotocatod poros și flexibil pe substrat metalic

Celulele solare sensibilizate cu colorant (DSSC) pot fi considerate ca fiind unul dintre candidații ideali pentru dezvoltarea celulelor solare flexibile, utilizate atât în aplicații exterioare, cât și interioare. Unul dintre componentele cheie ale celulelor DSSC flexibile este substratul flexibil, printre acestea cele mai utilizate substraturi raportate în literatură pot fi catalogate în substraturi din materiale plastice (PET, PEDOT, PEN acoperit cu un strat de ITO sau FTO transparent și conductiv) și substraturi metalice (Ti, Fe, Zn, Ni, Co, Al) [200-207].

Substraturile de plastic însă nu sunt cea mai bună alegere când vine vorba de comercializarea DSSC flexibile, datorită costurilor asociate fabricării fotoelectrozilor și limitării în ceea ce privește utilizarea temperaturilor mari necesare sinterizării substraturilor conductoare. Prezintă o conductivitate electrică superioară și un efect benefic asupra transferului de sarcini electrice, o alternativă potrivită sunt substraturile metalice, acestea putând fi utilizate pentru producția de DSSC roll-to-roll. Totuși DSSC realizate pe substrat metalic prezintă și dezavantaje, precum reflectivitatea optică ridicată în domeniul vizibil și formarea straturilor izolatoare de oxid pe suprafața metalică (în cazul Al, Co, Ni), blocând astfel transferul de electroni [208].

Dintre substraturile metalice cel mai des utilizate sunt foliile de titan, fiind intens studiate ca și substrat metalic în componența fotoanozilor celulelor DSSC de tip-n datorită similitudinilor chimice cu filmul de TiO₂ mezoporos. Eficiența energetică

cea mai mare obținută sub iradierea de 1 soare, a fost de 7,2 %, utilizând o pastă de TiO_2 depusă pe o folie de titan și sinterizată la temperatura de 500°C [201]. Pe de altă parte, au fost realizate puține studii privind utilizarea foliilor metalice ca și substrat al fotocatodului în componența DSSC de tip-p. Cea mai mare eficiență obținută fiind de 0,0363% prin utilizarea fotocatodului format dintr-un strat de NiO depus pe o folie de nichel metalic, dată de un curent de scurt-circuit (J_{sc}) $0,899 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, tensiunea (V_{oc}) 132 mV și un factor de umplere (FF) de 30% [202].

Până în prezent, folia metalică de Cu nu a fost utilizată ca și substrat al fotocatodului în DSSC de tip-p, numai în componența contraelectrodului [166]. Cuprul prezintă însă o bună conductivitate electrică, cu efecte benefice asupra proceselor de colectare și transfer a sarcinilor electrice, precum și o abilitate sporită de colectare a radiației luminoase dată de capacitatea de reflexie a luminii transmise [209].

În acest capitol s-au urmărit performanțele date de celulele DSSC de tip-p alcătuite dintr-un fotocatod bazat pe substrat flexibil de Cu și strat semiconductor de Cu_2O depus pe acesta printr-un proces hidrotermal la 180°C timp de 24 h, utilizând etilceluloza (EC) și polivinilpirolidona (PVP) ca și agenți surfactanți pentru realizarea unor formațiuni poroase capabile de îmbunătățirea proprietăților adsorbante a materialului semiconductor, și testate utilizând contraelectrozi pe bază de platină. Cea mai bună celulă obținută, la iradierea sub un soare, a generat o densitate de curent de $11,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, tensiunea de 0,502 V și o eficiență de conversie a energiei solare în energie electrică de 1,32%. S-a obținut astfel cea mai mare valoare a densității de curent raportată până în prezent la utilizarea fotocatodului flexibil de Cu_2O depus pe substrat de Cu.

3.3.1. Condiții experimentale

a. Sinteza oxidului de cupru (I) depus pe substratul de Cu și utilizat în fabricarea fotocatodului

În cadrul prezentei cercetări, în vederea **obținerii oxidului de cupru (I) - Cu_2O în fază pură pe substratul metalic de Cu**, au fost utilizați ca și precursori ai cuprului acetatul de cupru (II) monohidrat ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$) și o plăcuță de cupru cu dimensiunea de $20\times 20\times 0,25 \text{ mm}^3$. Polivinilpirolidona (PVP) și etilceluloza (EC) au fost utilizați ca și aditivi în vederea obținerii unei structuri poroase a materialului, cu scopul unei mai bune adsorbții a colorantului. Metoda de sinteză utilizată a fost metoda hidrotermală, fiind aleasă datorită controlului bun al morfologiei produșilor obținuți în urma reacțiilor.

Proiectarea și realizarea experimentelor a fost realizată pe baza protocolului de lucru prezentat în cadrul subcapitolului 3.1, diferența este că au fost utilizate doar plăcuțele de Cu acoperite cu un strat semiconductor de Cu_2O de diferite morfologii sintetizate prin metoda hidrotermală în vederea realizării unor fotoelectrozi flexibili de tip-p.

Pentru a înțelege efectul surfactanților, respectiv a EC și PVP, asupra mecanismului de formare a stratului de oxid semiconductor la suprafața plăcuței metalice, a fost realizat același experiment fără utilizarea aditivilor. Astfel, plăcuțele de Cu acoperite cu Cu_2O obținute din sinteză sunt denumite: $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (plăcuța sintetizată fără agent surfactant prin metoda hidrotermală), $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_PVP}$ și respectiv $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_EC}$. Condițiile experimentale sunt prezentate în tabelul 3.8.

Tabelul 3.8. Condiții experimentale de sinteză a materialelor

Material obținut	(CH ₃ COO) ₂ Cu·H ₂ O (g)	H ₂ O (mL)	PVP (g)	EC (g)	Timp (h)	Temperatura (°C)
Cu/Cu ₂ O	2,4	30	-	-	24	180
Cu/Cu ₂ O_PVP	2,4	30	1,2	-	24	180
Cu/Cu ₂ O_EC	2,4	30	-	1,2	24	180

b. Realizarea componentelor și asamblarea celulelor solare sensibilizate cu colorant

Imaginile plăcuțelor de Cu acoperite cu un strat de Cu₂O obținute în urma procesului de sinteză hidrotermală la 180°C timp de 24h sunt prezentate în figura 3.31.

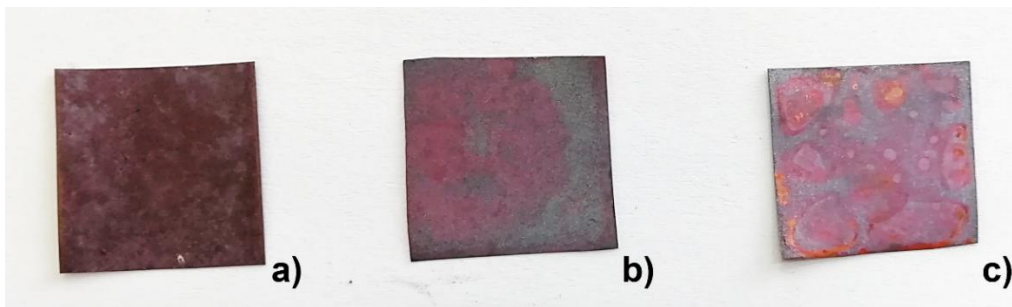


Figura 3.31. Imaginile fotocatozilor flexibili în dimensiune reală (20mm×20mm) a Cu/Cu₂O_EC (a), Cu/Cu₂O_PVP (b) și Cu/Cu₂O (c)

Se poate observa din figura 3.31 calitatea depunerii și a uniformității filmelor date de utilizarea sau nu a agentului surfactant. Realizarea celorlalte componente necesare în vederea asamblării celei DSSC, precum și asamblarea propriu-zisă are la bază următorul protocol de lucru:

- *Pregătirea fotoelectrodului* – fotocatozii astfel obținuți, și anume Cu/Cu₂O, Cu/Cu₂O_PVP și Cu/Cu₂O_EC, sunt parțial șlefuiți în vederea îndepărtării stratului de oxid de pe ambele părți ale plăcuței, pentru realizarea unui mai bun contact ohmic când are loc testarea J-V și respectiv EIS a celulelor;
- *Realizarea contraelectrozilor* – în vederea realizării contraelectrodului pe bază de platină s-a tratat termic proba la temperatura de 400°C, timp de 30 de minute o soluție de acid hexa-cloroplatinic (H₂PtCl₆ – Sigma Aldrich) de concentrație 5 mM în izopropanol (Sigma Aldrich) depusă prin metoda spin-coating la o rotație de 1000 rpm, timp de 30 secunde pe substratul de FTO; ca și contraelectrod pe bază de Cu₂O a fost utilizată chiar plăcuța de cupru acoperită cu oxidul semiconductor rezultată în urma procesului de sinteză hidrotermală;
- *Realizarea electrolitului* – pentru obținerea electrolitului, având la baza cuplul redox I⁻/I₃⁻, s-a utilizat 1-butil-3-metilimidazolium iodură (BMII, 99%, Sigma Aldrich) 1M, iod (I₂,) 0,1M și 4-tert-butilpiridină (TBP, 98% Sigma Aldrich) 0,2 M dizolvate în acetonitril.

- *Asamblarea componentelor* – celula DSSC realizată prin utilizarea fotocatodului de Cu_2O depus pe substratul metalic de Cu și a contraelectrodului de platină a fost asamblată utilizând un separator tip grilă din material textil și fixată prin utilizarea unor cleme. Reprezentarea schematică a celulei asamblate este prezentată în figura 3.32.

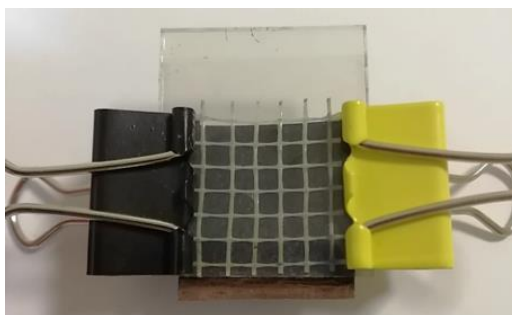


Figura 3.32. Reprezentarea schematică a celulei DSSC asamblate, utilizând electrod metalic $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ și contraelectrod de platină

3.3.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor și celulelor de tip DSSC realizate

a. Difrakție de raze X, DRX

Parametri dimensionali ai cristalelor, planele cristalografice, precum și spațierea între acestea au fost studiate prin intermediul difracției de raze X, utilizând aparatul PW 3040/60 X'Pert PRO, având radiația $\text{Cu-K}\alpha$ cu lungimea de undă $\lambda=1,5418\text{\AA}$, datele fiind colectate în domeniul $2\theta=20-80^\circ$ și prelucrate cu ajutorul softului X'Pert HighScore Plus, având baza de date activă.

În figura 3.33 sunt prezentate spectrele de difracție de raze X ale plăcuțelor rezultate în urma procesului de sinteză hidrotermală, $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_PVP}$ și $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_EC}$, precum și spectrul de difracție de raze X al foliei de cupru utilizate în sinteză, fiind evidențiate și planele cristalografice (h k l). Astfel, în figura 3.33 este prezentat spectrul de difracție de raze X realizat pe suprafața plăcuței de Cu utilizate ca și precursor în procesul de sinteză hidrotermală, putând fi observate peak-urile specifice cuprului metalic, cu structură cubică și grupul spațial Fm-3m , fiind indexat conform fișei cu numărul 01-085-1326 [167]. Materialul precursor astfel utilizat nu conține impurități sau faze de cristalizare secundare, precum oxidul de cupru (I și II), demonstrând puritatea acestuia. Peak-urile de difracție regăsite la valori ale 2θ de $43,5^\circ$, $50,6^\circ$ și $74,2^\circ$ sunt atribuite planelor cristalografice (111), (200) și (220), fiind observată însă și o orientare preferențială de-a lungul planului (220), care este de asemenea indusă și păstrată la creșterea tuturor filmelor subțiri de Cu_2O .

În urma tratării hidrotermale a filmelor de Cu în soluție apoasă, timp de 24 h la o temperatură de 180°C , cu și fără adaosul de PVP sau EC în soluția de sinteză, se preconizează formarea fazei de Cu_2O pe folia de Cu în urma reacției redox dintre Cu^{2+} și substratul de Cu în soluție apoasă. Filmele prezintă un amestec de Cu și Cu_2O , maximele de difracție centrate la valori ale 2θ de $29,6^\circ$, $36,5^\circ$, $61,4^\circ$ și $73,6^\circ$ fiind atribuite fazei cubice a Cu_2O , confirmând formarea unor filme de Cu_2O cristaline, cu aceeași orientare preferențială de-a lungul planului (220).

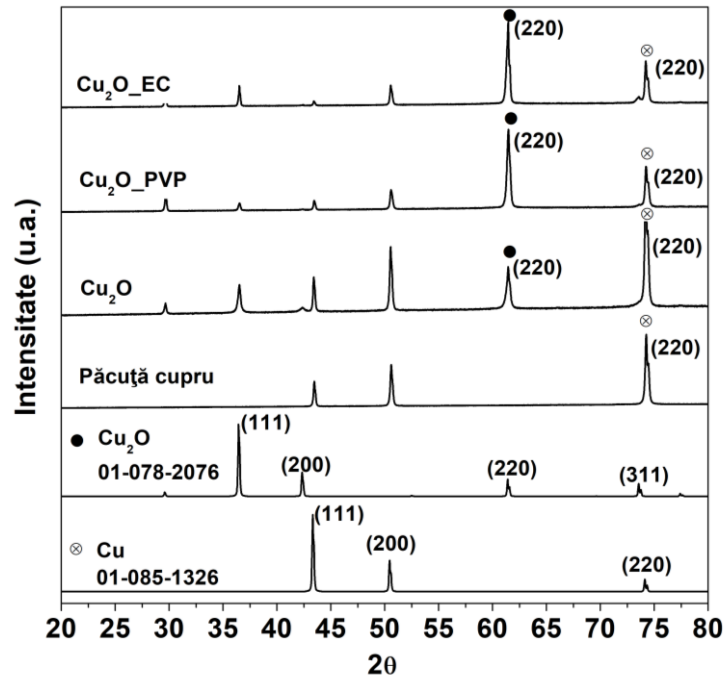


Figura 3.33. Spectrele de difracție de raze X ale plăcuței de cupru utilizate ca și substrat și al electrozilor de Cu/Cu₂O, Cu/Cu₂O_PVP și Cu/Cu₂O_EC [210]

Dimensiunea cristalitelor și tensiunile de rețea au fost determinate pentru fiecare film subțire conform ecuației Williamson-Hall (W-H) [211]:

$$\beta \cos \theta = 0,9 \frac{\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (3.8)$$

unde: λ - lungimea de undă a radiației de raze X;
 β - lățimea completă la jumătate maximă (FWHM) și
 θ - unghiul corespunzător maximelor de difracție.

„D” este definit ca fiind mărimea efectivă a cristalului cu tensiunile de rețea și ϵ este valoarea efectivă a tensiunii rețelei. Parametrul $\beta \cos \theta$ a fost reprezentat grafic în funcție de $4 \sin \theta$, iar în urma fitării liniare, intersecția cu axa X dă valoarea lui D, iar din panta dreptei se determină valoarea lui ϵ .

Tabel 3.9. Dimensiunea cristalitelor și tensiunile de rețea ale filmelor de Cu₂O depuse.

Proba	Dimensiunea cristalitelor (nm)	Tensiuni de rețea (ϵ)
Cu ₂ O	54,5	0,0011
Cu ₂ O_PVP	88,8	0,0011
Cu ₂ O_EC	215,2	0,0014

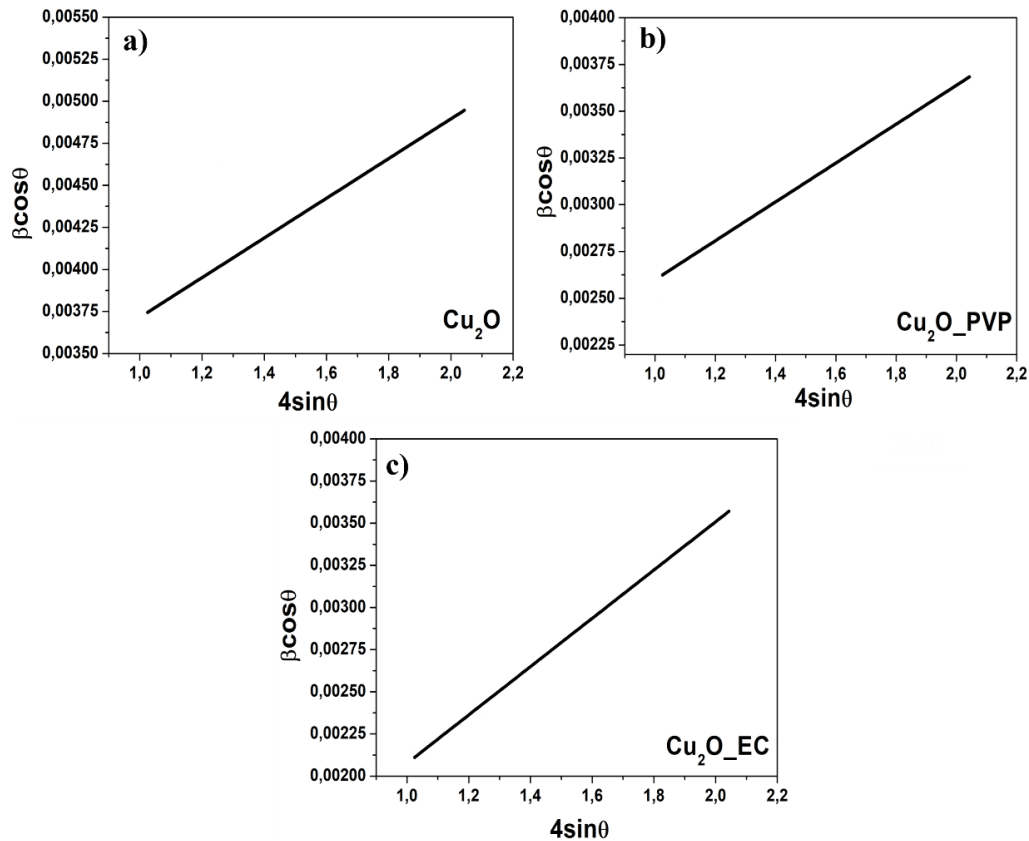


Figura 3.34. Diagramele W-H pentru Cu_2O (a), $\text{Cu}_2\text{O_PVP}$ (b) și $\text{Cu}_2\text{O_EC}$ (c) [210]

În figura 3.34 sunt prezentate diagramele W-H a filmelor subțiri de Cu_2O crescute pe substratul de cupru. Tensiunea pozitivă a tuturor filmelor a evidențiat faptul că sistemul este supus unei tensiuni de întindere. Conform tabelului 3.9., prezența agenților tensioactivi influențează cristalizarea particulelor de Cu_2O , mărimea cristalitelor crescând de la 54,5 nm la 88,8 nm în cazul utilizării PVP și, respectiv la 215,2 nm la utilizarea EC. În același timp, a fost observată o mică creștere a deformării rețelei în cazul introducerii surfactantului EC.

b. Microscopie electronică de baleiaj, SEM

În figura 3.35 sunt prezentate morfologiile specifice evoluției Cu_2O de la octaedrele distorsionate, în cazul probei sintetizate fără adaos de surfactant, până la structuri poroase. De asemenea, secțiunile transversale ale probelor obținute sunt prezentate în figura 3.36. Filmul de Cu_2O (Figura 3.35 (b)) preparat folosind PVP ca surfactant a crescut în forma unor octaedri distorsionați care prezintă morfologii stratificate, ușor poroase. Mecanismul responsabil pentru obținerea acestei morfologii

este prezentat anterior (Subcapitolul 3.1.), filmul Cu/Cu₂O_PVP fiind investigat ca și contra-electrod pentru o celulă solară sensibilizată cu colorant de tip-p bazată în întregime pe electrozi de Cu₂O.

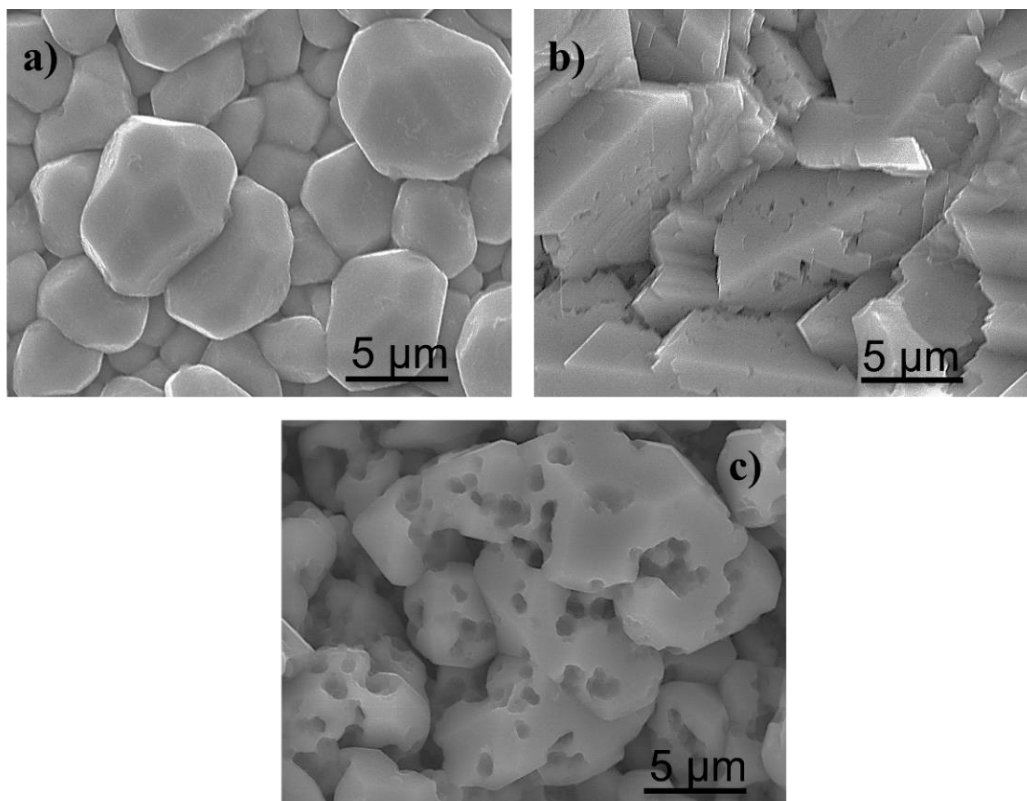


Figura 3.35. Imaginile SEM ale electrozilor de Cu/Cu₂O (a), Cu/Cu₂O_PVP (b) și Cu/Cu₂O_EC (c) [210]

În cazul utilizării EC ca surfactant adăugat, imaginea SEM (figura 35(c)) arată faptul că filmul subțire de Cu₂O constă din granule micrometrice poroase cu formă mai mult sau mai puțin octaedrică, diametrele porilor uniformi fiind de aproximativ 300 nm. Grosimea de câțiva microni a filmelor subțiri de Cu₂O a fost subliniată de SEM, utilizând proba în secțiune transversală (figura 36) și rata de depunere a procesului a fost de cca. 1 nm/s. Explicația plauzibilă pentru formarea porilor ar putea fi faptul că particulele de EC au „hidrofilizat” în prezența ionilor OH⁻ ai apei din soluția apoasă acidă [212]. La 180°C, are loc descompunerea particulelor de surfactant, iar octaedrele distorsionate dezvoltă porii observați în imaginea SEM.

De asemenea, a fost studiată și distribuția mărimii porilor din probe (figura 3.37), obținându-se o dimensiune relativă a porilor între 140 nm și 498 nm, cu o medie de 290 nm pentru proba Cu/Cu₂O_PVP, în timp ce proba Cu/Cu₂O_EC prezintă pori cu dimensiuni între 390 nm și 1400 nm având media de 880 nm. Astfel, ca și tip de structură poroasă aceștia se încadrează în tipul macroporilor, prezentând valori mai mari de 50 nm.

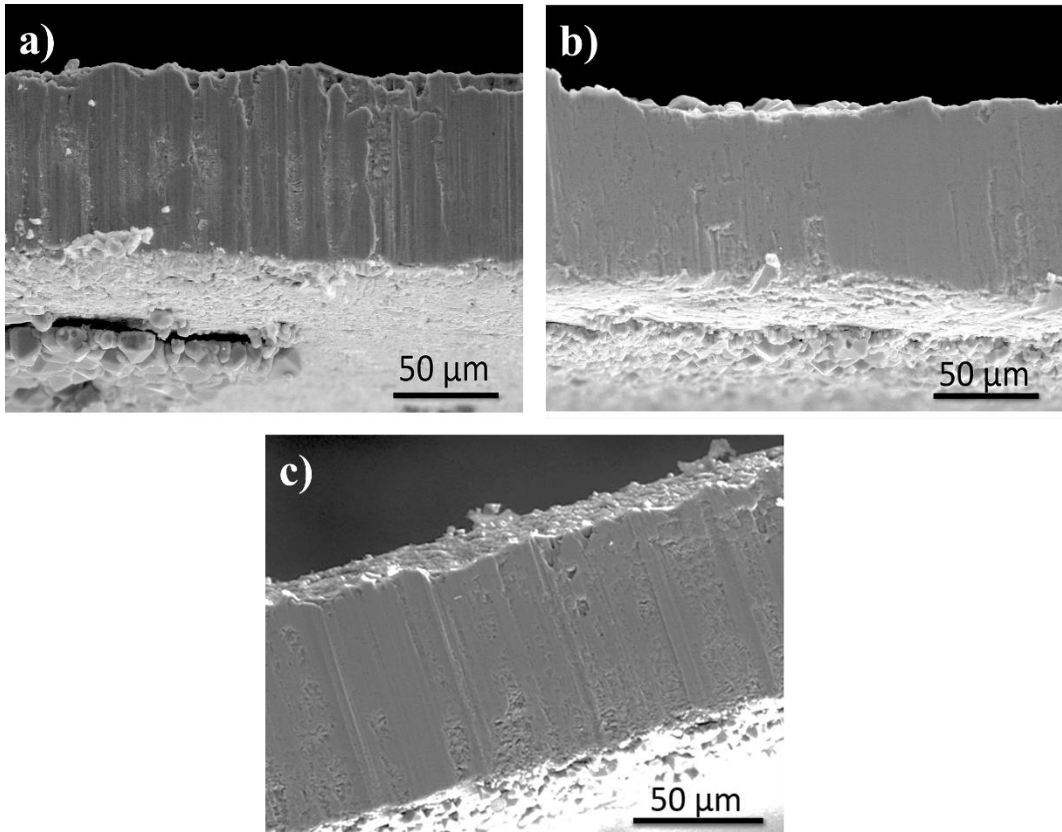


Figura 3.36. Secțiunile transversale ale electrozilor de Cu/Cu₂O (a), Cu/Cu₂O_PVP (b) și Cu/Cu₂O_EC (c) [210]

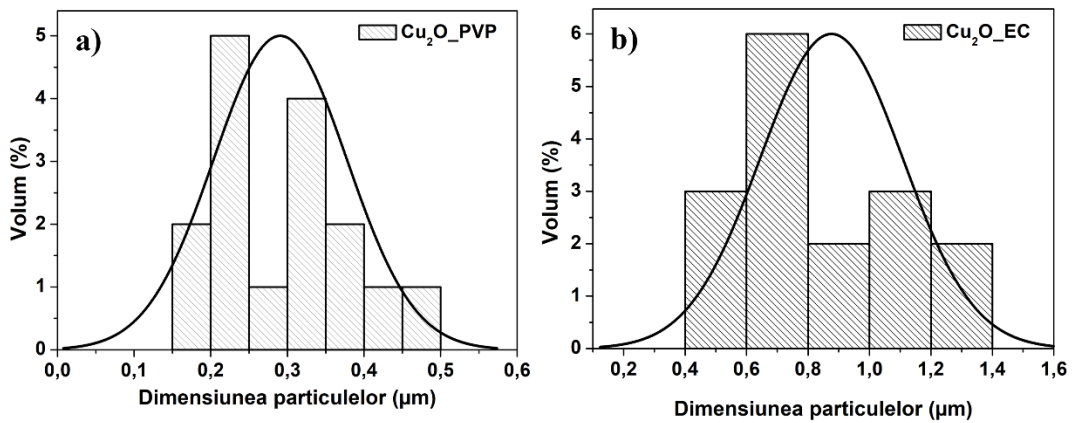


Figura 3.37. Distribuția mărimii porilor pentru Cu₂O_PVP (a) și Cu₂O_EC (b) [210]

c. Proprietățile optice

Pentru studierea proprietăților optice ale fotocatozilor obținuți am utilizat spectroscopia UV-Vis. Spectrele de reflectanță difuză au fost colectate pe domeniul de 350-800 nm la temperatura camerei, iar pentru convertirea lor în spectre de absorbție a fost folosită relația Kubelka-Munk descrisă în subcapitolul 3.1.

Benzile interzise ale materialelor de fotocatod au fost determinate prin aplicarea relației dintre coeficientul de absorbție și energia fotonică, descrisă în subcapitolele anterioare, urmată de extrapolarea părții liniare a dreptei obținute prin reprezentarea grafică a $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, unde α este coeficientul de absorbție, iar $h\nu$ energia fotonilor.

În cazul probei Cu/Cu₂O am obținut o valoare a energiei benzii interzise de 1,93 eV (figura 3.38), fiind observată o ușoară scădere a acesteia, la 1,91 eV și respectiv 1,87 eV, odată cu adăugarea de surfactanți în sistem (figura 3.39 a și b). Toate valorile obținute sunt în concordanță și apropiate cu domeniul de 1,7-2 eV prezentat în alte studii din literatura de specialitate [213].

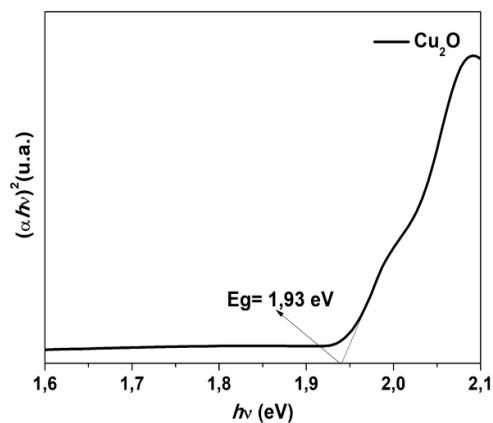


Figura 3.38. Banda interzisă a fotocatodului Cu/Cu₂O

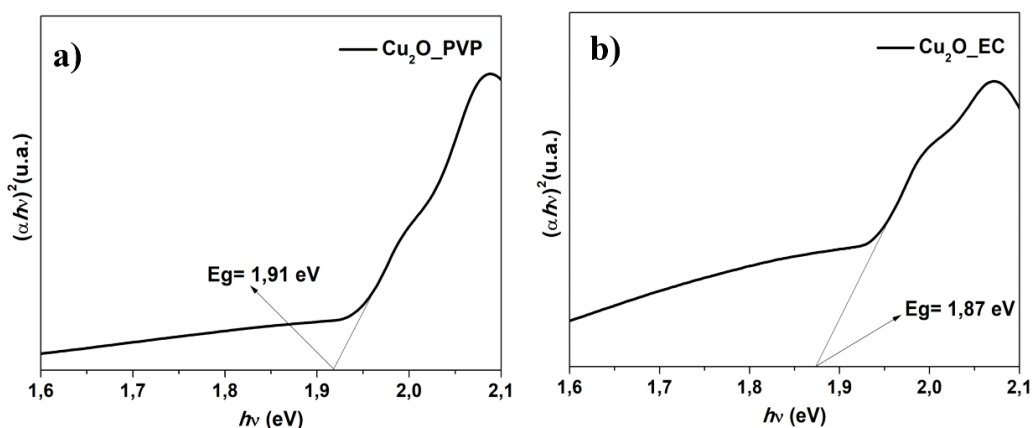


Figura 3.39. Banda interzisă a compușilor Cu/Cu₂O_PVP (a) și Cu/Cu₂O_EC (b)

Pentru a obține mai multe informații despre efectul surfactantului și al colorantului asupra performanței fotovoltaice a celulelor solare flexibile pe bază de Cu_2O am realizat spectrele de absorbție ale fotocatozilor cu și fără colorant adsorbit.

În urma analizării spectrului de absorbție (figura 3.40), se poate observa faptul că surfactantul a îmbunătățit vizibil absorbția luminii pe întreg domeniul de lungimi de undă, cu un domeniu de absorbție considerabil crescut în cazul utilizării etilcelulozei. O posibilă explicație a acestui comportament este corelat cu morfologia specifică a filmului de $\text{Cu}_2\text{O}_{\text{EC}}$, structura poroasă, acționând ca și capcană de lumină care are ca rezultat o capacitate foarte eficientă de captare a luminii [214]. Această extindere a absorbției spre regiunea luminii din vizibil este păstrată atât în cazul fotocatozilor încărcăți cu colorant cât și a celor ne sensibilizați, încărcarea cu colorant prezentând însă un efect de creștere a intensității spectrului de absorbție. O astfel de absorbție eficientă a luminii din vizibil are un efect direct asupra densității ridicate a curentului de scurtcircuit generată în celulele solare flexibile pe bază de fotocatozi de Cu_2O poroși fără lianți organici.

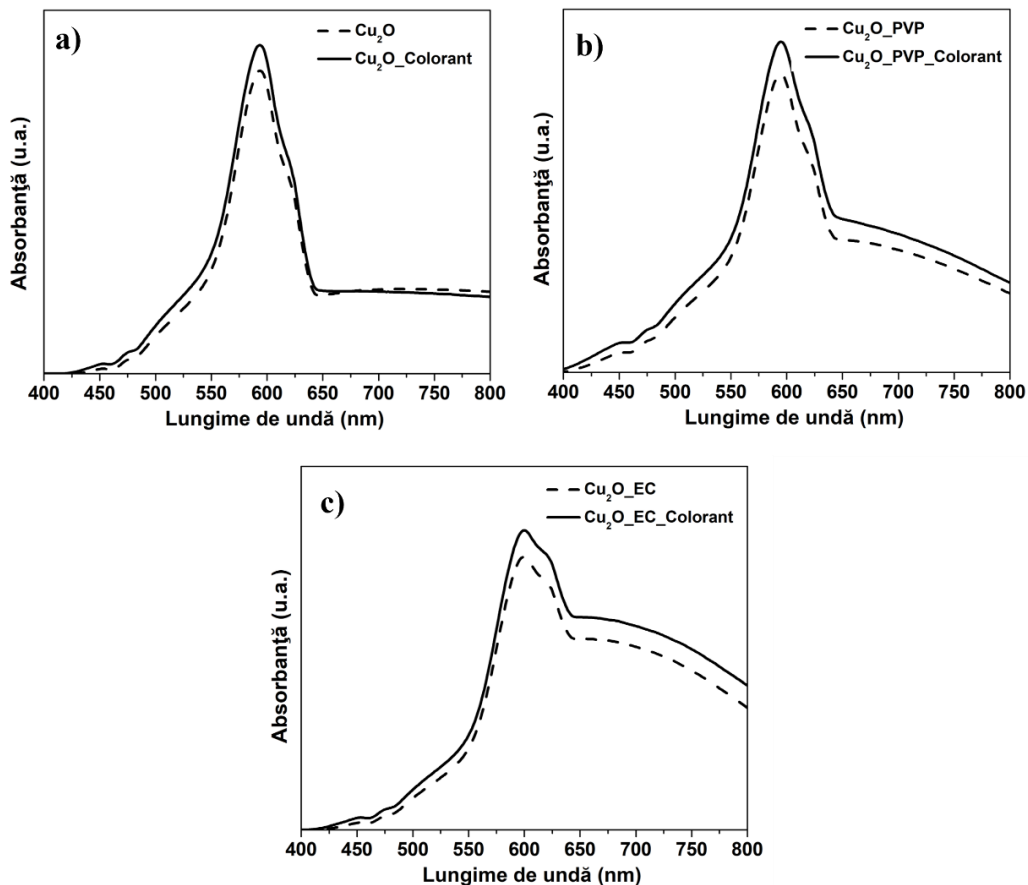


Figura 3.40. Spectrele de absorbție a $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (a), $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}_{\text{PVP}}$ (b) și $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}_{\text{EC}}$ (c) cu colorant (linie plină) și fără colorant (linie întreruptă)

În plus, capacitatea de încărcare cu colorant a fiecărui fotocatod a fost obținută din spectrele de absorbție a colorantului desorbit de pe suprafața

fotocatozilor. Înainte de analizarea probelor, cinci concentrații diferite de colorant P1 în soluția de desorbție au fost măsurate utilizând spectroscopia de absorbție UV-Vis, pentru a determina curba de calibrare a colorantului (figura 3.41 a, b).

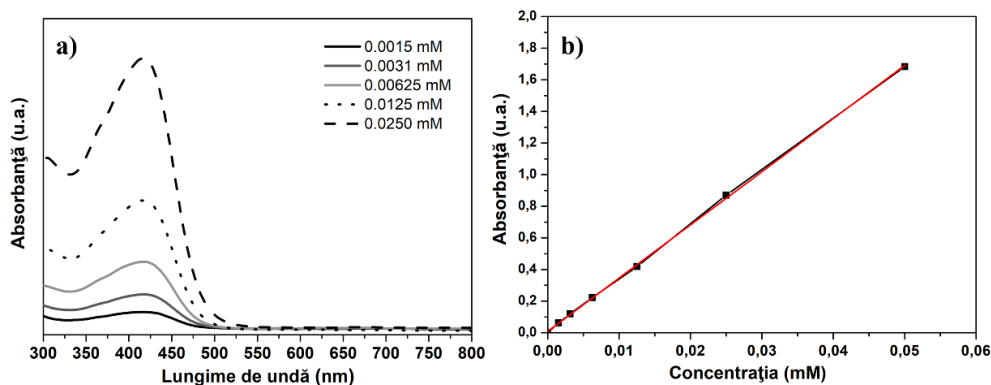


Figura 3.41. Spectrele de absorbție a colorantului P1 la diferite concentrații stabilite (a) și curba de calibrare a colorantului (b)

Cantitatea exactă de colorant încărcată pe suprafața fiecărui fotocatod (figura 3.42) a fost determinată prin tehnica de adsorbție-desorbție [215] și măsurată utilizând panta dreptei de calibrare realizată anterior. Moleculele de colorant au fost desorbite de la suprafața fotocatozilor prin imersarea acestora într-o soluție de NaOH 0.1 M în H₂O și etanol (1:1).

Cea mai mare cantitate de colorant adsorbit la suprafața fotocatozilor a fost determinată pentru proba Cu/Cu₂O_PVP ($0,82 \times 10^{-8}$ mol·cm⁻²) comparativ cu Cu/Cu₂O_EC ($0,66 \times 10^{-8}$ mol·cm⁻²) și Cu/Cu₂O ($0,62 \times 10^{-8}$ mol·cm⁻²), confirmând astfel faptul că dimensiunea porilor afectează direct capacitatea de încărcare a colorantului și invers capacitatea de recoltare a luminii.

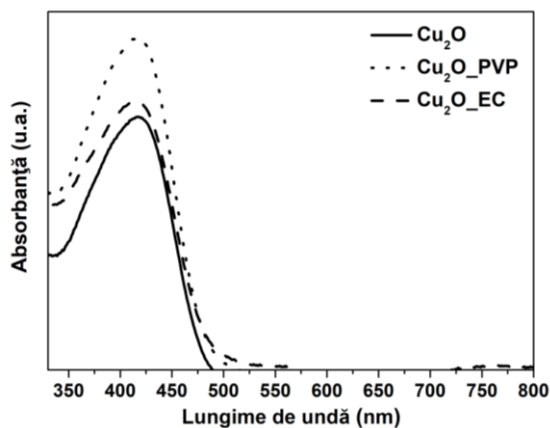


Figura 3.42. Spectrul de absorbție a Cu/Cu₂O (linie plină), Cu/Cu₂O_PVP (linie punctată) și Cu/Cu₂O_EC (linie întreruptă)

Ca metodă complementară pentru a distinge fazele oxidului de pe suprafața plăcuțelor de cupru, au fost efectuate măsurători Micro-Raman pe un modul Nanonics

Raman montat pe un Microscop optic-Olympus. Excitația Raman a fost realizat cu un laser cu ioni de argon, de tipul Stellar Pro Modulaser, la o lungime de undă selectată de 514 nm. Semnalul Raman a fost detectat cu ajutorul spectrometrului ANDOR SR 500i-A-R echipat cu fotoluminescență CCD.

Semnalele Raman dominante observate în Cu_2O se datorează modurilor active IR sau modurilor caracteristice defectelor, iar singurele vibrații active Raman din Cu_2O aparțin simetriei T_{2g} triplu degenerat. Simetriile modurilor de vibrație la $k = 0$ sunt A_{2u} , E_u , T_{2g} , $3T_{1u}$ și T_{2u} . Modurile A_g și B_g Raman sunt observate numai în cazul prezenței materialelor CuO sau Cu_4O_3 [190, 216, 217].

Spectrele Raman ale tuturor filmelor de Cu_2O depuse pe Cu (figura 3.43) au arătat semnalele Raman cu un mod A_{2u} la 282 cm^{-1} , un mod multi-fotoni la 415 cm^{-1} , modul T_{2g} la 489 cm^{-1} și modul T_{1u} (TO) la 630 cm^{-1} , ceea ce confirmă prezența exclusivă a oxidului de cupru (II) în totalitate la suprafața fotocatozilor. De asemenea poate fi observată și o lărgime a maximelor spectrului în cazul probei $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_EC}$, fapt atribuit izolării fononilor optici din structura poroasă [218].

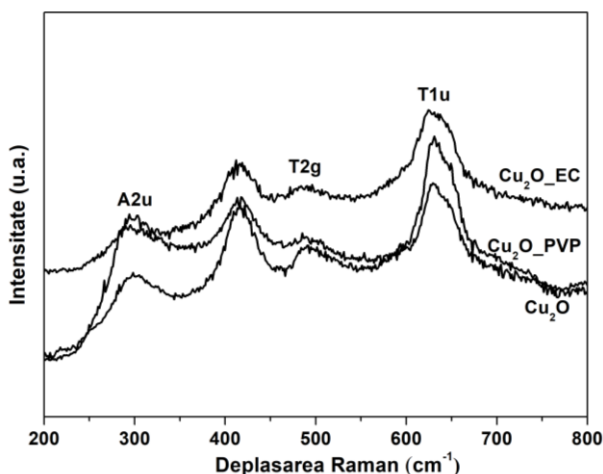


Figura 3.43. Spectrele Raman ale $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_PVP}$ și $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_EC}$ [210]

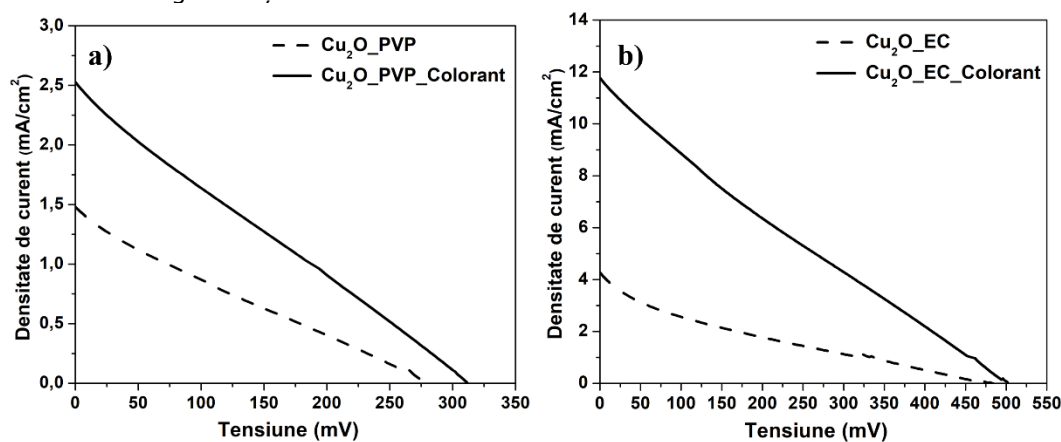
d. Proprietățile curent-tensiune (J-V) ale DSSC

Pentru a studia caracteristicile de performanță a celulelor solare sensibilizate cu colorant folosind ca și materiale pentru fotocatod Cu_2O depus pe plăcuță de Cu utilizând doi compuși surfactanți, PVP și EC, și testați utilizând contra-electrozi de platină, s-a utilizat un multimetru digital Keithley 2450 SourceMeter de la SMU Instruments. Măsurătorile curent-tensiune (J-V) au fost realizate utilizând un simulator solar cu puterea de $100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1.5G AM) și sunt prezentate în figura 3.44, iar în tabelul 3.10 sunt prezentate valorile parametrilor de performanță obținute.

Tabel 3.10. Caracteristicile de performanță a celulelor solare realizate utilizând fotocatozii de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ și testate cu un contraelectrod de platină.

Probă	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
Cu_2O	0,28	122	-	-
$\text{Cu}_2\text{O_Colorant}$	0,45	300	-	-
$\text{Cu}_2\text{O_PVP}$	1,5	280	22,8	0,094
$\text{Cu}_2\text{O_PVP_Colorant}$	2,5	313	24,5	0,192
$\text{Cu}_2\text{O_EC}$	4,27	484	17,5	0,362
$\text{Cu}_2\text{O_EC_Colorant}$	11,7	502	22,4	1,326

Celula solară realizată cu fotocatodul de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ sintetizat fără adaos de surfactant și ne-sensibilizată cu colorant a dat rezultate scăzute, obținându-se valori de $0,28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectiv $0,12 \text{ V}$. Odată cu încărcarea fotoelectrozilor cu colorantul P1 o creștere atât a curentului de scurt-circuit, cât și a tensiunii debitate de către celulă poate fi observată, ajungând la valori de $0,45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ și $0,30 \text{ V}$. Eficiențele celulelor astfel testate nu au putut fi calculate datorită neuniformității filmelor, ceea ce a dus la iregularități ale curbelor J-V.

**Figura 3.44.** Curbele J-V ale compușilor $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_PVP}$ (a) și $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_EC}$ (b) testați cu și fără coloranți, utilizând contraelectrozi de platină [210]

O eficiență de 0,094% a fost obținută în cazul celulei realizate cu fotocatodul de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_PVP}$ sintetizat cu adaos de PVP și ne-sensibilizată cu colorant, generând un curent de $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ și o tensiune de $0,280 \text{ V}$. Sensibilizarea fotoelectrodului duce la creșterea eficienței la 0,19 %, și implicit a parametrilor fotovoltaici la $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ și $0,313 \text{ V}$ (Figura 3.44 a).

Din figura 3.44 b se poate observa faptul că sensibilizarea cu colorant a electrozului sintetizat cu EC și denumit $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_EC}$ a dus la o îmbunătățire

remarcabilă a performanței generale ale celulei, debitând un curent de $11,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ și o tensiune de $0,502 \text{ V}$, comparativ cu $4,27 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ și $0,48 \text{ V}$ generați de celula realizată din fotocatodul neîncărcat cu colorant. Astfel, chiar dacă factorul de umplere (FF) este scăzut, $22,4 \%$, o eficiență de conversie de $1,32 \%$ a fost obținută reprezentând cel mai mare record pentru DSSC de tip p în condiții similare. Această valoare scăzută a factorului de umplere este o caracteristică observată și în cazul utilizării altor electrozi flexibili, cum este și cazul electrodului metalic de Ni/NiO care are un FF similar, de $30,6\%$ [202].

De asemenea, din inversul pantei curbei J-V, în jurul valorilor V_{OC} și respectiv J_{SC} , au fost calculate rezistența în serie (R_s) și rezistența de șunt (R_{sh}), folosind ecuațiile (3.9) și (3.10) [219] și sunt prezentate în tabelul 3.11:

$$R_{sh} = \frac{V_{mp}-0}{I_{sc}-I_{mp}} = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (3.9)$$

$$R_s = \frac{V_{oc}-V_{mp}}{I_{mp}-0} = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (3.10)$$

Creșterea valorii V_{OC} corelată cu scăderea valorilor E_{FB} , R_s și R_{sh} ale fotoelectrozilor de Cu/Cu₂O sintetizați utilizând surfactanții EC și PVP, poate fi explicată de reducerea mecanismelor de recombinare. Valorile FF și forma curbelor J-V sunt determinate de valorile rezistențelor R_s și R_{sh} date de către celulele solare [199].

Tabel 3.11. Valorile rezistențelor serie (R_s) și de șunt (R_{sh}) obținute din datele J-V

Probă	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
Cu₂O_PVP	207,8	173,8
Cu₂O_PVP_Colorant	126,2	115,6
Cu₂O_EC	162	86,1
Cu₂O_EC_Colorant	47,4	38,8

Creșterea concentrației purtătorilor de sarcină în cazul probei sintetizate utilizând EC, comparativ cu cea în care se utilizează PVP, a cauzat scăderea valorilor R_s și R_{sh} . Această scădere a fost și mai mult influențată la încărcarea cu colorant a fotoelectrodului.

În cazul celulelor solare sensibilizate cu colorant, R_s este suma rezistențelor de transfer de sarcină de la interfața dintre contraelectrodul de Pt și fotoelectrod, rezistența filmului transparent conductor și rezistența la difuzie a ionilor I_3^- în electrolit. În cazul de față, primele două rezistențe sunt datorate proprietății materialului și nu pot schimba valoarea R_s . Astfel, principalul factor responsabil pentru scăderea rezistenței serie este rezistența de difuzie a ionilor I_3^- în electrolit. În cazul ambelor celule ne-sensibilizate cu colorant, electrolitul se află în contact direct cu suprafața filmului de Cu₂O, pe când în cazul celulelor sensibilizate cu colorant contactul se realizează între electrolit și suprafața încărcată cu colorant a Cu₂O, însemnând o suprafață mai mare de contact care cauzează accelerarea transferului de sarcini de la electrolit către colorantul oxidat, îmbunătățind astfel rata de reducere a I_3^- și prin urmare scăderea R_s .

Rezistența de șunt, R_{sh} , este dată de interfața Cu_2O /colorant/electrolit și este atribuită transferului de electroni înapoi de la Cu_2O spre electrolit. Astfel, fotocatozii flexibili de CuO pe substrat de Cu metalic sunt responsabili de rezistența de șunt scăzută ce furnizează o cale de substituție pentru curentul generat de radiația luminoasă, ducând la o scădere a factorului de umplere.

e. Proprietățile electrochimice

Investigații electrochimice de tipul analizei Mott-Schottky (M-S) au fost realizate în vederea determinării tipului de conducere al materialelor semiconductoare (tip-p sau tip-n), a potențialului de bandă continuă (flat-band) al acestora, precum și a densității purtătorilor de sarcină majoritari.

Măsurătorile au fost realizate utilizând un potențiostat Autolab model PGZ 402 și o celulă cu 3 electrozi, folosind ca și contraelectrod un fir de platină, probele de analizat $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_PVP}$, $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_EC}$ și $\text{H-Cu}_2\text{O}$ ca și electrozi de lucru (1 cm^2), ca și electrod de referință un electrod apos bazat pe Ag/AgCl în contact cu o soluție saturată de KCl , iar ca și soluție conductoare s-a utilizat o soluție apoasă de Na_2SO_4 $0,1\text{M}$. Valoarea capacității la interfață a fost măsurată în intervalul de potențial $-0,2 - 0,8 \text{ V}$, cu pasul potențialului de 25 mV , la o frecvență de 1 kHz și o amplitudine de 20 mV potențial AC. Toate valorile de potențial determinate au fost raportate la electrodul normal de hidrogen (NHE).

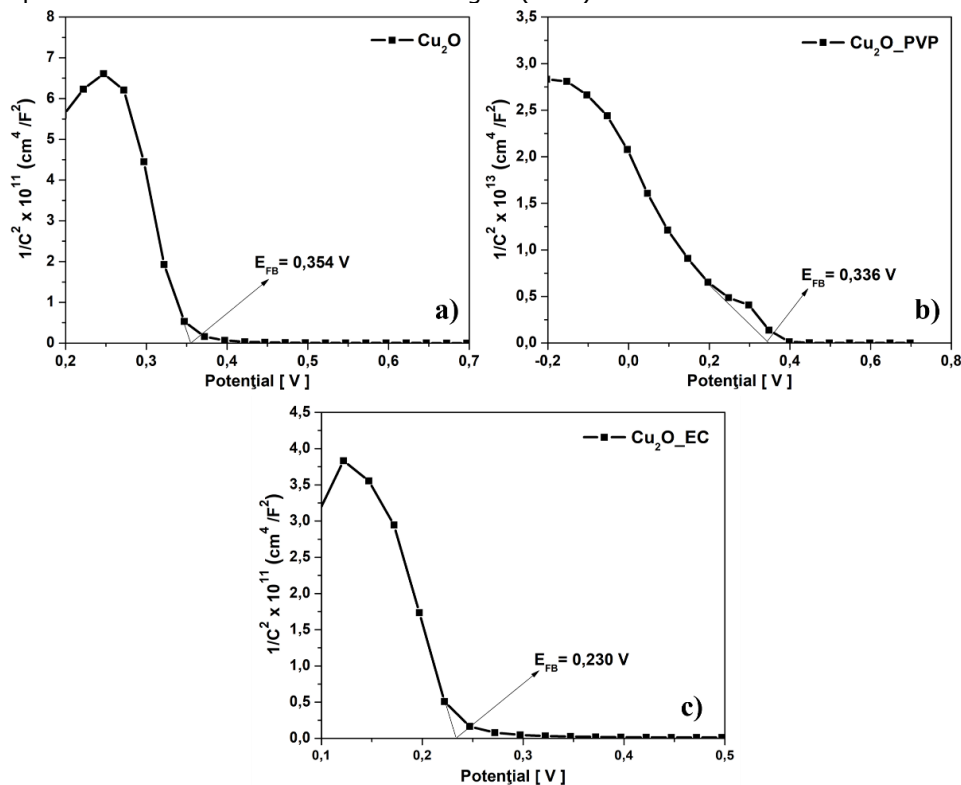


Figura 3.45. Măsurătorile Mott-Schottky al compuşilor $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (a), $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_PVP}$ (b), și $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O_EC}$ (c)

Tipul de conducere al filmelor subțiri de Cu_2O depuse pe suprafața metalică de Cu a fost determinat din panta curbelor măsurătorilor M-S, panta negativă a acestora confirmând obținerea unor materiale semiconductoare de tip-p (figura 3.45.). Conform ecuației Mott-Schottky [157], potențialul de bandă continuă (E_{FB}) a fost determinat prin extrapolarea părții liniare a $1/C^2$ la 0, obținându-se astfel valorile de 0,23 V, 0,336 V, și 0,354 V vs. NHE pentru fotoelectrozii de Cu/ Cu_2O sintetizați utilizând EC și PVP, respectiv fără adaos de surfactanți.

Densitatea purtătorilor de sarcină, a acceptorilor de sarcină (N_A), a fost calculată folosind ecuația 3.5, descrisă în subcapitolul 3.1, ținând cont de panta drepte și considerând valoarea constantei dielectrice a Cu_2O ca fiind conform literaturii de 7,6 [178]. O creștere cu două ordine de mărime a purtătorilor majoritari de sarcină (a golurilor) poate fi observată în cazul plăcuței Cu/ Cu_2O _EC cu o valoare de $1,36 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$, în comparație cu valorile obținute pentru proba sintetizată cu PVP și cea fără surfactant, și anume $7,98 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-3}$, respectiv $8,47 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$.

3.3.3. Mecanismul de conducere a DSSC având la bază fotocatodul flexibil de Cu_2O sintetizat utilizând etilceluloza

Pentru a reprezenta schematic diagrama energetică a celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-p pe bază de fotoelectrod poros realizat fără lianți organici și sintetizat utilizând etilceluloza, au fost determinate benzile energetice ale Cu/ Cu_2O _EC pe baza măsurătorilor Mott-Schottky și UV-Vis-NIR.

Pe baza ecuațiilor 3.6 și 3.7, descrise în subcapitolul 3.1, densitatea stărilor energetice prezente în banda de valență a fost determinată ca fiind $N_V=1,09 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ în cazul tuturor probelor, iar marginile benzilor de valență (E_V) a Cu/ Cu_2O , Cu/ Cu_2O _PVP, și Cu/ Cu_2O _EC au fost calculate ca fiind 0,479 V, 0,522 V, respectiv 0,284 V vs. NHE.

Din diferența dintre valorile benzilor de valență mai sus obținute și valorile benzilor interzise obținute din analiza UV-Vis, și anume 1,87 eV, 1,91 eV și 1,93 eV pentru Cu/ Cu_2O _EC, Cu/ Cu_2O _PVP și Cu/ Cu_2O , au fost obținute și valorile benzilor de conducție a materialelor de fotoelectrod sintetizate la 180°C, timp de 24 h. Astfel, E_C a fotocatozilor enumerați anterior a fost determinată ca fiind -1,59 V, -1,39 V, respectiv 1,45 V vs. NHE.

În urma determinării valorii nivelelor energetice, am propus o diagramă de flux a celulelor solare de tip-p folosind fotocatod pe bază de Cu_2O _EC depus pe substrat flexibil de Cu metalic încărcat sau neîncărcat cu colorant și testate utilizând un contraelectrod pe bază de platină și electrolitul bazat pe cuplul redox I^-/I_3^- , diagrama fiind prezentată în figura 3.46.

Principiul de funcționare al celulei DSSC de tip-p realizată utilizând fotocatodul pe bază de Cu_2O _EC încărcat cu colorant, constă în absorbția radiației incidente de către colorantul P1, iar în urma fotoexcitării acestuia are loc tranziția electronilor de la nivelul HOMO (orbitalul molecular ocupat cu cel mai înalt nivel de energie) la nivelul LUMO (orbitalul molecular neocupat cu cel mai scăzut nivel de energie) al colorantului, urmat de injectarea electronilor în banda de valență a electrodului pe bază de Cu_2O și transmiterea acestuia prin intermediul benzii de conducție către Cu metalic și mai apoi circuitul exterior. La nivelul contra-electrodului de platină are loc reducerea mediatorului redox care a intervenit de asemenea la regenerarea colorantului.

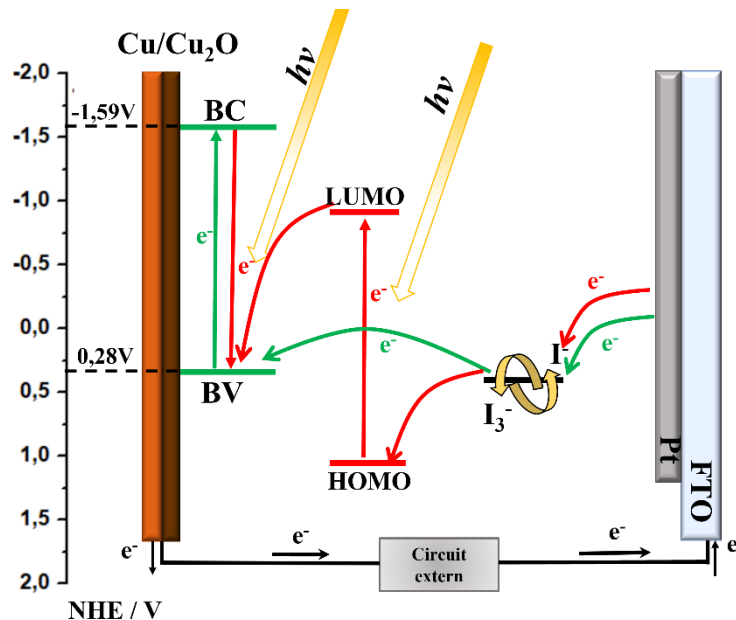


Figura 3.46. Schema diagramei energetice a celei DSSC compusă utilizând fotoelectrodul pe bază de Cu_2O _EC depus pe substrat flexibil de Cu metalic, un contraelectrod pe bază de platină, cu și fără sensibilizarea cu colorantul P1 și electrolitul bazat pe cuplul redox I^-/I_3^- .

3.4. Proiectarea și realizarea unor materiale de tip-p pe bază de oxizi de cupru (I și II) cu bandă de valență scăzută cu scopul utilizării în celule solare sensibilizate cu colorant de tip-tandem

O soluție eficientă pentru depășirea limitărilor actuale ale celulelor solare sensibilizate cu colorant, în ceea ce privește eficiența de conversie energetică sunt celulele de tip-tandem, cu o eficiență teoretică, stabilită și acceptată de către comunitatea academică, de peste 40% [39]. O celulă de tip-tandem eficientă poate fi obținută atât prin optimizarea continuă a DSSC de tip-p, cât și prin îmbunătățirea tuturor componentelor din sistem, precum ambii fotoelectrozi, realizarea de electroliti mai puțin corozivi și coloranți care prezintă absorbție complementară [67].

Până în prezent însă, în vederea îmbunătățirii performanțelor celulelor de tip-tandem, majoritatea cercetărilor s-au axat pe creșterea curentului de scurt-circuit (J_{sc}) prin dezvoltarea de noi coloranți cu capacitate mai ridicată de absorbție a luminii, precum și prin realizarea de electroliti mai puțin corozivi și cu o transparență optică mai bună, cea mai bună celulă debitând un curent de $6,73 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, tensiunea de 910 mV și o eficiență de 4,1% [220-222].

În acest capitol, sunt propuse materiale pe bază de Cu_2O cu bandă de valență scăzută, obținute prin utilizarea unei metode de sinteză simple și rapide de precipitație chimică la temperatură mică, în vederea creșterii eficienței celulelor solare de tip-tandem DSSC prin creșterea fotovoltajului debitat de către acestea.

3.4.1. Condiții experimentale

În acest subcapitol au fost sintetizate pulberi mixte de oxid de cupru (CuO/Cu₂O), în diferite proporții, printr-o metodă simplă de precipitare chimică, utilizând ca și precursori, fără o purificare prealabilă, clorura de cupru (I) - CuCl, hidroxidul de sodiu - NaOH și pluronic-P123 (0,01M), iar ca solvent apa (10 mL).

Proiectarea și realizarea experimentelor a fost realizată pe baza următorului protocol de lucru, condițiile experimentale fiind prezentate în tabelul 3.12.:

- *Prepararea soluției de bază* – am cântărit cu ajutorul balanței analitice masa necesară de precursori, clorura de cupru (I) - 0,1M (Merck 99.98%) și hidroxidul de sodiu în diferite cantități pentru obținerea unei concentrații de 1 M, respectiv 1,5 M (Sigma Aldrich), fiind introduși într-un pahar Berzelius cu volumul de 50 mL, împreună cu o cantitate de 10 mL de apă bidistilată, obținând astfel, în urma unei omogenizări prealabile cu un agitator magnetic cu 500 rpm, soluțiile de concentrații stabilite;
- *Introducerea surfactantului/polimerului în sistem* – pentru obținerea morfologiei și raportului de specii din sistem dorite au fost cântărite și introduse în soluția cu NaOH 1 M, cantitatea necesară obținerii unei concentrații de 0.01 M de polimer Pluronic-P123;
- *Stabilirea condițiilor de sinteză* – în urma mai multor experimente s-au stabilit condițiile optime de sinteză în vederea obținerii materialelor cu caracteristicile morfo-structurale dorite, astfel soluțiile obținute au fost încălzite la temperatura de 50°C pe un agitator magnetic cu încălzire, continuând agitarea timp de 1 h;
- *Filtrare, spălare, uscare* – în urma finalizării procesului de sinteză și răcirea la temperatura ambientală, s-a filtrat și spălat cu apă bidistilată pulberile obținute, după care s-au introdus în etuvă pentru uscare la 60°C, timp de 1 h.
- *Caracterizarea compușilor obținuți* – prin analiza morfo-structurală a compușilor obținuți s-a urmărit confirmarea utilizării precursorilor și a parametrilor de proces optimi în vederea obținerii amestecului de oxizi de cupru cu caracteristicile dorite.

Procedeul de sinteză a materialelor este prezentat schematic în figura 3.47.

Tabelul 3.12. Condiții experimentale de sinteză a materialelor

Material obținut	CuCl (g)	NaOH (g)	P123 (g)	H ₂ O (mL)	Temperatura (°C)
Cu_1M_NaOH	0,1	0,4	-	10	50
Cu_1,5M_NaOH	0,1	0,6	-	10	50
Cu_1M_NaOH_P123	0,1	0,4	0,66	10	50

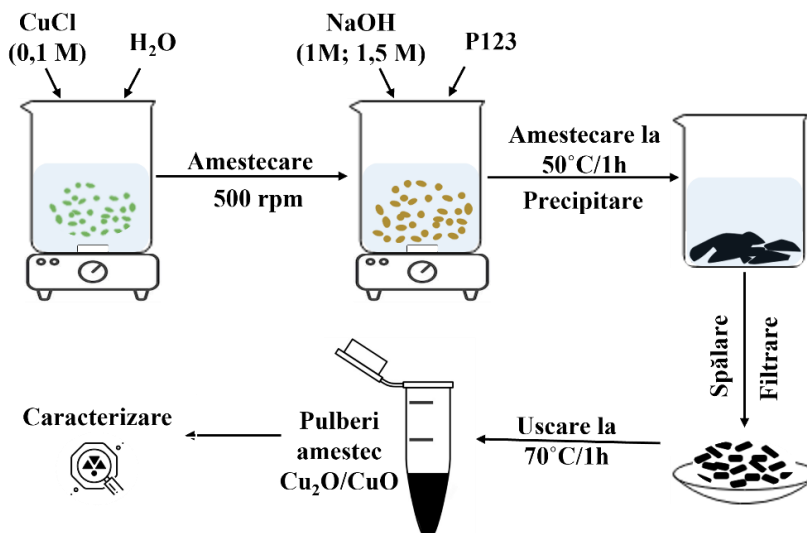


Figura 3.47. Reprezentarea schematică a procesului de obținere a materialelor

3.4.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor realizate

a. Difracție de raze X, DRX

Caracterizările structurale ale compușilor obținuți au fost realizate prin intermediul difracției de raze X, utilizând aparatul PW 3040/60 X'Pert PRO, care oferă date despre parametri dimensionali ai cristalelor, precum și despre planele cristalografice specifice materialelor sintetizate. A fost utilizată radiația Cu-K α cu lungimea de undă $\lambda=1,5418\text{\AA}$, datele fiind colectate în domeniul $2\theta=10-70^\circ$ și prelucrate cu ajutorul soft-ului X'Pert HighScore Plus, având baza de date activă.

În figura 3.48 sunt prezentate spectrele de difracție de raze X ale materialelor rezultate în urma procesului de sinteză prin precipitare, Cu_1M_NaOH, Cu_1,5M_NaOH, respectiv Cu_1M_NaOH_P123. Formarea compușilor Cu₂O/CuO este confirmată, toate peak-urile de difracție putând fi indexate conform fișei cu numărul 01-075-1531 [223] ca fiind Cu₂O cu structură cubică (grup spațial: Pn-3m), și CuO cu structură monoclinică (grup spațial: C2/c), indexat conform cu numărul 01-072-0629 [224]. Efectul NaOH și a P123 asupra proporției Cu₂O/CuO din sistem este evidențiată, astfel, atât creșterea cantității de NaOH în sistem cât și adăugarea surfactantului P123 duc la creșterea fazei CuO în amestecul studiat.

Creșterea bazicității soluției de sinteză a determinat oxidarea Cu¹⁺ la Cu²⁺, astfel faza cristalină CuO devenind majoritară în prezența P123.

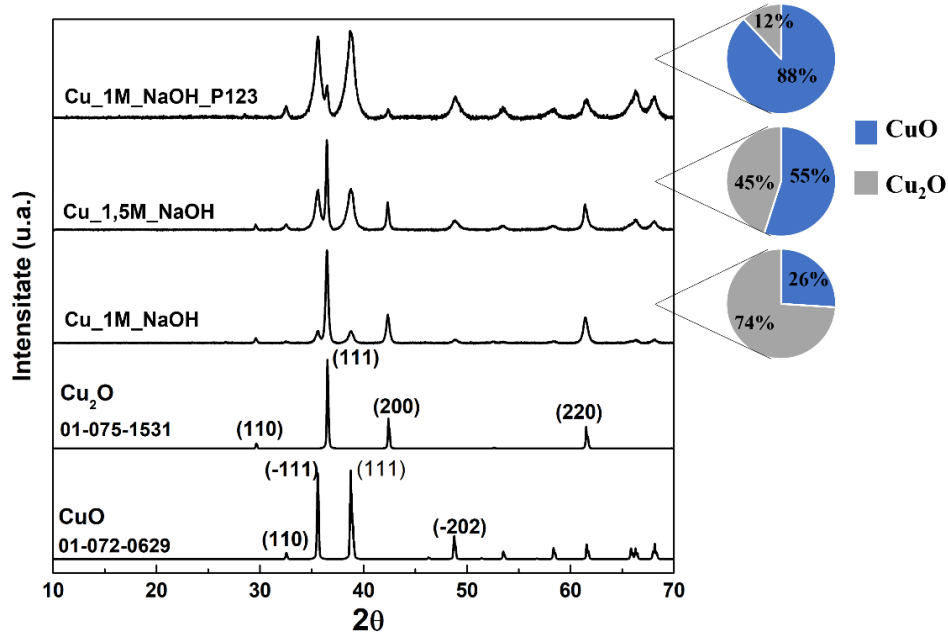


Figura 3.48. Spectrele de difracție de raze X ale Cu_1M_NaOH, Cu_1,5M_NaOH, respectiv Cu_1M_NaOH_P123 și proporția $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ aferentă fiecărei probe

b. Microscopie electronică de baleiaj, SEM

Microstructurile fiecărei probe au fost observate cu ajutorul microscopului electronic de baleiere InspectS (SEM) la o magnificație de $\times 12000$. Compușii formați prin adăugarea a 1M, respectiv 1,5M de NaOH (figura 3.49 a, b), în absența P123, au cristalizat având aceeași morfologie, și anume plachete quasi-cubice micrometrice (Cu_2O) și structuri de tip floral formate prin interconectarea unor nanoplăchete (CuO).

Din figura 3.49 c poate fi observat rolul de control al morfologiei al P123, adăugarea acestuia în soluția de NaOH 1M, ducând la dezvoltarea unor nanoparticule sferice. În soluție apoasă, P123 formează micelii caracterizate printr-un miez hidrofob format dintr-un bloc de polipropilen glicol (PPG) și o coroană hidrofilă care este compusă dintr-un bloc de polietilen glicol (PEG). La interfața CuO , surfactantul se depune sub formă de strat subțire și datorită cantității mari de unități hidrofile PEG prezente în coroană, are lor formarea morfologiei sferice stabilă [225].

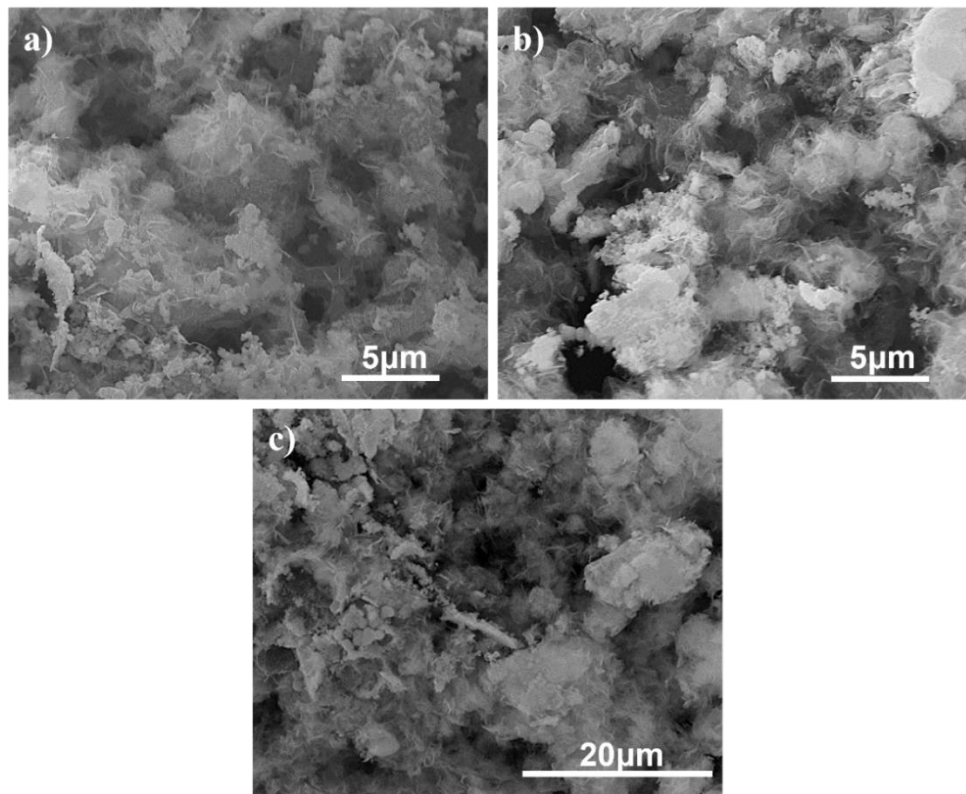


Figura 3.49. Imaginile SEM ale compuşilor Cu_1M_NaOH (a), Cu_1,5M_NaOH (b), respectiv Cu_1M_NaOH_P123 (c)

c. Proprietățile optice

Spectroscopia UV-Vis-NIR a fost utilizată pentru a determina banda interzisă caracteristică fiecărui compus obținut, utilizând un spectrofotometru de tip Lambda 950 UV-Vis-NIR.

Pe baza spectrelor de reflectanță difuză realizate în domeniul 400-1000 nm, banda interzisă a compuşilor $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ poate fi estimată, utilizând dependența $(\alpha h\nu)^2$ de $(h\nu)$ (figura 3.50 a-c), aceasta având valori de 1,94 eV, 1,52 eV și 1,51 eV pentru Cu_1M_NaOH, Cu_1,5M_NaOH, respectiv Cu_1M_NaOH_P123, fiind în concordanță cu rezultatele date de XRD privind proporția de faze, și anume, se observă o descreștere a benzii interzise odată cu creșterea proporției de CuO din sistem.

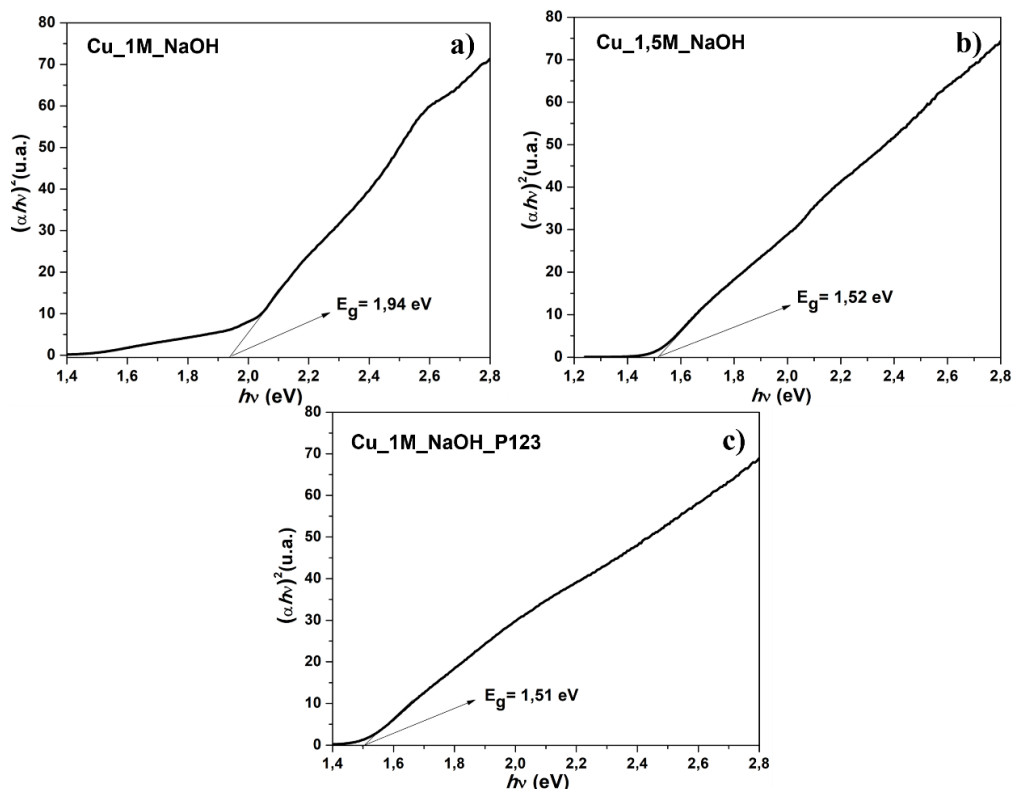


Figura 3.50. Banda interzisă a compuşilor Cu_1M_NaOH (a), Cu_1,5M_NaOH (b), respectiv Cu_1M_NaOH_P123 (c)

Spectroscopia în infraroşu cu transformată Fourier (FT-IR) a fost utilizată cu scopul evidențierii și confirmării rezultatelor obținute cu ajutorul difracției de raze X. Analizele au fost realizate prin metoda de lucru în pastilă, utilizând spectrofotometrul de transformată Fourier de tipul JASCO-430 și bromura de potasiu (KBr) ca și material inert. Spectrele FT-IR au fost înregistrate la temperatura camerei în intervalul de numere de undă $4000-400\text{ cm}^{-1}$ și sunt prezentate în figura 3.51, precum și strict zona specifică prezenței peak-urilor specifice oxizilor de cupru.

Peak-urile situate la în jurul valorilor de 3430 cm^{-1} , respectiv 1630 cm^{-1} sunt atribuite modurilor de vibrație ale grupărilor hidroxil (O-H) legate chimic și, respectiv vibrațiilor de deformare ale moleculei de apă $\delta(\text{H}_2\text{O})$. Din spectrele FT-IR ale probelor măsurate în intervalul $400 - 800\text{ cm}^{-1}$ se pot observa: un mod de frecvență înaltă în jurul valorii de 491 cm^{-1} atribuit modului vibrațional de întindere (Cu-O) al CuO având orientarea (101), o bandă slabă de absorbție la 420 cm^{-1} corelată cu nanostructurile monoclinice de tip floral ale CuO, și o bandă caracteristică centrată la 627 cm^{-1} atribuită modului de întindere al Cu_2O , indicând prezența fazelor mixte în probele preparate [226, 227].

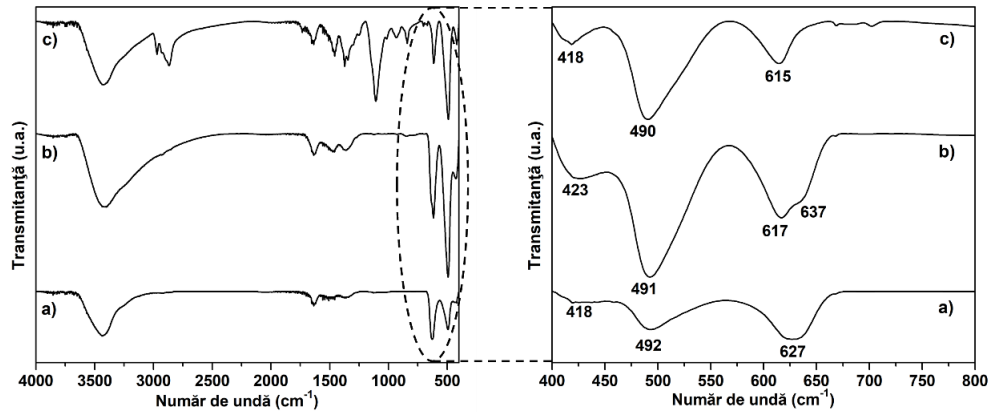


Figura 3.51. Spectrul FT-IR al compușilor Cu_1M_NaOH (a), Cu_1,5M_NaOH (b), respectiv Cu_1M_NaOH_P123 (c)

Dependența spectrală a fotoluminescenței pulberilor mixte de CuO/Cu₂O, a fost cercetată la temperatura ambientală, utilizând spectroscopia de fotoluminescență (PL) pentru a determina nivelele energetice specifice probelor obținute. A fost utilizat spectrofluorimetrul Perkin Elmer LS55, aplicând o excitație cu lungimea de undă de 405 nm, fără utilizarea unui filtru. Fanta de emisie este de $\lambda = 15$ nm și fanta de excitație $\lambda = 7,5$ nm.

Spectrele de fotoluminiscentă (PL) ale probelor analizate sunt prezentate în figura 3.52 și se caracterizează prin lărgire peak-urilor care se datorează suprapunerii fazelor mixte, Cu₂O/CuO.

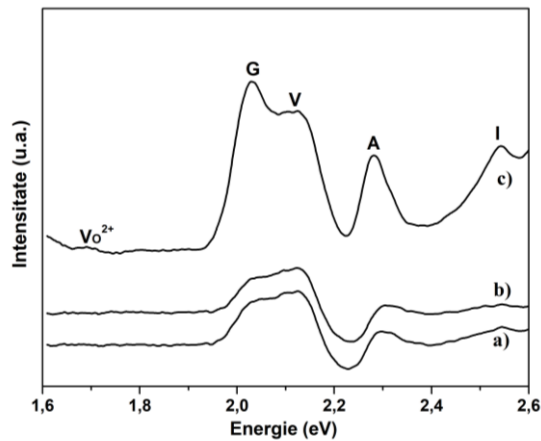


Figura 3.52. Spectrul PL al compușilor Cu_1M_NaOH (a), Cu_1,5M_NaOH (b), respectiv Cu_1M_NaOH_P123 (c) [228]

După cum era de așteptat, nici o recombinare radiativă apreciabilă nu se datorează fazei CuO, în timp ce seria excitonică în domeniul energetic al luminii vizibile: galben (G, 2,03 eV), verde (V, 2,13 eV), albastru (A, 2,27 eV) și indigo (I,

2,54 eV) sunt prezente în toate probele și aparține fazei Cu_2O . Emisia de la 2,13 eV este atribuită recombinării marginii benzii și emisia galbenă, împreună cu emisia de la 1,7 eV, poate fi asociată cu niveluri de energie inter-bandă legate de defectele de oxigen. Intensitatea PL mai mică a $\text{Cu}_{1,5}\text{M}$ indică o rată mai mare de separare a sarcinilor foto-induse și o diminuare a conținutului de defecte.

d. Proprietățile electrochimice

Măsurătorile electrochimice au fost realizate pe un potențiostat de tipul Autolab model PGZ 402, utilizând o celulă electrochimică formată din trei electrozi, un contra-electrod de platină, electrodul de referință a fost unul pe bază de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ sat., și electrodul de lucru cu dimensiunea de $0,28\text{ cm}^2$. Toate valorile de potențial determinate au fost raportate la electrodul normal de hidrogen (NHE). Valoarea capacității la interfață a fost măsurată utilizând o soluție de Na_2SO_4 1M ca și mediu conductor, în intervalul de potențial 0,4 – 1,4 V, cu pasul potențialului de 50 mV, la o frecvență de 1000Hz și o amplitudine de 20 mV potențial AC.

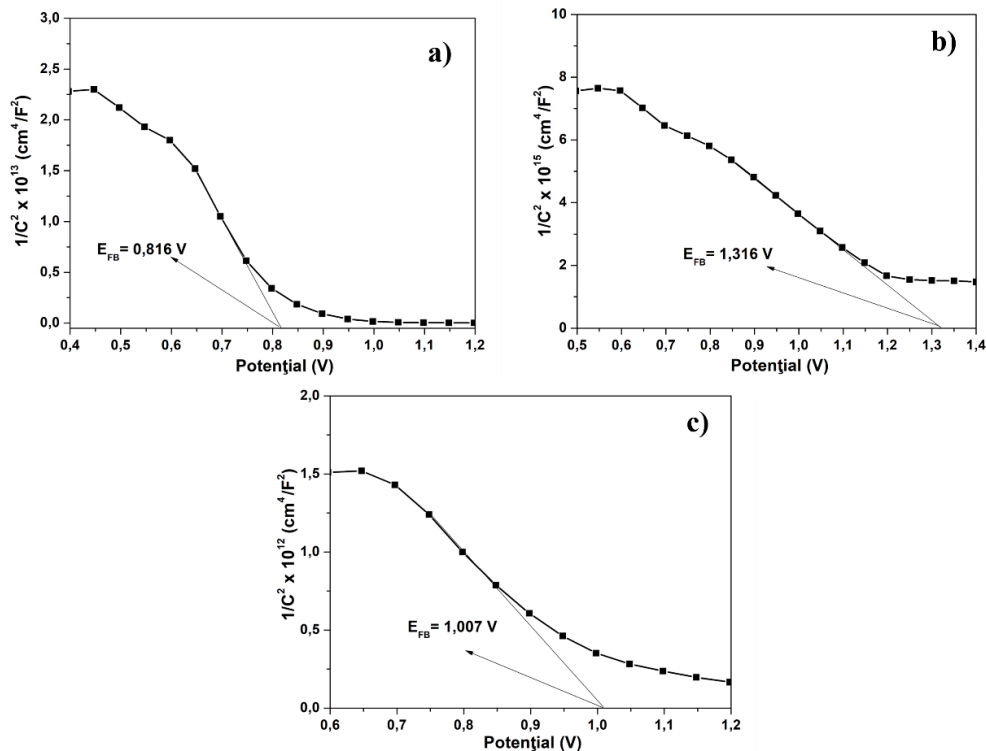


Figura 3.53. Măsurătorile Mott-Schottky al compușilor $\text{Cu}_{1\text{M}}\text{NaOH}$ (a), $\text{Cu}_{1,5\text{M}}\text{NaOH}$ (b), respectiv $\text{Cu}_{1\text{M}}\text{NaOH}_{\text{P123}}$ (c)

Conform măsurătorilor de tip Mott-Schottky ale filmelor subțiri de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, acestea prezintă o pantă negativă, fiind în conformitate cu caracteristicile semiconductorilor de tip-p. Prin extrapolarea părții liniare a curbei la $1/C^2 = 0$, valorile potențialelor de bandă ale semiconductorilor (E_{FB}) au fost determinate ca fiind 0,816 V și 1,316 V în cazul probelor sintetizate doar cu NaOH, și respectiv 1,007 V în cazul

probei sintetizate cu P123. Utilizând ecuația Mott-Schottky prezentată în capitolele anterioare, densitatea purtătorilor de sarcină, a acceptorilor (N_A) pentru probele mixte de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ sunt de ordinul $2,71 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $1,89 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ și respectiv $4,33 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (figura 3. 53 a-c).

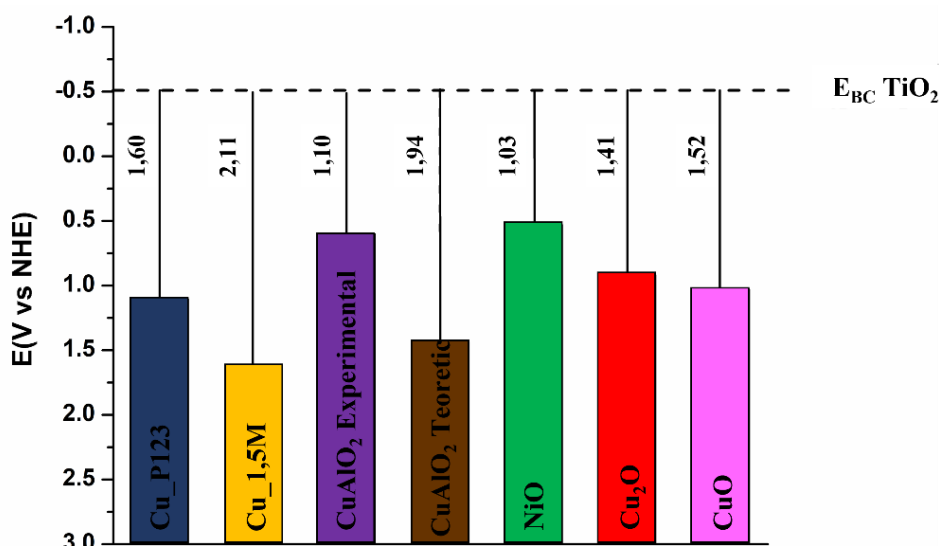


Figura 3.54. Pozițiile absolute ale benzilor de valență a materialelor sintetizate în acest studiu comparativ cu cele ale altor materiale studiate în literatură [228]

Valorile benzilor de valență (E_v) calculate utilizând ecuația benzii de valență descrisă în subcapitolul 3.1, ale probelor mixte de $\text{Cu}_1\text{M}_1\text{NaOH}$, $\text{Cu}_1\text{M}_1,5\text{NaOH}$, respectiv $\text{Cu}_1\text{M}_1\text{NaOH}_\text{P123}$ sunt 0,973 V, 1,605 V și 1,196 față de NHE.

Pe baza estimării tensiunii de circuit deschis (V_{OC}) dată de o celulă ipotetică de tip tandem-DSSC, având fotoanod pe bază de TiO_2 , compusul mixt $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ format prin adăugarea a 1,5 M NaOH în procesul de sinteză sugerează performanțe îmbunătățite ale V_{OC} , de 2,10 V. Rezultatele de mai sus evidențiază faptul că variația concentrației de NaOH duce la o creștere a valorii benzii de valență. Acest lucru se datorează faptului că pozițiile marginilor benzilor de valență a materialelor pe bază de oxid de cupru depind în mod normal de încărcarea suprafeței, care este de asemenea dependentă de defectele de suprafață. Mai mult, P123 are un efect benefic asupra densității purtătorilor de sarcină, oferind astfel o soluție pentru optimizarea ambilor parametri, atât a poziției absolute a benzii de valență, cât și a densității acceptorilor.

O comparație între benzile de valență obținute în acest studiu și benzile de valență al altor materiale de tip-p cercetate în literatură, cum sunt CuAlO_2 experimental [229], CuAlO_2 teoretic [230], NiO [230], Cu_2O și CuO [231] sunt prezentate în figura 3.54. Linia punctată reprezintă poziția absolută a benzii de conducție a TiO_2 [220], iar liniile verticale o estimare a tensiunii de circuit deschis (V_{OC}) ce ar putea fi obținute în cazul testării în format tandem al celulei. Astfel cea mai mare valoare a V_{OC} -ului a fost obținută pentru proba realizată în acest studiu și anume cea sintetizată folosind 1,5 M de NaOH în procesul de sinteză.

3.5. Concluzii

A fost propusă o metodă simplă de sinteză hidrotermală, la temperatura de 180°C, timp de 24 h și cu un cost scăzut utilizând polivinilpirolidona (PVP) ca agent surfactant și acetatul de cupru împreună cu o plăcuță de cupru ca și sursă de cupru în vederea obținerii, în urma unei singure sinteze, atât a materialului pentru fotocatod, cât și a contraelectrodului pe bază de Cu_2O depus pe substrat metalic de Cu flexibil.

În urma acesteia, a fost realizată o celulă solară sensibilizată cu colorant de tip-p bazată exclusiv pe oxidul de cupru (I), atât în componența fotocatodului, cât și a contraelectrodului și testată, utilizând colorantul P1 specific celulelor DSSC de tip-p și electrolit pe bază de cuplul redox I^-/I_3^- .

Conform rezultatelor obținute în urma microscopiei electronice de baleiaj s-a constatat faptul că pulberea obținută în urma sintezei hidrotermale prezintă o structură poroasă, cu două tipuri de morfologii prezente, octaedre poroase și o morfologie de tip „stabilopozii”, iar plăcuța de cupru acoperită cu un strat de Cu_2O prezintă o morfologie stratificată, fiind formată din straturi suprapuse de oxid.

Am realizat un studiu pentru a investiga influența polivinilpirolidonei (PVP) asupra procesului de formare a structurilor poroase, utilizând aceleași condiții experimentale. Rezultatele au demonstrat că în absența PVP-ului, nu s-au format structuri poroase, indicând astfel importanța acestuia în generarea porilor.

Totodată, am realizat un studiu pentru a înțelege mai bine procesele care duc la formarea structurilor poroase regăsite în componența compușilor studiați, variind cantitatea de acetat de cupru și timpul de sinteză. Astfel, prin utilizarea unei cantități de 4 ori mai mici de acetat de cupru în sinteză și prin reducerea timpului de reacție la 3 h, s-a observat atât în pulberea obținută, cât și la suprafața plăcuței, Cu_2O sub formă de microsferă. Prin creșterea timpului de reacție la 6 h s-a observat cristalizarea Cu_2O sub formă octaedrică, microsferele fiind încă prezente la suprafața acestora, iar prin creșterea în continuare a timpului de reacție la 24 h a avut loc dizolvarea graduală a microsferelor, ducând astfel la formarea structurii poroase în cadrul octaedrilor printr-un proces de recristalizare a microsferelor, proces numit și maturare Ostwald.

Am comparat parametrii fotovoltaici ai celei realizată exclusiv cu fotoelectrod pe bază de oxid de cupru cu cei ai unei celule realizate folosind contraelectrod de platină. Conform rezultatelor obținute, celula solară sensibilizată cu colorant de tip-p bazată în întregime pe electrozi de Cu_2O , a furnizat valori duble ale J_{SC} și V_{OC} comparativ cu celula de tip DSSC care utilizează contraelectrod de platină. Eficiența de conversie a energiei solare în energie electrică a fost îmbunătățită cu un procent de 60% utilizând contraelectrodul de Cu_2O pe substrat metalic comparativ cu cel pe bază de platină.

Am realizat un studiu asupra rezistențelor prezente în interiorul celulelor de tip DSSC, prin intermediul spectroscopiei de impedanță electrochimică și s-a observat că valoarea rezistenței ohmice de la interfața $\text{Cu}_2\text{O}/(\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O})$ este mult mai mică decât cea de la interfața $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Pt}$, fapt ce se datorează conductivității electrice ridicate a particulelor de Cu_2O crescute direct pe suprafața substratului metalic de Cu. S-a demonstrat faptul că valorile mari obținute pentru J_{SC} , respectiv V_{OC} sunt datorate minimizării recombinărilor de la interfața oxid semiconductor/colorant/electrolit, iar scăderea factorului de umplere la utilizarea $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ca și contraelectrod este datorată valorii mari a rezistenței interne comparativ cu a platinei.

În continuare am urmărit îmbunătățirea materialului de fotocatod cu scopul creșterii eficienței celei DSSC de tip-p și am propus o metodă de tratare termică la 200°C, în atmosferă cu 2% hidrogen și 98 % argon, a pulberii de Cu_2O utilizată în realizarea fotocatodului. Am demonstrat astfel efectul benefic al hidrogenului asupra

mecanismului celulelor DSSC de tip-p prin realizarea unui studiu experimental al interfeței dintre colorant și semiconductorul hidrogenat, un parametru critic în funcționarea DSSC, iar prezența hidrogenului în structura oxidului de cupru a fost dovedită prin realizarea analizelor UV-Vis-NIR, FT-IR, PL și Mott-Schottky.

Tratamentul de hidrogenare realizat la o temperatură de 200°C nu duce la formarea de impurități sau faze de cristalizare secundare, precum oxidul de cupru (II) - CuO sau cuprul metalic (Cu), demonstrând obținerea cu succes a fazei pure de Cu₂O, iar morfologia compusului nu este influențată de către acesta.

Am demonstrat că hidrogenul suplimentar din sistem promovează o chemosorbție puternică a grupărilor de ancorare COOH ale colorantului pe substratul de Cu₂O determinând o adsorbție mai mare a colorantului, fapt ce a dus implicit la o creștere cu 98% a curentului de scurt-circuit, îmbunătățind astfel eficiența energetică a DSSC de tip-p. Această creștere a curentului de scurtcircuit a fost susținută și de rezultatele obținute prin analiza compuşilor prin spectroscopia de impedanță electrochimică, rezistența mai mică de recombinare în cazul probei hidrogenate comparativ cu cea ne-hidrogenată, sugerând faptul că recombinațiile de la suprafața oxid semiconductor/colorant/electrolit sunt reduse de inserția hidrogenului în sistem.

Am urmărit mai apoi îmbunătățirea electrodului depus pe substrat metalic utilizând pe lângă polivinilpirolidonă și etilceluloză (EC) cu rol de formare a structurilor poroase, acesta fiind utilizat ca fotoelectrod și testat utilizând contraelectrod de platină.

Prin analiza tensiunilor de rețea, determinate utilizând ecuația Williamson-Hall (3.8), s-a evidențiat faptul că sistemul este supus unei tensiuni de întindere, iar prezența agenților tensioactivi influențează cristalizarea particulelor de Cu₂O, în special în cazul utilizării etilcelulozei.

A fost realizat un studiu comparativ al celulelor atât în prezența cât și în absența colorantului la suprafața plăcuțelor de cupru acoperite cu oxid de cupru (I), fiind demonstrat efectul benefic al surfactanților asupra parametrilor fotovoltaici, în special cel al etilcelulozei, atât în cazul celulelor sensibilizate cu colorant, cât și a celor nesensibilizate. Cea mai bună celulă obținută, utilizând EC, a generat un curent de scurt-circuit de 11,7 mA·cm⁻², o tensiune de 0,502 V și o eficiență de conversie a energiei de 1,32%, confirmând astfel proprietățile benefice ale structurii poroase asupra eficienței. Creșterea J_{SC} odată cu încărcarea cu colorant a celulelor demonstrează prezența în sistem a două materiale fotoactive, atât colorantul depus pe suprafață, cât și oxidul de cupru crescut la suprafața plăcuței. Etilceluloza este responsabilă de valoarea crescută a J_{SC} datorită efectului acesteia asupra îmbunătățirii calității filmului depus și a creșterii porozității, ceea ce duce la o mai bună fixare a colorantului și implicit la o capacitate mai mare de absorbție a radiației luminoase, cantitatea exactă de colorant încărcată pe suprafața fiecărui fotocatod fiind determinată prin tehnica de adsorbție-desorbție. Valoarea mare a tensiunii (V_{OC}) dată de celula cu fotoelectrodul de Cu/Cu₂O_EC este atribuită diferenței dintre potențialul redox al electrolitului și nivelul quasi-Fermi format la contactul între semiconductorul Cu₂O și substratul de cupru metalic.

În continuare am propus o serie de materiale mixte pe bază de oxizi de cupru (I și II) cu bandă de valență scăzută, obținute prin utilizarea unei metode de sinteză simple și rapide de precipitație chimică la temperatură mică, utilizând hidroxidul de sodiu și Pluronic P123 ca agent tensioactiv în vederea modificării nivelului benzii de valență a materialelor pe baza de oxizi de cupru (I și II) spre valori mai pozitive. Materialele au fost propuse cu scopul utilizării acestora în celule solare de tip-tandem

DSSC, în vederea îmbunătățirii eficienței prin creșterea fotovoltajului debitat de către celule.

În urma analizelor de difracție de raze X s-a constatat faptul că, atât creșterea cantității de NaOH în sistem cât și adăugarea surfactantului P123 duc la creșterea fazei CuO în amestecul studiat. Creșterea bazicității soluției de sinteză a determinat oxidarea Cu^{1+} la Cu^{2+} , astfel faza cristalină CuO devenind majoritară în prezența P123.

S-a evidențiază faptul că, variația concentrației de NaOH duce la o creștere a valorii benzii de valență, fapt datorat pozițiilor marginilor benzilor de valență a materialelor pe bază de oxid de cupru ce depind în mod normal de încărcarea suprafeței, care este de asemenea dependentă de defectele de suprafață. Mai mult, P123 are un efect benefic asupra densității purtătorilor de sarcină, oferind astfel o soluție pentru optimizarea ambilor parametri, atât a poziției absolute a benzii de valență, cât și a densității acceptorilor. Efectul benefic al cantității de NaOH asupra benzii de valență a fost demonstrat, obținându-se cea mai mare valoare comparativ cu alte materiale de tip-p analizate în literatură, de 1,605 V.

A fost estimat cel mai bun fotovoltaj în cazul unei celule ipotetice de tip tandem-DSSC, având fotoanod pe bază de TiO_2 și compusul mixt $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ obținut cu 1,5 M NaOH ca fotocatod, sugerând performanțe îmbunătățite ale V_{OC} , de 2,10 V. Materialul astfel obținut prezintă caracteristici optime pentru implementarea acestuia ca și material pentru fotocatodul din componența DSSC de tip-tandem, însă implementarea și testarea acestuia este condiționată de a proiecta și sintetiza noi coloranți organici ca sensibilizatori pentru DSSC-uri de tip-p, caracterizați prin niveluri de energie HOMO mai mari de 1,605 V vs. NHE.

Rezultatele obținute prin spectroscopia UV-Vis-NIR au arătat faptul că toate materialele obținute în cadrul acestor studii au benzile interzise în conformitate cu cele prezentate în studiile de literatură, și anume valori cuprinse între 1,7 eV și 2,2 eV pentru Cu_2O , iar în cazul compușilor micști $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ s-a observat o descreștere a benzii interzise odată cu creșterea proporției de CuO din sistem.

Rezultatele obținute prin analiza Mott-Schottky au evidențiat tipul de conducere al tuturor materialelor semiconductoare caracterizate în acest capitol, panta negativă a dreptei demonstrând conducția de tip-p a materialelor. De asemenea, în urma determinării valorii nivelelor energetice, au fost propuse și reprezentate schematic diagramele energetice ale celulelor de tip DSSC construite în cadrul studiilor prezentate în acest capitol.

CAPITOLUL 4. CONTRIBUȚII LA ÎMBUNĂȚĂȚIREA CELULELOR SOLARE SENSIBILIZATE CU COLORANT DE TIP-N

4.1. Îmbunătățirea performanțelor fotovoltaice ale celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-n pe bază de TiO_2 și colorant cu absorbție în vizibil prin adăugarea apei în electrolit

Datorită toxicității și a riscului de aprindere, fiind substanțe puternic inflamabile, electrolizii care au bază organică duc la degradarea durabilității și siguranța celulelor solare sensibilizate cu colorant. Astfel, apa poate fi considerată ca fiind o variantă bună ca și mediu solvent în componența electrolizilor, asigurând realizarea unor dispozitive prietenoase cu mediul, mai sigure și care au costuri de producere relativ mici, depășind în același timp stabilitatea la umiditate redusă [232].

Adăugarea apei în electrolit poate contribui, de asemenea, și la alinierea nivelurilor energetice, având un efect direct asupra îmbunătățirii eficienței fotovoltaice a DSSC.

În acest subcapitol este propusă construirea și testarea unor celule solare sensibilizate cu colorant pe bază de TiO_2 prin utilizarea unor electrolizi pe baza cuplului redox I^-/I_3^- care conțin apă în diferite concentrații pentru îmbunătățirea performanței fotovoltaice a celulelor (J_{sc} , V_{oc} , FF). Fotoelectrodul de TiO_2 a fost realizat și testat cu două tipuri de electrolizi pe bază de iodura/triodură și cu 0%, 10%, 20% și 40% apă, față de acetonitril și doi coloranți organici, N719 (cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium), respectiv N3 (Cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)).

4.1.1. Condiții experimentale

a. Sinteza pulberii de TiO_2

În acest subcapitol a fost sintetizată pulberea de TiO_2 printr-o metodă simplă, utilizând ca și amestec de precursori ai titanului, tetraclorura de titan (TiCl_4) și tetraizopropoxidul de titan (TTIP), ca și agent surfactant Pluronic-P123, iar ca solvent alcoolul izopropilic.

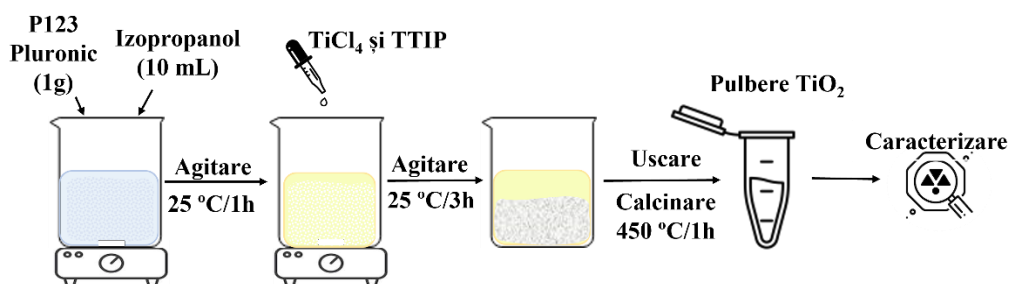
Proiectarea și desfășurarea experimentelor a fost realizată pe baza următorului protocol de lucru, condițiile experimentale fiind prezentate în tabelul 4.1. și reprezentate grafic în figura 4.1:

- *Prepararea soluției cu conținut de surfactant* – s-a cântărit cu ajutorul balanței analitice 1 g de surfactant P123 (*Sigma-Aldrich*) și s-a introdus într-un pahar Berzelius cu volumul de 50 mL, împreună cu 10 mL de izopropanol, în vederea dizolvării prealabile a acestuia la temperatura camerei, pe un agitator magnetic, cu 500 rpm;

- *Introducerea precursorilor de titan în soluție* – în soluția astfel obținută se adaugă 0,35 mL de $TiCl_4$ și 2 mL TTIP, în picături și se continuă omogenizarea soluției timp de 3 ore la temperatura ambientală;
- *Uscare, Calcinare* – în urma finalizării procesului de sinteză, soluția astfel obținută este introdusă în etuvă pentru uscare la $60^\circ C$, timp de 24 h, și apoi calcinată la $450^\circ C$ timp de 1 h;
- *Caracterizarea materialului obținut* – prin analiza morfo-structurală a materialului obținut s-a urmărit confirmarea obținerii TiO_2 cu caracteristicile dorite.

Tabelul 4.1. Condiții experimentale de sinteză a materialului

Material obținut	$TiCl_4$ (mL)	TTIP (mL)	P123 (g)	Izopropanol (mL)
TiO_2	0,35	2	1	10

**Figura 4.1.** Reprezentarea schematică a procesului de obținere a materialului pentru fotoanod

b. Realizarea componentelor și asamblarea celulelor solare sensibilizate cu colorant

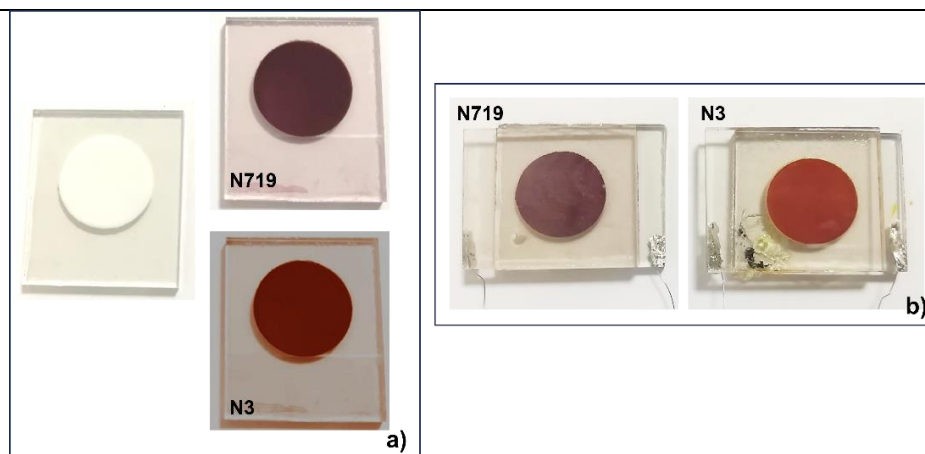
Procesul de realizare a pastei pentru electrod, depunerea acesteia, precum și realizarea celorlalte componente necesare în vederea asamblării celulei DSSC are la bază următorul protocol de lucru:

- *Realizarea pastei din materialul obținut în urma sintezei* – într-un mojar de agat am amestecat pulberea obținută împreună cu o soluție de etanol care conține etilceluloză (EC – Sigma Aldrich), α -terpineol (Sigma Aldrich), acid acetic glacial (Merck) și apă bidistilată în proporțiile prezentate în tabelul 3.2 din cadrul subcapitolului 3.1., având la bază același protocol de lucru;
- *Depunerea pastei pe substratul FTO* – pasta astfel obținută a fost depusă pe substratul FTO (Sigma Aldrich, rezistivitate $13 \Omega/cm^2$) care a fost anterior spălat în alcool etilic și acetonă, timp de 30 de minute pentru fiecare substanță; iar apoi, pentru o îndepărtare completă a impurităților, filmele au fost supuse unui tratament cu ozon-UV timp de 30 de minute.
- *Realizarea fotoelectrodului* – am depus pasta obținută pe substratul FTO prin metoda doctor-blade și am supus-o unui tratament termic la o temperatură de $500^\circ C$, timp de 1 oră cu panta de creștere a temperaturii de $1^\circ C/min$, în vederea îndepărtării constituenților organici și o mai bună ancorare a filmului de substratul FTO; a urmat o etapă de tratare a filmului cu o soluție de $TiCl_4$

- 40 mM, la 70°C, timp de 1 h, urmată de încă un tratament termic la 450°C pentru 1 h, cu 1°C/min;
- **Încărcarea cu colorant** –filmele au fost introduse în două soluții diferite de coloranți pe bază de ruteniu în etanol, și anume colorantul N719 (cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium) (0.4 mM, *Solaronix*) și N3 (Cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)) (0.3 mM, *Solaronix*), timp de 5 h, fiind încălzite timp scurt la 100°C, pentru o mai bună adsorbție a colorantului;
 - **Realizarea contraelectrozilor** – s-au realizat contraelectrozii pe bază de platină prin depunerea unei soluții de acid hexa-cloroplatinic (H_2PtCl_6 – *Sigma Aldrich*) 5 mM în izopropanol (*Sigma Aldrich*) prin metoda spin-coating, la o rotație de 1000 rpm, timp de 30 secunde pe substratul de FTO; s-au tratat termic contraelectrozii la 400°C, timp de 30 de minute.
 - **Realizarea electrolitelor**– electrolitii utilizați în acest studiu denumiți E1 și E2 au la bază cuplul redox I^-/I_3^- , și conțin 1-butil-3metilimidazolium iodură (BMII), iod (I_2), 4-tert-butilpiridină (TBP) și tiocianat de guanidină (GuSCN) dizolvate în acetonitril (AN) și valeritril (VN) în diferite proporții prezentate în tabelul 4.2. Cantitatea de apă introdusă în sistem (prin înlocuirea celorlalți solvenți) este notată cu 0%, 10%, 20% și 40%.
 - **Asamblarea componentelor** –s-au realizat celule de tip sandwich prin asamblarea fotoanodului de TiO_2 și a contra-electrodului de Pt, prin presare la cald la 120°C cu etanșantul Meltonix 1170-60 de 60 μm , electrolitii fiind injectați în spațiul dintre electrozi utilizând un sistem de umplere cu vid. Am realizat contacte de indiu pentru a reduce rezistența de contact.

Tabel 4.2. Compoziția electrolitelor utilizați în acest studiu

Electrolit	I_2 (M)	BMII (M)	4-TBP (M)	GuSCN (M)	AN/VN (v/v)
E1	0,03	0,6	0,5	0,1	85/15
E2	0,05	2	0,5	0,1	100/0

**Figura 4.2.** Fotoanodul pe bază de TiO_2 înainte și după sensibilizarea cu coloranți (a) și celulele DSSC asamblate cu contraelectrozi de platină (b)

4.1.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor și celulelor de tip DSSC realizate

a. Difracție de raze X, DRX

Puritatea materialului și structura cristalină a TiO_2 a fost caracterizată prin difracție cu raze X pe pulbere, utilizând un difractometru modelul PW 3040/60 X'Pert PRO cu radiația Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) în intervalul $2\theta = 10-70$.

Spectrul DRX al pulberii de TiO_2 obținute prin metoda sol-gel, este prezentat în figura 4.3. Toate maximele de difracție sunt indexate ca fiind TiO_2 cristalizat sub formă de anatas, având structură tetragonală și fiind încadrat în grupul spațial I41/amd, conform fișei cu numărul 01-084-1286 [233]. Forma de cristalizare al TiO_2 de tip anatas este preferată în utilizarea în celulele solare sensibilizate cu colorant datorită valorii mari a benzii interzise. Nu sunt observate alte faze de cristalizare ale TiO_2 , cum sunt rutilul sau brookitul.

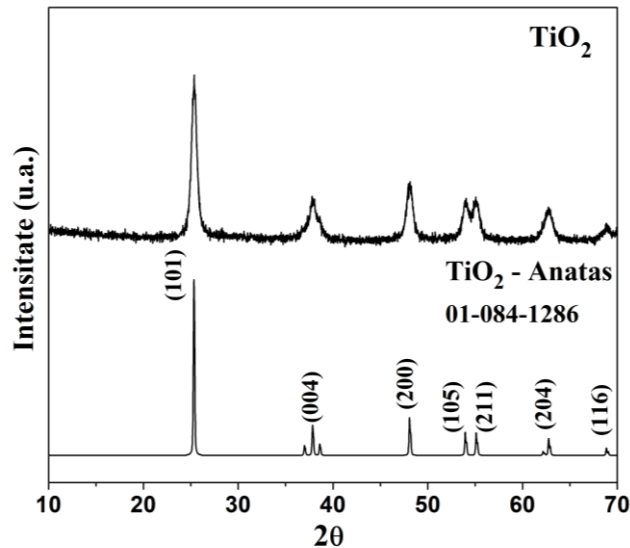


Figura 4.3. Spectrul de difracție de raze X al TiO_2 sintetizat [234]

b. Microscopie electronică de baleiaj, SEM

Pentru a studia morfologia suprafeței și calitatea fotoanodului, realizat utilizând pulberea de TiO_2 analizată anterior prin difracția de raze X și a unui strat ulterior de TiO_2 format prin depunerea și tratarea termică a unei soluții de TiCl_4 , s-a utilizat un microscop electronic de baleiaj (SEM), modelul Inspect S.

Imaginile SEM ale fotoanodului sunt prezentate în figura 4.4. Se observă câteva fisuri la suprafața filmului, formarea acestor fisuri, putând fi pusă pe seama forțelor capilare care apar la evaporarea rapidă a solventului din pastă în timpul procesului de uscare.

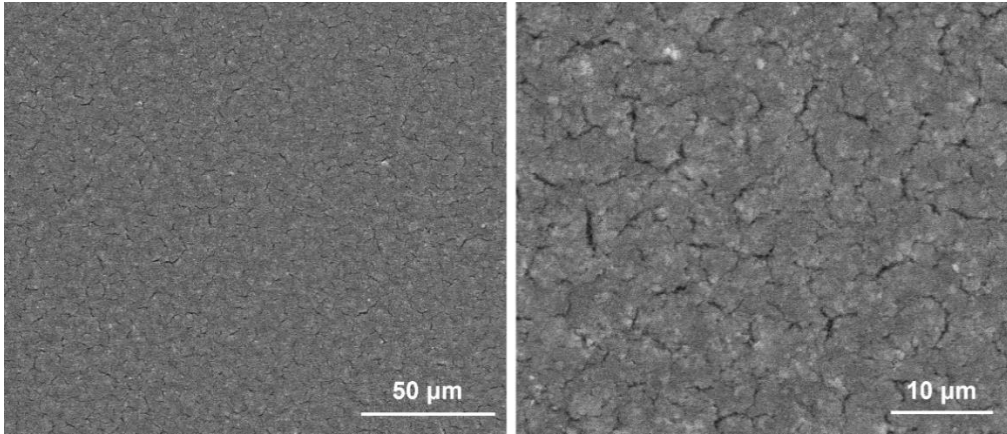


Figura 4.4. Imaginile SEM ale fotoanodului pe bază de TiO₂ la diferite magnificații

c. Proprietăți optice

În continuare, s-au investigat proprietățile optice ale fotoanodului, realizat utilizând pulberea de TiO₂ sintetizată prin metoda sol-gel și a unui strat ulterior de TiO₂ format prin depunerea și tratarea termică a unei soluții de TiCl₄, fiind determinată banda interzisă necesară studierii benzilor energetice și implicit a mecanismului de funcționare a celulelor. Spectrele de reflectanță difuză au fost înregistrate în domeniul 350-1000 nm, cu ajutorul unui spectrofotometru Lambda 950 UV-Vis-NIR echipat cu sferă integratoare de 150 mm ce a permis înregistrarea spectrului dat direct de către fotocathod. În figura 4.5, este reprezentată banda interzisă a foto-electrodului pe bază de TiO₂ cristalin și este determinată prin extrapolarea părții liniare a dreptei $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ la 0, având o valoare de 3,34 eV fiind în concordanță cu valorile cuprinse între 3,2 eV și 3,35 eV raportate în literatură pentru filmele subțiri de TiO₂ [235].

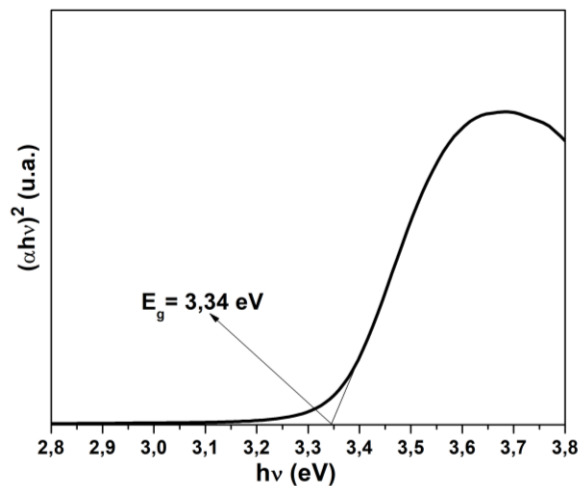


Figura 4.5. Banda interzisă a fotoelectrodului pe bază de TiO₂ [234]

d. Proprietățile curent-tensiune (J-V) ale DSSC

Performanțele fotovoltaice ale celulelor cu fotoanod de TiO_2 și testate, utilizând contra electrozi pe bază de platină, două tipuri de coloranți cu absorbție în vizibil (N719 și N3) și electroliți cu diferite concentrații ale cuplului redox I^-/I_3^- care conțin cantități diferite de apă și anume: 0%, 10%, 20%, respectiv 40%, au fost evaluate prin măsurarea curbelor J-V cu ajutorul multimetrului Keithley 2450 de la SMU Instruments și iradiind celulele cu un simulator solar la intensitatea de 100 mW cm^{-2} .

Figurile 4.6 și 4.7 prezintă rezultatele măsurătorilor J-V ale celulelor testate cu două tipuri de coloranți și doi electroliți cu conținut variabil de apă. Aceste rezultate sunt prezentate de asemenea, și în tabelul 4.3. Poate fi observată o creștere clară a eficienței celulelor odată cu adăugarea apei în electrolit, acest adaos fiind însă favorabil doar până la un procent de 20% de apă adăugată.

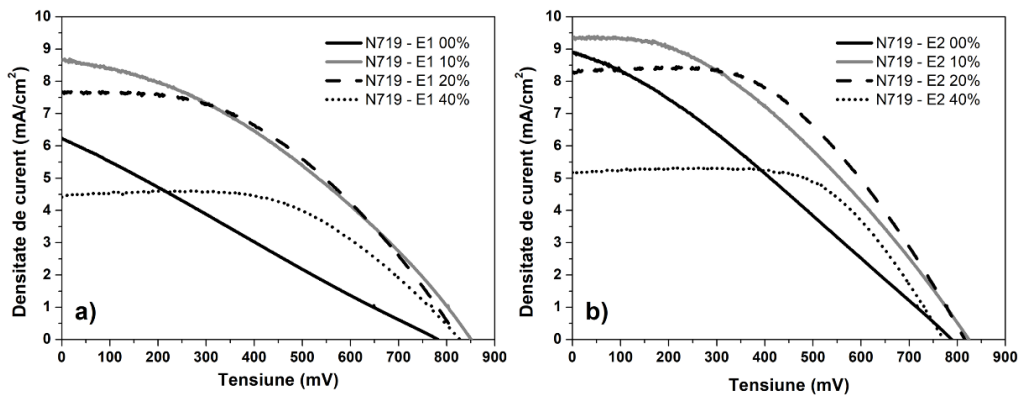


Figura 4.6. Măsurătorile J-V ale DSSC sensibilizate cu N719 și testate cu electroliții E1 (a) și E2 (b) care au 0%, 10%, 20%, respectiv 40% apă

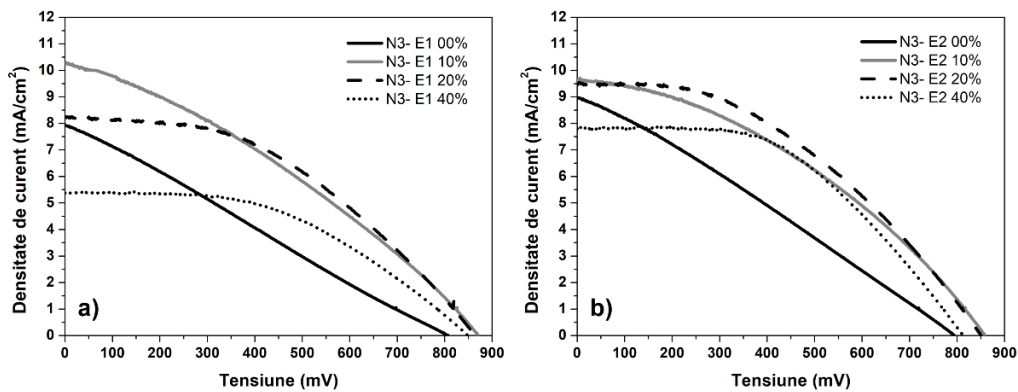


Figura 4.7. Măsurătorile J-V ale DSSC sensibilizate cu N3 și testate cu electroliții E1 (a) și E2 (b) care au 0%, 10%, 20%, respectiv 40% apă

Tabel 4.3. Parametri fotovoltaici a DSSC pe bază de TiO₂ testați cu doi coloranți care absorb în vizibil (N719 și N3) și electroliți pe bază de I⁻/I₃⁻ aflați în diferite concentrații și care conțin diferite concentrații de apă

Electrod	Colorant	Electrolit	J _{sc} (mA·cm ⁻²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
TiO ₂ + TiCl ₄	N719	E1-00%	6,23	781	24,9	1,21
		E1-10%	8,64	851	36,8	2,70
		E1-20%	7,66	817	44,4	2,80
		E1-40%	4,45	829	54,9	2,00
TiO ₂ + TiCl ₄	N3	E1-00%	7,94	810	25,4	1,62
		E1-10%	10,3	870	32,6	2,92
		E1-20%	8,25	863	43,5	3,09
		E1-40%	5,4	848	47,7	2,17
TiO ₂ + TiCl ₄	N719	E2-00%	8,9	787	29,4	2,06
		E2-10%	9,6	824	38,5	2,96
		E2-20%	8,29	814	49,2	3,32
		E2-40%	5,17	770	62	2,47
TiO ₂ + TiCl ₄	N3	E2-00%	8,98	793	27,6	1,96
		E2-10%	9,63	857	37,9	3,12
		E2-20%	9,44	848	42,3	3,39
		E2-40%	7,79	811	49,5	3,13

Adaosul de apă în ambii electroliți a îmbunătățit factorul de umplere a celulelor, datorită, în principal, caracteristicii catalitice a acestora, ducând la o îmbunătățire a eficienței de conversie energetică în cazul celulelor testate cu ambii electroliți, obținându-se valori de până la 3,39 % pentru electrolitul E2.

O creștere mai pronunțată a eficienței în cazul fotoelectrodului sensibilizat cu colorantul N3 față de N719 poate fi datorată creșterii umectabilității dintre colorantul adsorbit și electrolit.

Creșterea cantității de apă din electrolit de până la 40% duce la o scădere drastică a eficienței energetice, cu până la 25-30% în comparație cu cazul în care s-a adăugat 20% apă. Acest fapt, poate fi datorat desprinderii colorantului de pe suprafața semiconductorului, proces favorizat de creșterea cantității de apă din sistem, ceea ce duce implicit la scăderea densității de curent debitate de către celulă. Alți factori favorizați de creșterea apei în sistem sunt formarea de iodai și scăderea duratei de viață a electronilor [236].

e. Proprietățile electrochimice

Analiza Mott-Schottky a fost realizată pentru a determina tipul conducției materialului, a potențialului de bandă continuă (flat-band) și a densității purtătorilor de sarcină, cu un potențostat Autolab model PGZ 402, într-o celulă cu un singur compartiment, utilizând 3 electrozi: un contra-electrod pe bază de fir de platină, electrodul de lucru, având aceeași configurație ca și fotocatodul, și un electrod de referință de Ag/AgCl (sat. KCl). Măsurătorile au avut loc într-o soluție conductoare de Na₂SO₄ 0,1 M, utilizând o treaptă de potențial de 50 mV, fiind aplicată o frecvență de 1000 Hz și o amplitudine de potențial de 20 mV. Toate valorile de potențial au fost mai apoi raportate la electrodul normal de hidrogen (NHE).

În urma măsurătorilor Mott-Schottky prezentate în figura 4.8 a probei TiO_2 obținute prin sinteza sol-gel, poate fi observată caracteristica pozitivă a pantelor dreptelor, aceasta fiind în conformitate cu particularitatea așteptată a semiconductorilor de tip-n.

Conform ecuației Mott-Schottky prezentate în subcapitolele anterioare, potențialul de bandă continuă specific semiconductorului de tip-n (E_{FB}) este determinat prin extrapolarea capacității $1/C^2$ la 0. S-a obținut valoarea de -0,37 V ca fiind potențialul de bandă continuă (flat-band). De asemenea, din panta dreptei a fost determinată și densitatea purtătorilor de sarcină, respectiv a numărului de donori, obținându-se o valoare de $N_D = 1,16 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

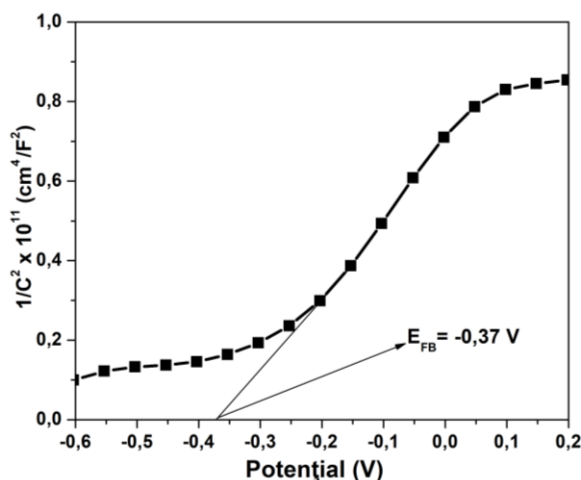


Figura 4.8. Măsurătorile Mott-Schottky specifice materialului TiO_2 utilizat în componența fotocatodului [234]

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) a fost utilizată pentru o mai bună înțelegere a dinamicii sarcinilor în cadrul celulelor DSSC de tip-n, utilizând TiO_2 ca și material pentru fotoelectrod și testate împreună cu contraelectrodul pe bază de platină, două tipuri de coloranți cu absorbție în vizibil (N719 și N3) și electroliți cu două concentrații diferite ale cuplului redox I^-/I_3^- care conțin 0%, respectiv 20% apă.

Pentru înregistrarea măsurătorilor de impedanță electrochimică a fost utilizat același potențiostat utilizat și în cazul măsurătorilor de tip Mott-Schottky. Testările au fost realizate în prezența luminii ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) la potențialul debitat de către fiecare celulă, în domeniul de frecvență de 0,001 – 10 kHz, cu semnalul de modulație de 10 mV.

Figurile 4.9 a și 4.10 a prezintă diagramele Nyquist ale DSSC de tip-n pe bază de TiO_2 sensibilizate cu ambii coloranți cu absorbție în vizibil și testate cu ambii electroliți propuși, fără și cu 20% apă. Din circuitul echivalent prezentat în figurile 4.9 b și 4.10 b, R1 corespunde rezistenței ohmice în serie, și anume rezistența internă a celulei, R2 reprezintă rezistența la transferul de sarcină la interfața dintre contraelectrod și electrolit, iar R3 descrie rezistența de transfer de sarcini între semiconductor, colorant și electrolit. Valorile rezistențelor asociate cu fiecare proces de interfață în cadrul DSSC sunt prezentate în tabelul 4.4.

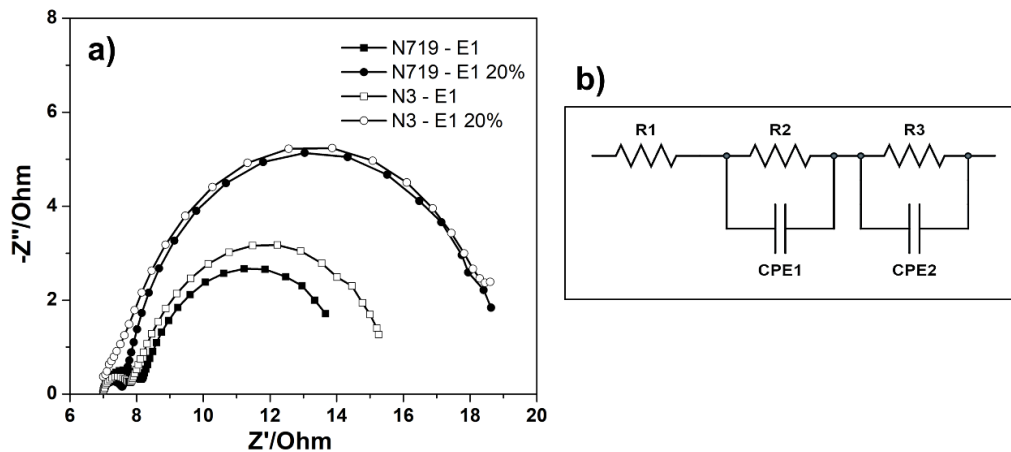


Figura 4.9. Măsurătorile EIS ale DSSC sensibilizate cu N719, respectiv N3 și testate cu electrolitul E1 cu 0% și respectiv 20% apă (a) și circuitul echivalent (b)

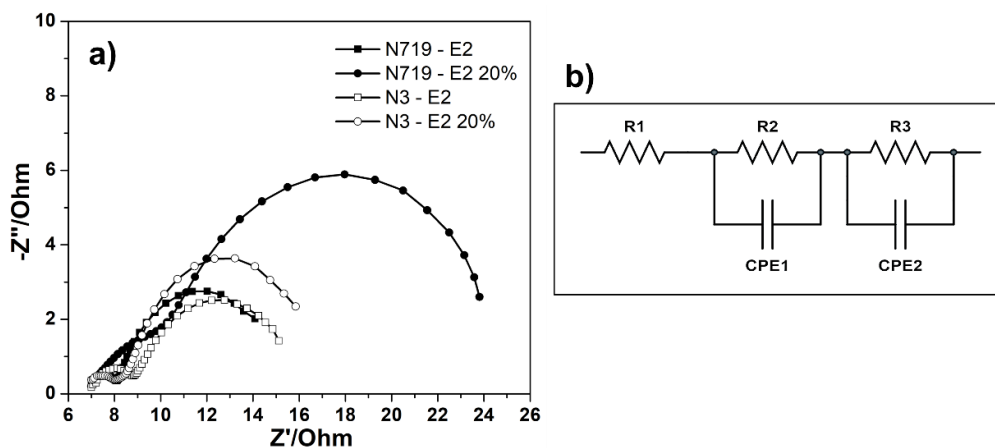


Figura 4.10. Măsurătorile EIS ale DSSC sensibilizate cu N719, respectiv N3 și testate cu electrolitul E1 cu 0% și respectiv 20% apă (a) și circuitul echivalent (b)

La adăugarea apei în ambii electroliti, atât în cazul testării fotoanodului încărcat cu colorantul N719, cât și cel cu N3, se observă o creștere a valorii rezistenței R_3 , ceea ce indică o îmbunătățire a generării de electroni și transportul acestora. Aceste rezultate sunt în concordanță cu datele obținute la analizarea J-V a celulelor, și anume cu creșterea curentului de scurt-circuit, prezentate anterior.

Când se utilizează electrolitul E1, valorile rezistenței dintre contraelectrod și electrolit au o tendință de scădere odată cu adăugarea apei în sistem, ducând astfel la o eficiență îmbunătățită a celulelor solare sensibilizate cu coloranții N719 și N3.

Tabel 4.4. Valorile EIS ale DSSC sensibilizate cu N719 și N3 și testate cu electroliții E1 și E2, și cu 0% și respectiv 20% apă

Fotoanod	Colorant	Electrolit	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)
TiO ₂ + TiCl ₄	N719	E1-00%	6,97	1,16	6,67
		E1-20%	7	0,61	11,5
	N3	E1-00%	6,95	0,87	8,16
		E1-20%	6,8	0,54	12,0
	N719	E2-00%	6,73	1,40	7,35
		E2-20%	6,87	3,83	14,7
	N3	E2-00%	7,06	1,71	7,45
		E2-20%	7,01	1,4	8,16

4.1.2. Mecanismul de conducere a DSSC-urilor având la bază fotocatodul de TiO₂ și sensibilizate cu N719 și N3

Diagrama energetică a celulelor solare sensibilizate cu două tipuri de coloranți cu absorbție în vizibil de tip-n, pe bază de TiO₂ este reprezentată utilizând datele obținute în urma măsurărilor Mott-Schottky și UV-Vis.

Poziția marginii benzii de conducție (E_C) a materialului de fotoanod, TiO₂, este determinată ținând cont de nivelul fermi al semiconductorului și folosind ecuațiile (4.1) și (4.2) [237].

$$E_C - E_F = \frac{k_B T}{e} \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (4.1)$$

unde: E_F - nivelul Fermi al semiconductorului (eV);

k_B - constanta Boltzman ($1,3806504 \times 10^{-23} \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$);

T - temperatura absolută (K);

N_A - densitatea purtătorilor de sarcină (cm^{-3}) obținută în cadrul subcapitolului

4.1. prin intermediul analizei Mott-Schottky;

N_C - densitatea stărilor energetice prezente în banda de conducție (cm^{-3}).

Densitatea stărilor energetice prezente în banda de conducție (N_C) a fost determinată ca fiind $7,86 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, utilizând ecuația 4.2.

$$N_C = 2 \frac{(2\pi m_e^* k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad (4.2)$$

unde: h - constanta Plank ($6,62607004 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}^{-1}$);

m_e^* - masa efectivă a gurilor și egală cu $10 m_0$, unde m_0 este masa de repaus a electronului și are valoarea de $9,1096 \times 10^{-31} \text{kg}$ (kg).

Astfel, marginea benzii de conducție (E_C) a TiO₂ a fost calculată ca fiind -0,42 vs. NHE, iar reprezentarea schematică a mecanismului celulelor sensibilizate cu cei doi coloranți, N719 și N3, este prezentată în figurile 4.11 și 4.12, valorile HOMO (orbitalul molecular ocupat cu cel mai înalt nivel de energie) și LUMO (orbitalul molecular

neocupat cu cel mai scăzut nivel de energie) ale colorantului fiind luate din datele oferite de către furnizor.

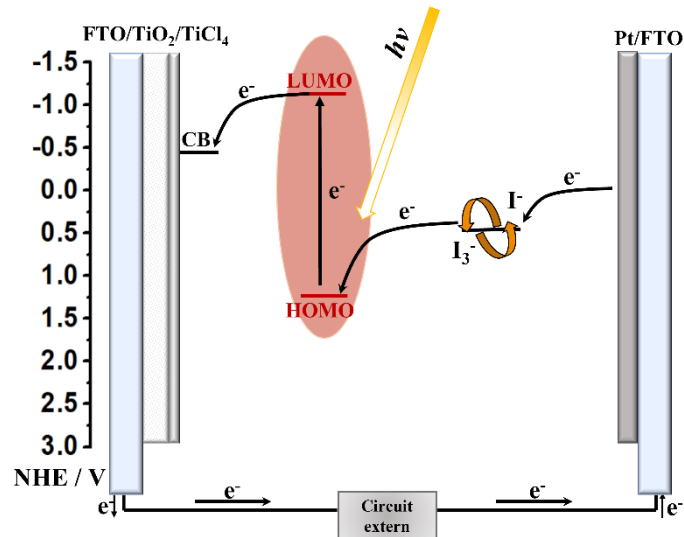


Figura 4.11. Schema diagramei energetice a celulei DSSC pe bază de TiO_2 sensibilizată cu colorantul N719 și testată cu un contraelectrod pe bază de platină și electrolitul bazat pe cuplul redox I^-/I_3^- .

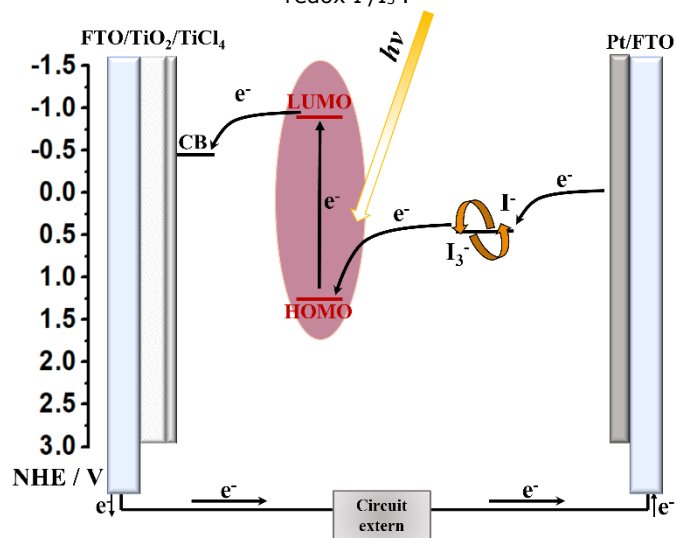


Figura 4.12. Schema diagramei energetice a celulei DSSC pe bază de TiO_2 sensibilizată cu colorantul N3 și testată cu un contraelectrod pe bază de platină și electrolitul bazat pe cuplul redox I^-/I_3^- .

Principiul de funcționare al celulelor de tip-n compuse dintr-un fotoelectrod de TiO_2 sensibilizat cu coloranții N719 și N3, contraelectrozi pe bază de platină și electrolit de tipul I^-/I_3^- se bazează pe transportul sarcinilor negative, generate la nivelul colorantului, în sistem.

Astfel, la iluminarea celulei are loc absorbția radiației incidente cu lungime de undă corespunzătoare spectrului vizibil de către colorant (N719 sau N3), în urma fotoexcitării acestuia având loc tranziția electronilor de la nivelul HOMO la nivelul LUMO al colorantului, urmat de injectarea electronilor în banda de conducție a electrodului de TiO_2 și transmiterea acestuia în circuitul exterior. Colorantul astfel oxidat este redus la starea inițială prin primirea unui electron de la nivelul electrolitului. Totodată, la nivelul contraelectrodului de platină are loc și reducerea mediatorului redox care a intervenit la regenerarea colorantului.

4.2. Îmbunătățirea performanțelor fotovoltaice ale celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-n pe bază de TiO_2 și colorant cu absorbție în ultraviolet prin optimizarea configurației fotoanodului și adăugarea apei în electrolit

Realizarea unor fotoelectrozi mai eficienți reprezintă unul din factorii cheie necesari în creșterea performanței celulelor solare sensibilizate cu colorant, fiind responsabili de capacitatea de ancorare a coloranților și de transferul electronilor în sistem. În acest scop, au fost propuse diverse strategii pentru îmbunătățirea fotoanozilor, inclusiv suprapunerea stratului de TiO_2 cu particule de CdSe pentru un transfer de electroni mai bun [238], doparea dioxidului de titan cu argint ducând la o creștere semnificativă a densității de curent [239], sau un strat intermediar polimeric în DSSC pe bază de TiO_2 pentru prevenirea recombinării sarcinii și pentru a facilita conducerea ionică [240].

În acest capitol este propusă sinteza a două tipuri de TiO_2 , cu diferite roluri în arhitectura fotoelectrodului și optimizarea acestuia prin depunerea mai multor straturi funcționalizate succesive. Totodată este propusă (i) utilizarea unui colorant cu absorbție în UV cu scopul de absorbție parțială a radiației ultraviolet din spectrul solar; (ii) introducerea apei în electrolit pentru realizarea unor celule solare mai sigure, cu un cost mai redus și prietenoase cu mediul; (iii) transparență pe întreg domeniul radiației fotosintetice active (PAR) și (iv) îmbunătățirea performanțelor energetice ale celulelor solare sensibilizate cu ajutorul colorantului sintetic cu absorbție în vizibil.

4.2.1. Condiții experimentale

a. Sinteza nanoparticulelor de TiO_2 utilizate ca prim-strat în componența fotocatodului

A fost sintetizată pulberea de TiO_2 utilizată ca prim-strat în componența fotocatodului printr-o metodă simplă de sinteză de tip sol-gel, utilizând ca precursor al titanului, tetraizopropoxidul de titan (TTIP), ca și agent surfactant Pluronic-P123, iar ca și solvent alcoolul izopropilic.

Condițiile experimentale sunt prezentate în tabelul 4.5. și reprezentate grafic în figura 4.13 a, iar protocolul de lucru aplicat este următorul:

- *Prepararea soluției cu conținut de surfactant* a fost realizată ca și în cazul subcapitolului 4.1;
- *Introducerea precursorului de titan în soluție* – în soluția astfel obținută se adaugă o cantitate de 2 mL de TTIP, în picătură și se continuă omogenizarea și agitarea soluției timp de 3 h la temperatura ambientală;

- *Îmbătrânirea soluției* – după agitarea soluției are loc un proces de îmbătrânire a soluției timp de 24 h cu scopul formării unui gel;
- *Uscare, Calcinare* – gelul astfel format este introdus în etuvă pentru uscare la 60 °C, timp de 24 h, fiind mai apoi calcinat la 450°C timp de 1 h;
- *Caracterizarea materialului obținut* – prin analiza morfo-structurală a materialului obținut s-a urmărit confirmarea obținerii TiO₂ cu caracteristicile dorite.

Tabelul 4.5. Condiții experimentale de sinteză a materialului

Material obținut	TTIP (mL)	P123 (g)	Izopropanol (mL)
TiO ₂	2	1	10

b. Sinteza particulelor de TiO₂ utilizate în componența fotocatodului ca strat de împrăștiere a luminii

Cele două pulberi de TiO₂ propuse ca strat de împrăștiere în componența fotocatodului au fost realizate prin aplicarea a două etape de sinteză prin metoda hidrotermală, utilizând ca precursor al titanului, clorura de titan (III) (TiCl₃, 15 wt%, Merck).

Condițiile experimentale pentru obținerea primelor particule de împrăștiere propuse prin metoda hidrotermală, și notate TiO₂_SÎ1 sunt prezentate în tabelul 4.6 și reprezentate grafic în figura 4.13 b, iar protocolul de lucru este următorul:

- *Prepararea soluției precursorare* – a fost realizată prin adăugarea de TiCl₃ în 30 mL de apă bidistilată, iar soluția rezultată a fost lăsată să se omogenizeze timp de 10 minute la temperatură ambientală, la 350 rpm;
- *Introducerea clorurii de sodiu în soluția precursorare* – în soluția astfel obținută se adaugă 6mL de soluție suprasaturată de clorură de sodiu (NaCl) și se continuă omogenizarea și agitarea soluției timp de încă 10 minute la temperatura ambientală;
- *Introducerea soluției în autoclavă* – după dizolvarea precursorilor, am transferat soluția astfel obținută în autoclava de teflon;
- *Stabilirea condițiilor de autoclavare* – s-a ermetizat autoclava și s-a introdus în etuvă; în urma mai multor experimente s-au stabilit condițiile optime de autoclavare în vederea obținerii materialului cu caracteristicile structurale și morfologice dorite, acestea fiind prezentate în tabelul 4.6;
- *Spălare, uscare* – în urma finalizării procesului de autoclavare și răcirea la temperatură ambientală, s-a spălat cu apă bidistilată și alcool etilic prin centrifugarea la 8000 rpm a soluției scoasă din autoclavă, în urma procesului rezultând o pulbere care apoi a fost pusă la uscat la 30°C timp de 24 h;
- *Caracterizarea materialului obținut* – prin analiza morfo-structurală a materialului obținut am urmărit confirmarea obținerii TiO₂ cu caracteristicile dorite.

Un al doilea tip de particule de împrăștiere au fost propuse, notate TiO₂_SÎ2, iar condițiile experimentale pentru obținerea acestora prin metoda hidrotermală sunt prezentate în tabelul 4.6 și reprezentate grafic în figura 4.13 c, urmând următorul protocol de lucru:

120 Contribuții la îmbunătățirea celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-n – 4

- *Prepararea soluției bazice* – a fost realizată prin adăugarea a 6 g de NaOH în 30 mL apă, amestecul fiind mai apoi supus omogenizării cu scopul formării unei soluții bazice de concentrație 5 M;
- *Adăugarea de precursor* – în soluția bazică obținută a fost adăugată o cantitate de 0,1 g din pulberea sintetizată anterior (TiO₂_SÎ1), fiind ulterior omogenizată la temperatura camerei, cu 350 rpm, timp de 10 minute;
- *Introducerea soluției în autoclavă* – după omogenizare, soluția a fost transferată în autoclava de teflon, în vederea tratării hidrotermale a soluției;
- *Stabilirea condițiilor de autoclavare* – s-a ermetizat autoclava și s-a introdus în etuvă; în urma mai multor experimente s-au stabilit condițiile optime de autoclavare, prezentate în tabelul 4.6, în vederea obținerii materialului cu caracteristicile structurale și morfologice dorite;
- *Filtrare, spălare* – în urma finalizării procesului de autoclavare și răcirea la temperatură ambientală, pulberea obținută a fost filtrată pe o hârtie de filtru de 100×100 mm și spălată cu o soluție de 0,1 M de HCl, până când soluția rezultată în urma spălării a avut un pH<7;
- *Uscare, Calcinare* – pulberea a fost mai apoi uscată, direct pe filtru, prin introducerea acestuia în etuvă la o temperatură de 30 °C, timp de 24 h, mai apoi fiind calcinată la 400 °C timp de 30 minute;
- *Caracterizarea materialului obținut* – prin analiza morfo-structurală a materialului obținut s-a urmărit confirmarea obținerii TiO₂ cu caracteristicile dorite.

Tabelul 4.6. Condiții experimentale de sinteză a materialului

Materialul cu rol de împrăștiere a luminii obținut	Precursor	H₂O (mL)	NaCl sat. (mL)	NaOH (g)	Temperatură (°C)	Timp (h)	
TiO₂_SÎ1	TiCl ₃	5 mL	30	6	-	160	2
TiO₂_SÎ2	TiO ₂ _SÎ1	0.1 g	30	-	6	140	24

c. Realizarea componentelor și asamblarea celulelor solare sensibilizate cu colorant

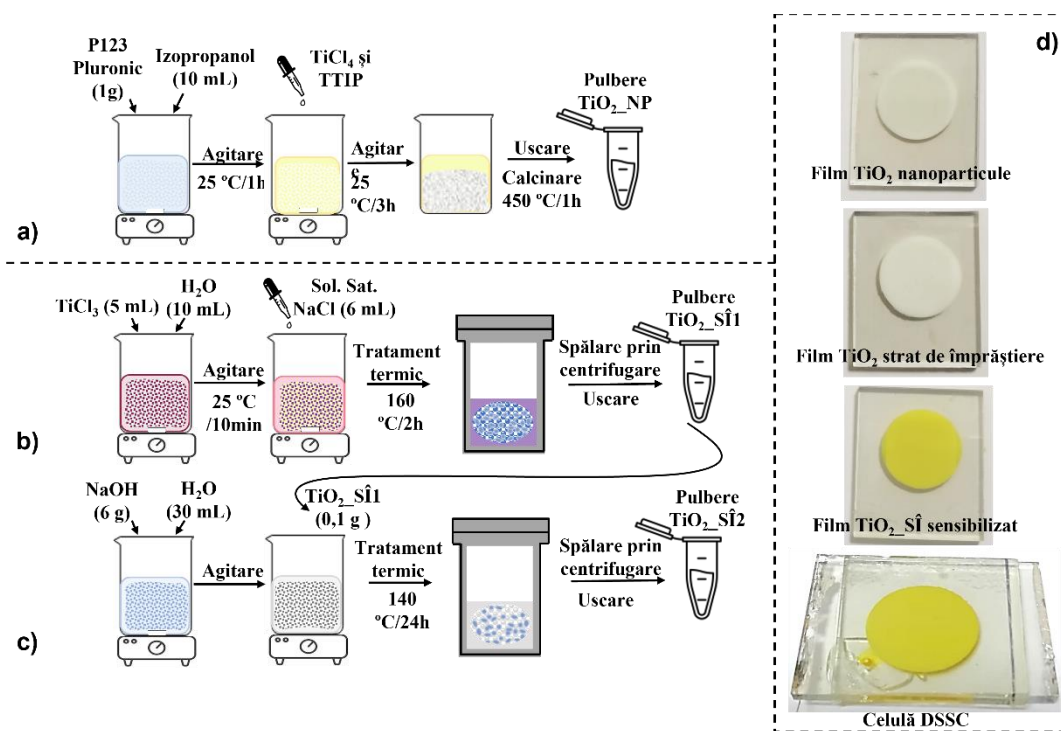
Realizarea pastelor pentru electrod, depunerea acestora, precum și realizarea celorlalte componente necesare în vederea asamblării celulei DSSC au la bază un protocol de lucru similar cu cel prezentat în subcapitolul anterior, astfel:

- Realizarea pastelor din materialele obținute și depunerea pe substratul conductor – a fost urmat același procedeu de lucru prezentat în tabelul 3.2 din cadrul subcapitolului 3.1.;
- *Încărcarea cu colorant* – s-a realizat prin introducerea fotoanozilor într-un colorant cu absorbție în, și anume colorantul DN-F01 (0,3 mM Dyenamo Yellow, 4-(diphenylamino)phenylcyanoacrylic acid) de la Dyenamo) în alcool etilic absolut, timp de 5 ore, după o scurtă încălzire a filmelor la 100 °C pentru o mai bună adsorbție a colorantului;
- *Realizarea contraelectrozilor* – a urmat procedeu de lucru prezentat în capitolele anterioare;

- *Realizarea electrolitelor*– electrolitul utilizat în acest studiu a fost denumit E, are la bază cuplul redox I^-/I_3^- , și conține 1-butil-3metilimidazolium iodură (BMII), iod (I_2), 4-tert-butilpiridină (TBP) și tiocianat de guanidină (GuSCN) dizolvate în acetonitril (AN) și valeronitril (VN) în diferite proporții prezentate în tabelul 4.7. Cantitatea de apă introdusă în sistem (prin înlocuirea celorlalți solvenți) este notată cu 00%, respectiv 10%;
- *Asamblarea componentelor* – a urmat procedeul de lucru prezentat în subcapitolul anterior (figura 4.13 d);

Tabel 4.7. Compoziția electrolitului utilizat în acest studiu

Electrolit	I_2 (M)	BMII (M)	4-TBP (M)	GuSCN (M)	AN/VN (v/v)
E	0,03	0,6	0,5	0,1	85/15

**Figura 4.13.** Reprezentarea schematică a procesului de obținere a materialelor pentru fotoanod: nanoparticulele de TiO₂ (a), nanoparticule cu rol de împrăștiere a luminii (b), (c), a fotoanodului înainte și după încărcarea cu colorant, precum și a unei celule asamblate (d).

d. Determinarea straturilor depuse în vederea optimizării fotoelectrodului

Pentru realizarea fotoanodului optimizat, mai multe straturi au fost depuse pe substratul FTO (Sigma Aldrich, rezistivitate $13 \Omega/\text{cm}^2$) care a fost anterior spălat prin ultrasonare în alcool etilic și acetonă, și suspus unui tratament cu ozon-UV timp de 30 de minute. Etapele de depunere sunt următoarele:

- Primul strat a constat în depunerea nanoparticulelor de TiO_2 obținute prin sinteză sol-gel și tratare termică la 500°C , timp de 1 h cu panta de creștere a temperaturii de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, în vederea îndepărtării constituenților organici;
- A urmat un strat dublu de dioxid de titan cu proprietăți specifice de împrăștiere a luminii ($\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}$ sau $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{3}$) fiind supus și acesta la un tratament termic la 500°C , timp de 1 h cu panta de creștere a temperaturii de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ în vederea îndepărtării constituenților organici și o mai bună fixare a filmului pe substratul FTO;
- Ultima etapă a constat în tratarea filmului cu o soluție de TiCl_4 40 mM la 70°C timp de 1 h, urmată de încă un tratament termic la 450°C pentru 1 h, cu $1^\circ\text{C}/\text{min}$;

Configurația optimizată a electrodului a fost determinată prin testarea mai multor fotoanodi realizați cu un număr diferit de straturi și de materiale pe bază de TiO_2 .

Pentru o mai bună vizualizare a configurației straturilor prezente în fotoelectrozi, o reprezentare schematică este prezentată în figura 4.14.

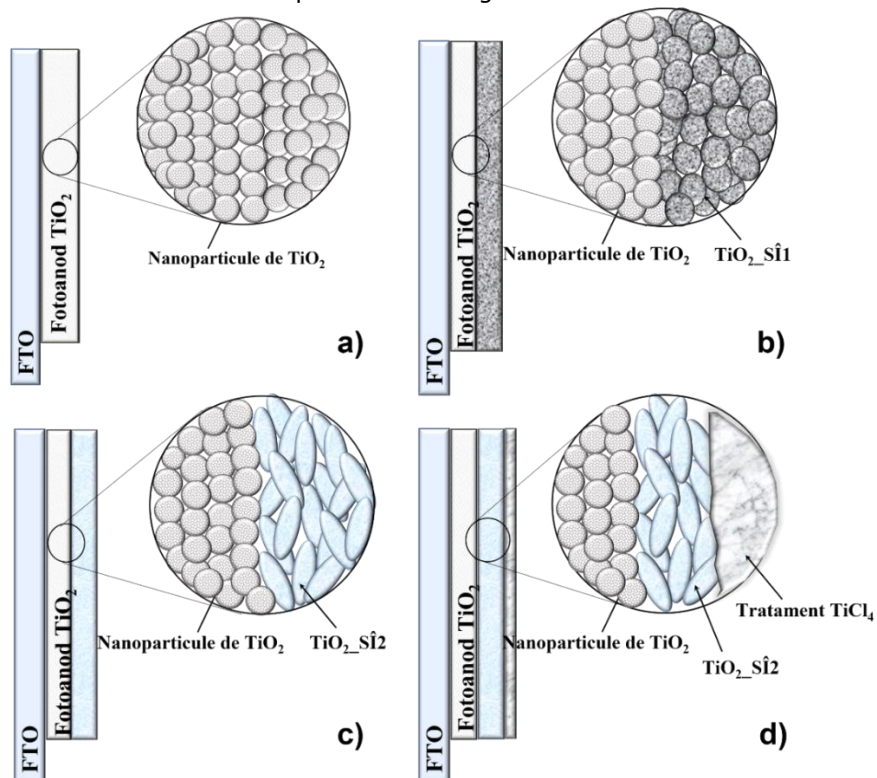


Figura 4.14. Reprezentarea schematică a configurației straturilor în Fotoanodul 1 (a), Fotoanodul 2 (b), Fotoanodul 3 (c) și Fotoanodul 4 (d)

Astfel, fotoanodii au fost numerotați cu numere de la 1 la 4, având următoarele straturi:

- Fotoanod 1 – format dintr-un singur strat de TiO_2 sintetizat prin metoda sol-gel;
- Fotoanod 2 – format dintr-un strat de TiO_2 sintetizat prin metoda sol-gel și un strat dublu de TiO_2 _SÎ1;
- Fotoanod 3 – format dintr-un strat de TiO_2 sintetizat prin metoda sol-gel și un strat dublu de TiO_2 _SÎ2;
- Fotoanod 4 – format dintr-un strat de TiO_2 sintetizat prin metoda sol-gel, un strat dublu de TiO_2 _SÎ2 și un strat format în urma tratării filmului cu o soluție de TiCl_4 40 mM;

Celulele solare sensibilizate cu colorant realizate din fotoelectrozii enumerați anterior și testate cu electrolit bazat pe cuplul redox I^-/I_3^- și contraelectrod de platină sunt denumite în continuare subcapitolului astfel: DSSC1, DSSC2, DSSC3 și respectiv, DSSC4.

4.2.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor și celulelor de tip DSSC realizate

a. Difracție de raze X, DRX

Structura cristalină a materialelor obținute prin cele două metode de sinteză, sol-gel și hidrotermală, a fost determinată prin intermediul difracției de raze X (XRD).

Spectrele DRX ale particulelor obținute prin metoda sol-gel sunt prezentate în figura 4.15 a. Toate maximele de difracție sunt indexate ca fiind TiO_2 cristalizat în formă de anatas, având structura tetragonală, cu încadrare în grupul spațial I41/amd și indexat în baza de date conform fișei cu numărul 01-073-1764 [241]. Nu pot fi observate alte faze cristaline ale dioxidului de titan, precum rutilul sau brookitul.

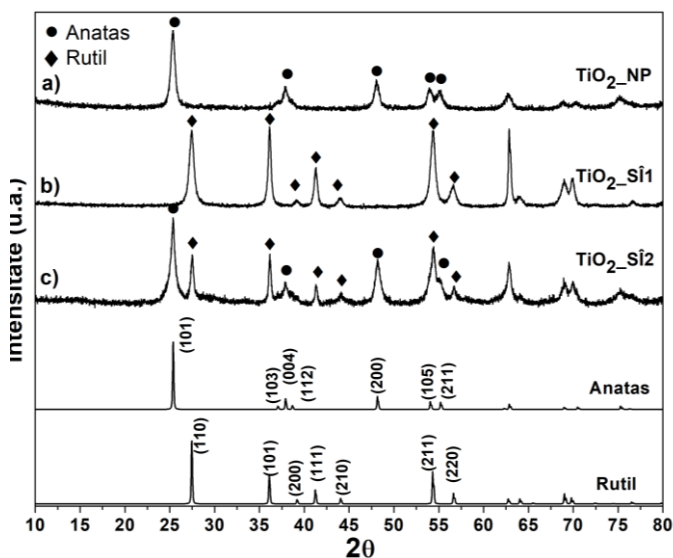


Figura 4.15. Spectrele de difracție de raze X ale pulberilor de TiO_2 sintetizate prin metoda sol-gel (a) și hidrotermală (b și c)

Spectrele DRX ale microparticulelor obținute cu scopul utilizării acestora ca și strat de împrăștiere a luminii în configurația celulelor solare sunt prezentate în figura 4.15 b și c. Proba sintetizată hidrotermal utilizând TiCl_3 ca și precursor, la $160\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 2 h, $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}1$, a cristalizat în forma rutil a TiO_2 -ului, cu structură tetragonală și grup spațial P42/mnm , conform bazei de date cu numărul 00-021-1276 [242]. Cea de-a doua probă realizată prin tratarea hidrotermală suplimentară a pulberii $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}1$, la $140\text{ }^\circ\text{C}$ pentru 24 h, având de asemenea rol de împrăștiere a luminii, și anume $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}2$, a cristalizat sub forma unui amestec de faze polimorfe cu conținut de $\sim 46\%$ rutil și $\sim 54\%$ anatas.

A fost determinată, de asemenea, și dimensiunea cristalitelor în cazul celor 3 probe obținute, acesta fiind calculată prin utilizarea ecuației Scherrer descrisă în capitolul 3.1, fiind luată în considerare lățimea maximelor de difracție la jumătatea înălțimii acestora. Astfel, valoarea medie a dimensiunii cristalitelor determinată prin difracția de raze X pentru TiO_2 obținut prin metoda sol-gel este de $\sim 15\text{ nm}$, de $\sim 25\text{ nm}$ pentru $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}1$ și respectiv de $\sim 33\text{ nm}$ și $\sim 23\text{ nm}$ pentru fazele anatas și rutil ale pulberii $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}2$.

b. Microscopie electronică de baleiaj, SEM

Prin utilizarea microscopiei electronice de baleiaj (SEM) s-a determinat atât morfologia particulelor de $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}1$ și $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}2$ sintetizate cu scop de împrăștiere a luminii, cât și morfologia de suprafață și uniformitatea fotoanozilor realizați (figura 4.16).

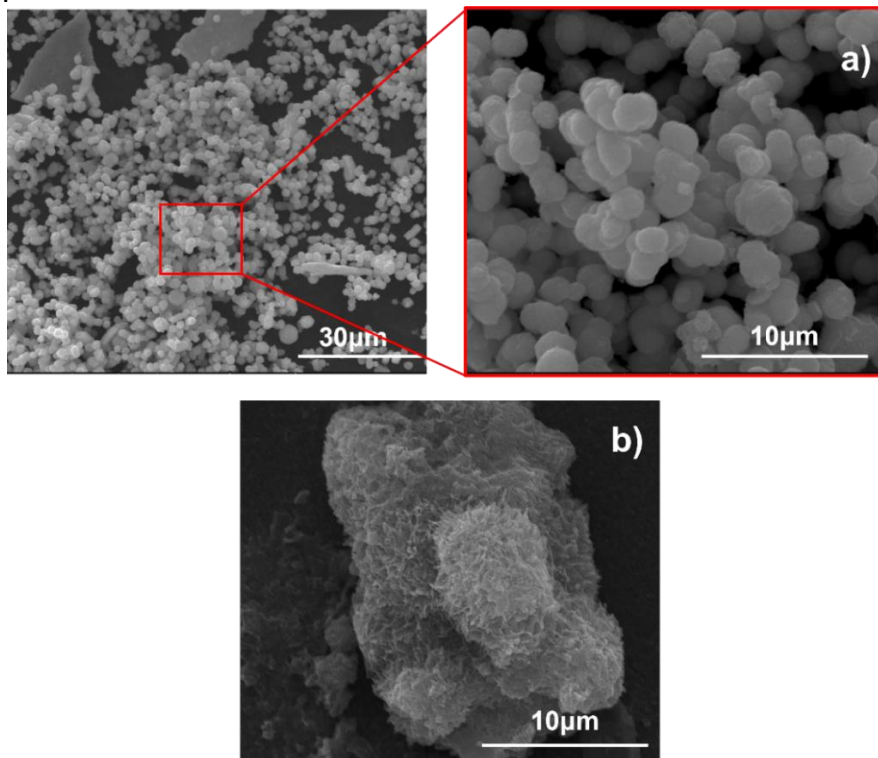


Figura 4.16. Imaginile SEM ale pulberilor $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}1$ (a) și $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}2$ (b) cu rol de împrăștiere a luminii [243]

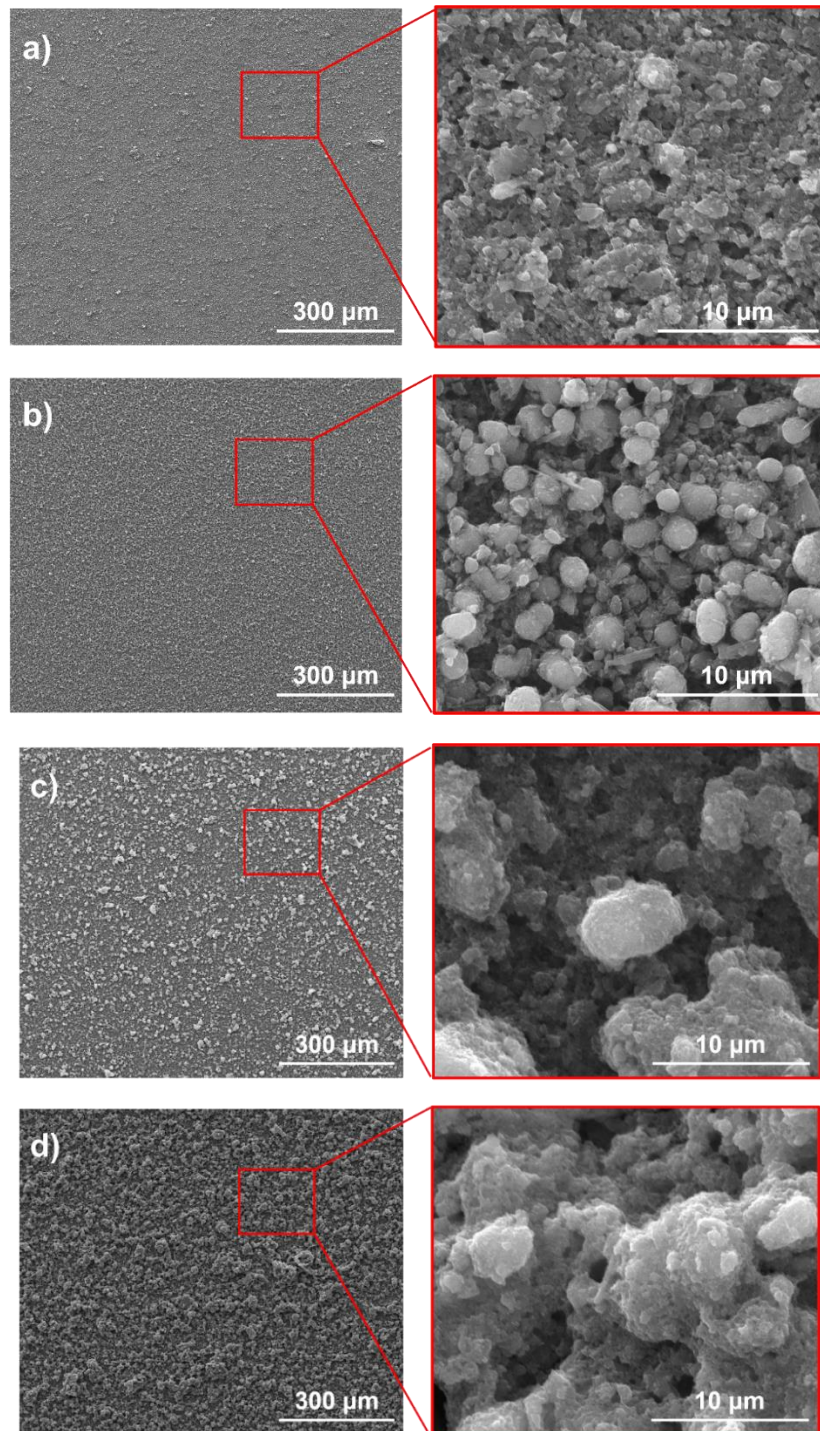


Figura 4.17. Imaginile SEM obținute la diferite magnificații ale fotoanozilor Fotoanod 1 (a), Fotoanod 2 (b), Fotoanod 3 (c), și Fotoanod 4 (d)

Figura 4.16 prezintă imaginile SEM ale celor două „arhitecturi” propuse cu rol de împrăștiere a luminii, astfel, $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}$ este compus din microsferă cu structură solidă, iar $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{2}$ din structuri dendritice formate la rândul lor prin aglomerarea de nonoroduri.

Totodată caracterizarea prin imagistică SEM a fotoelectrozilor descriși anteriori a fost realizată cu scopul determinării morfologiei suprafeței și a uniformității filmelor obținute prin depunerea straturilor prin metoda doctor blade.

Din figura 4.17 se poate observa faptul că morfologia particulelor de împrăștiere a luminii a fost menținută chiar și în urma realizării pastei, a depunerii acestora prin metoda doctor blade, cât și a tratamentului termic la care acestea au fost supuse. De asemenea, filmele prezintă uniformitate pe toată suprafața electrodului, o caracteristică importantă în funcționarea corespunzătoare a DSSC-urilor.

c. Proprietățile optice a pulberilor și fotoanozilor realizați

Materialele obținute prin cele două metode de sinteză, precum și fotoanozii realizați utilizând aceste materiale au fost caracterizați prin spectroscopie în Ultraviolet-Vizibil (UV-Vis), utilizând un spectrofotometru Lambda 950 UV-Vis-NIR, și prin spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) realizată cu spectrofotometrul în infraroșu cu transformată Fourier model JASCO-430.

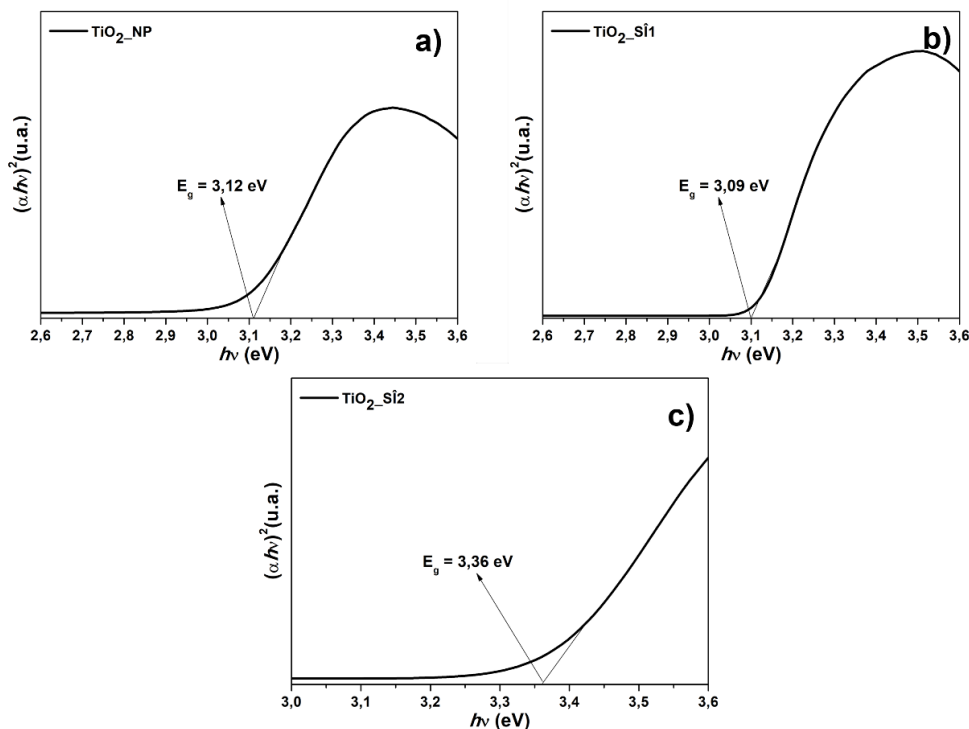


Figura 4.18. Benzile interzise ale nanoparticulelor de TiO_2 sintetizate prin metoda sol-gel (a) și nanoparticulelor de împrăștiere $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}$ (b) și $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{2}$ (c)

Astfel, atât spectrele de reflectanță difuză, cât și cele de absorbție sau transmitanță au fost înregistrate în domeniul 350-1000 nm echipat cu sferă integratoare de 150 mm, care a permis înregistrarea spectrului dat, direct de către fotocathod, dar și utilizând modulul de lichide în vederea analizării soluției de colorant utilizat.

Din spectrul de reflectanță difuză al pulberilor sintetizate, prezentat în figura 4.18, a fost calculată banda interzisă a materialelor utilizând diagrama Tauc și prin interceptarea părții liniare a dreptei $(ah\nu)^2$ vs. $h\nu$ la 0. Valorile obținute sunt de 3,12 eV pentru pulberea de TiO_2 realizată prin metoda sol-gel, și de 3,09 eV pentru proba TiO_2 _SÎ1, obținută în prima etapă de sinteză hidrotermală. Valorile obținute sunt în concordanță cu datele raportate în literatura de specialitate oferite pentru structurile polimorfe ale dioxidului de titan [244].

Valoarea de 3,36 eV obținută în cazul probei TiO_2 _SÎ2, obținută prin retratarea hidrotermală a TiO_2 _SÎ1 în mediu bazic, este mult mai mare decât valorile raportate în alte cazuri ale prezenței în sistem de structuri polimorfice mixte precum anatas-rutil [245]. În general, valorile benzii interzise a particulelor de TiO_2 cu structură mixtă de anatas și rutil continuă să scadă odată cu creșterea proporției de rutil. Această creștere observată în cazul probei TiO_2 _SÎ2 se poate datora prezenței la suprafața materialului a speciilor Ti-hidroperoxo, specii care vor fi identificate ulterior prin analiza spectrofotometrică a probei.

A fost înregistrat și spectrul UV-Vis al colorantului sintetic DN-F01 cu absorbție spre domeniul ultraviolet (figura 4.19). Acesta prezintă un domeniu de absorbție destul de larg în domeniul de 350-480 nm, cu maximul de absorbție în jurul valorii de 421 nm. Pentru realizarea spectrului de absorbție, soluția de colorant utilizată pentru sensibilizarea filmelor a fost diluată cu acetonitril.

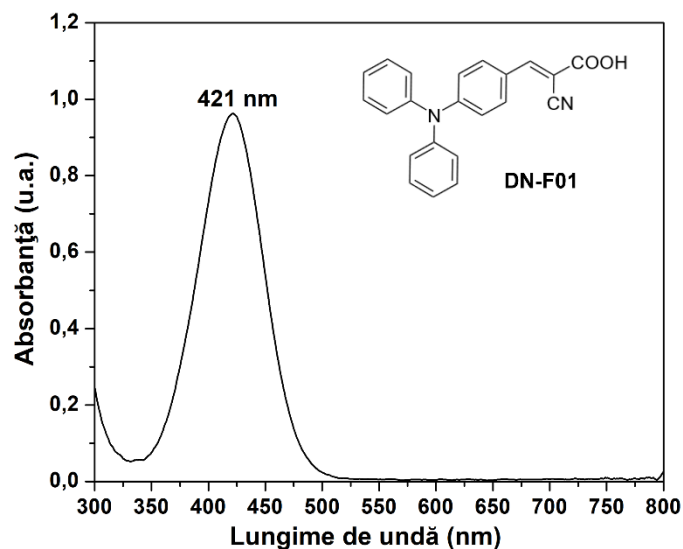


Figura 4.19. Spectrul de absorbție UV-Vis pentru colorantul DN-F01 utilizat la sensibilizarea filmelor

Pentru a investiga efectul de împrăștiere a luminii a particulelor de TiO_2 sintetizate în acest scop, au fost realizate și spectrele de reflectanță al fotoelectrozilor propuși (figura 4.20).

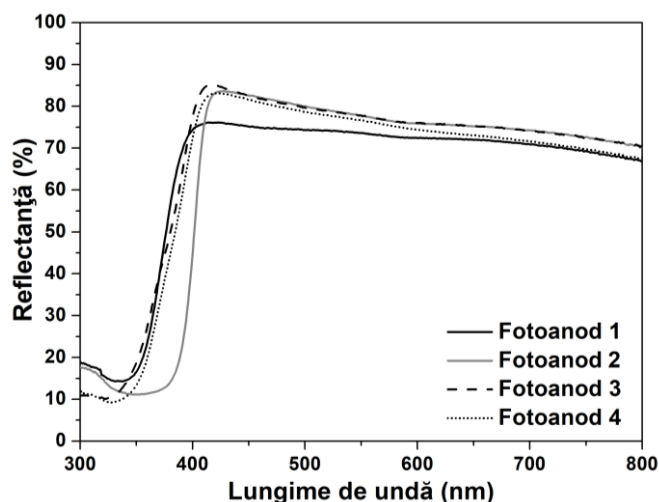


Figura 4.20. Spectrul de reflectanță UV-Vis a fotoanozilor TiO_2

Poate fi observată o reflectanță mai mare a fotoanozilor 2, 3 și 4 în domeniul de lungimi de undă cuprins între 400 nm și 800 nm, comparativ cu fotoanodul 1 realizat doar din nanoparticulele de TiO_2 sintetizate prin metoda sol-gel, confirmând faptul că filmele compuse din agregatele sferice de TiO_2 au o capacitate mai mare de împrăștiere a luminii datorită diametrelor mai mari ale particulelor care sunt comparabile cu lungimile de undă din spectrul vizibil.

Distanța parcursă de lumina incidentă prin fotoelectrod este extinsă semnificativ de către particulele de împrăștiere a luminii, ducând astfel și la o creștere a capacității de colectare a fotonilor de către moleculele de colorant și astfel la un fotocurent generat mai mare [246].

De asemenea, a fost analizată și transmitanța celulelor realizate utilizând fotoanozii propuși și testate utilizând contraelectrozi identici de platină și electrolitul fără conținut de apă. Astfel, în figura 4.21 se pot observa spectrele de transmitanță a celor patru DSSC-uri studiate, fiind evidențiată o absorbție ridicată a radiației UV, cu până la 95 %, și o transparență a celulelor pe întregul domeniu PAR (radiația fotosintetic activă) comparabilă cu datele prezentate în literatură [247]. Depunerea succesivă a straturilor de împrăștiere a luminii, a dus implicit și la o diminuare a transparenței celulelor, valorile depășind totuși un procent de 20%.

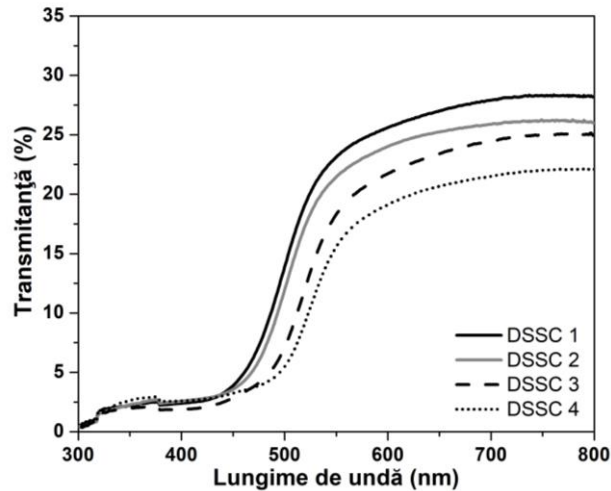


Figura 4.21. Spectrul de transitanță al DSSC construite cu cei patru fotoanozi

Pentru a analiza efectul apei din electrolit asupra transparenței celulelor a fost realizată o comparație a celulei DSSC 4 cu și fără conținut de apă în sistem prin măsurarea transitanței acestora (figura 4.22). Astfel, poate fi observată o creștere a absorbției radiației UV de către celula testată utilizând electrolit cu 10% apă de până la 98%.

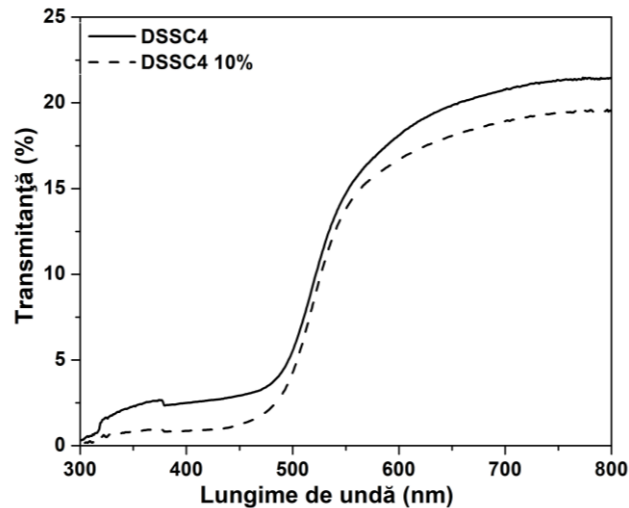


Figura 4.22. Spectrul de transitanță a celulei DSSC4 cu și fără 10% apă

Materialele sintetizate, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{\text{I}}1$ și $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{\text{I}}2$, au fost analizate și prin spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), spectrele fiind măsurate în domeniu de numere de undă de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ și sunt prezentate în figura 4.23.

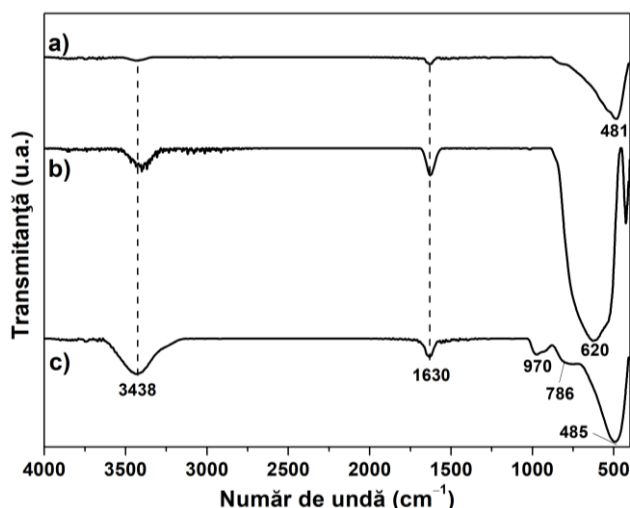


Figura 4.23. Spectrul FTIR al pulberilor TiO_2 (a), $\text{TiO}_2\text{-S11}$ (b) și $\text{TiO}_2\text{-S12}$ (c) [243]

Primele două benzi observate la numerele de undă de 3438 cm^{-1} și 1630 cm^{-1} corespund vibrațiilor de întindere a grupărilor hidroxil (O-H), respectiv al vibrațiilor de deformare a moleculelor de apă $\delta(\text{H}_2\text{O})$ [248]. Banda intensă de domeniul extins între 881 cm^{-1} și 408 cm^{-1} , cu maximum la 481 cm^{-1} este atribuită legăturilor Ti-O și Ti-O-Ti corespunzătoare vibrațiilor de întindere și deformare prezente în TiO_2 cu structură pură de anatas [249]. Pulberea $\text{TiO}_2\text{-S11}$, prezintă o bandă intensă în domeniul $881\text{-}452\text{ cm}^{-1}$ cu maximum la 620 cm^{-1} atribuită vibrațiilor Ti-O a rutilului [250]. În cazul probei $\text{TiO}_2\text{-S12}$, această bandă este extinsă pe domeniul $1025\text{-}408\text{ cm}^{-1}$, și prezintă două maxime corespunzătoare atât rutilului, cât și formei anatas a TiO_2 , fapt ce confirmă prezența ambelor faze polimorfe în material, fapt determinat și prin analiza de difracție de raze X.

De asemenea, molaritatea crescută a soluției de NaOH utilizată în sinteza hidrotermală a pulberii $\text{TiO}_2\text{-S12}$ a dus la formarea la suprafață a speciilor hidroperoxo, și anume TiOOH , care prezintă o bandă de absorbție la numărul de undă de 970 cm^{-1} datorată modurilor vibraționale.

d. Proprietățile curent-tensiune (J-V) ale DSSC

Caracteristicile curent-tensiune ale celulelor sensibilizate cu colorantul UV (DN-F01, Dyanamo Yellow, 4-(diphenylamino)phenylcyanoacrylic acid), având la bază fotoanozi de TiO_2 și testate, utilizând contraelectrozi de platină și electrolit cu I^-/I_3^- ca și cuplu redox cu 10% apă sau fără, sunt prezentate în figurile 4.24 și 4.25, iar valorile parametrilor fotovoltaici sunt descrise în tabelul 4.8.

Toate măsurătorile au fost realizate utilizând un multimetru Keithley 2450, SMU Instruments iar celulele au fost iradiate cu un simulator solar la intensitatea de $100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Au fost efectuate măsurători pentru toate celulele realizate cu fotoanozii construiți, și anume DSSC1, DSSC2, DSSC3, respectiv DSSC4. O creștere vizibilă a eficienței poate fi observată odată cu adăugarea fiecărui strat semiconductor în componența fotoelectrodului (figura 4.24). Astfel, structura micrometrică sferică a

stratului $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}1$ a avut un efect benefic asupra creșterii parametrilor de performanță comparativ cu utilizarea singulară a stratului nanometric de TiO_2 , respectiv DSSC2 comparat cu DSSC1, datorită capacității acestuia de împrăștiere a luminii.

De asemenea, depunerea stratului de împrăștiere $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}2$ a dus la o creștere semnificativă a eficienței, cu mai mult de 50%, iar tratarea în continuare cu TiCl_4 a fotoelectrodului a dus la o și mai bună îmbunătățire, cu până la 136% comparativ cu DSSC1. Acest efect pozitiv al stratului $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}2$ asupra parametrilor fotovoltaici este cauzat de către morfologia dendritică formată din amestecul de faze polimorfice, rutil și anatas, precum și de speciile hidroperoxo, TiOOH , prezente la suprafață. Creșterea densității de curent, de 1,5 ori, este determinată direct atât de către faza rutil a structurii microdendritice de $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}2$, cât și de indicele de refracție ridicat, $n_{\text{rutil}}=2,8736$, ce reflectă lumina incidentă asupra colorantului, crescând capacitatea acestuia de absorbție a radiației luminoase.

În plus, conținutul de rutil al stratului de împrăștiere determină transferul de electroni de la nivelul acestuia spre anatas unde sunt captați, acest efect sinergic duce la inhibarea apariției recombinărilor electron-gol și astfel la creșterea performanțelor celulelor solare sensibilizate cu colorantul care absoarbe în ultraviolet [251].

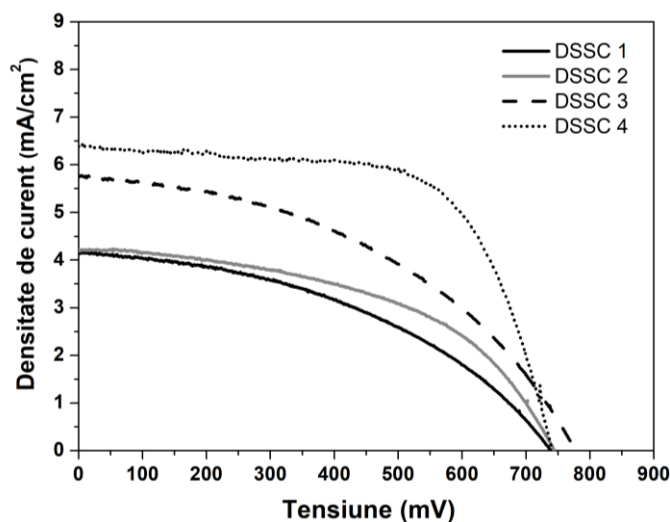


Figura 4.24. Măsurătorile J-V ale DSSC-urilor realizate utilizând cei 4 fotoanodi propuși, sensibilizate cu DN-F01 și testate cu electrolitul E1

Ancorarea puternică a moleculelor de colorant pe suprafața fotoanozilor 3 și 4 se datorează grupărilor hidroxil (-OH) date de speciile TiOOH de pe suprafață, precum și tratamentul cu TiCl_4 al filmului, în cazul DSSC 4.

În plus, îmbunătățirea V_{OC} , cu mai mult de 40 de mV, este datorată valorii mai mari a benzii interzise a $\text{TiO}_2\text{-S}\hat{1}2$ comparativ cu celelalte probe sintetizate în faza anatas, valoare care se reflectă doar în cel mai negativ nivel al benzii de conducere (EC), nivelul benzii de valență (E_v) fiind similar în cazul ambelor faze polimorfe, atât rutil, cât și anatas.

Au fost obținute eficiențe mai mari decât cele raportate până în prezent în literatura de specialitate în cazul utilizării colorantului DN-F01 ca și sensibilizant [252],

arhitectura complexă a fotoanodului 4 fiind validată pentru optimizarea în continuare a electrolitului, o altă componentă importantă a DSSC.

Reducerea volatilității, toxicității și a inflamabilității electrolitului, precum și depășirea stabilității slabe a acestora la umiditate, reprezintă unul dintre pașii importanți în realizarea de dispozitive prietenoase cu mediul. În acest scop, efectul apei asupra performanțelor DSSC a fost de asemenea studiat prin înlocuirea unui procent de 10% din cantitatea de solvent cu apă (figura 4.25). Se poate observa o îmbunătățire clară a eficienței tuturor celulelor odată cu adăugarea apei în electrolit, fapt datorat în principal creșterii tensiunii V_{oc} cu până la 51 de mV mai mult decât la utilizarea electrolitului fără apă. Aceste rezultate pot fi explicate prin diferența de solubilitate în apă a ionilor electrolitului, ionul I^- fiind mai solubil decât I_3^- , ceea ce duce la o deplasare pozitivă a potențialului [253].

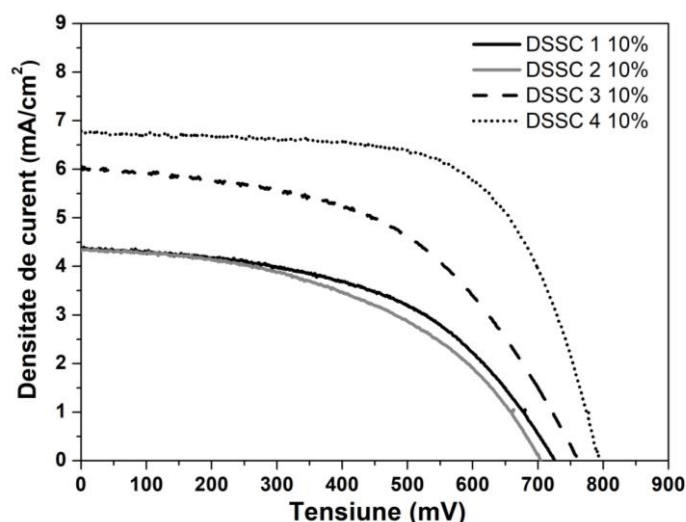


Figura 4.25. Măsurătorile J-V ale DSSC-urilor realizate utilizând cei 4 fotoanodi propuși, sensibilizate cu DN-F01 și testate cu electrolitul E1-10%.

Tabel 4.8. Parametri fotovoltaici a DSSC pe bază de TiO_2 , cu diferite configurații ale fotoelectrodului, testate cu un colorant cu absorbție în ultraviolet și un electrolit pe bază de I^-/I_3^- cu și fără conținut de apă

Celulă	Colorant	Electrolit	J_{sc} ($mA \cdot cm^{-2}$)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
DSSC 1	DN-F01	E	4,15	738	42,7	1,30
DSSC 2			4,2	743	49,7	1,55
DSSC 3			5,76	778	43,8	1,96
DSSC 4			6,38	741	65,3	3,08
DSSC 1	DN-F01	E10%	4,35	726	50,0	1,57
DSSC 2			4,32	703	47,7	1,44
DSSC 3			6,06	761	50,2	2,31
DSSC 4			7,01	792	64,7	3,47

4.3. Concluzii

Am realizat un studiu asupra efectului apei din componența electrolitului asupra performanțelor fotovoltaice ale celulelor DSSC de tip-n prin utilizarea unor electroliți pe baza cuplului redox I^-/I_3^- care conțin apă în diferite concentrații, de la 0% la 40%. În acest scop am utilizat dioxidul de titan (TiO_2) ca material semiconductor cu conducție de tip-n, fiind propusă o metodă simplă de sinteză de tip sol-gel la temperatură scăzută utilizând Pluronic P123 ca agent surfactant, iar tetraclorura de titan ($TiCl_4$) și izopropoxidul de titan (IV) (TTIP), ca amestec de precursori ai titanului. Adăosul de apă în electroliți până la 20% s-a dovedit eficient asupra îmbunătățirii eficienței DSSC, acționând asupra creșterii curentului de scurt-circuit și a factorului de umplere, însă creșterea cantității de apă din electrolit de până la 40% duce la o scădere drastică a eficienței energetice, cu până la 25-30%, scădere datorată favorizării desprinderii colorantului de pe suprafața semiconductorului.

Am realizat un studiu privind efectul raportului iodură/triiodură asupra performanțelor energetice ale celulelor solare sensibilizate cu doi coloranți sintetici cu absorbție în vizibil (N719 și N3), prin utilizarea a doi electroliți cu proporții diferite ale cuplului I^-/I_3^- (denumiți E1 și E2). S-a observat o creștere mai pronunțată a eficienței în cazul fotoelectrodului sensibilizat folosind colorantul N3 față de N719, iar cea mai mare eficiență a fost obținută la utilizarea electrolitului E2 și a colorantului N3, și anume o valoare de 3.39%. Astfel, adăugarea apei în electroliți a dus la creșterea eficienței cu până la 130% în cazul sensibilizării cu N719 și cu 73% la sensibilizarea cu N3.

Rezultatele obținute prin analiza Mott-Schottky au evidențiat tipul de conducere a pulberii semiconductoare obținute, panta pozitivă a dreptei demonstrând conducția de tip-n a materialului. De asemenea, în urma determinării valorii nivelelor energetice, au fost propuse și reprezentate schematic diagramele energetice ale celulelor de tip DSSC construite în cadrul studiului prezentat.

În continuare am propus două metode de sinteză hidrotermală la temperaturi de 160 °C și 140 °C, timp de 2 h, respectiv 24 h, pentru obținerea a două micromorfologii a dioxidului de titan cu rol de împrăștiere a luminii, prezentând două forme de cristalizare, rutil și amestec de ~46% rutil și ~54% anatas. Cu acestea, am proiectat și construit patru fotoanodi cu arhitecturi diferite și sensibilizați folosind colorantul DN-F01 cu absorbție în ultraviolet, în vederea optimizării acestora pentru testarea lor cu contraelectrozi de platină și electroliți cu și fără conținut de apă. Prin microscopia electronică de baleiaj am demonstrat menținerea morfologiei particulelor obținute la suprafața fotoanozilor, chiar și în urma procesului de realizare a pastei, a depunerii acesteia și a tratamentului termic la 500 °C.

Am studiat utilizând spectroscopia UV-Vis-NIR, spectrele de reflectanță a fotoanozilor și spectrele de transmitanță a celulelor realizate utilizând fotoanodii propuși, confirmând faptul că filmele compuse din agregatele sferice de TiO_2 au o capacitate mai mare de împrăștiere a luminii datorită diametrelor mai mari ale particulelor care sunt comparabile cu lungimile de undă din spectrul vizibil și o transparență a celulelor pe întregul domeniu al radiației fotosintetic active. De asemenea s-a constatat faptul că depunerea succesivă a straturilor de împrăștiere a luminii, a dus implicit și la o diminuare a transparenței celulelor, valorile depășind totuși un procent de 20%.

Am studiat rolul fiecărui strat din componența fotoanodului asupra performanțelor energetice ale celulelor, o creștere vizibilă a eficienței fiind observată odată cu adăugarea fiecărui strat semiconductor în componența fotoelectrozilor, dovedind astfel efectul benefic al particulelor de împrăștiere a luminii asupra

performanțelor celulelor, acestea ducând la o creștere a eficienței cu mai mult de 50%, iar tratarea în continuare cu TiCl_4 a fotoanodului a dus la o și mai bună îmbunătățire, cu până la 136% comparativ cu stratul simplu de nanoparticule de TiO_2 .

A fost dovedit faptul că, și în cazul utilizării colorantului cu absorbție în domeniul ultraviolet, adaosul de apă în electroliti într-un procent de 10% are un efect benefic asupra îmbunătățirii eficienței DSSC, acționând asupra creșterii tensiunii de circuit deschis, cu până la 51 de mV, și a factorului de umplere, fiind obținute eficiențe mai mari decât cele raportate până în prezent în literatura de specialitate în cazul utilizării colorantului DN-F01 ca și sensibilizant, fiind astfel validat succesul în optimizarea fotoanodurilor prin arhitectura complexă a fotoanodului cu numărul 4, cu o valoare a eficienței energetice de 3,47%.

CAPITOLUL 5. STUDIUL EFECTULUI INTENSITĂȚII LUMINOASE ȘI A TEMPERATURII ASUPRA PERFORMANȚELOR DSSC DE TIP-N ȘI POTENȚIALUL DE APLICARE ÎN SERELE CU SELECTIVITATE A LUMINII

5.1. Studiul efectului intensității luminoase asupra performanțelor celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-n pe bază de TiO_2 și colorant cu absorbție în ultraviolet, cu și fără conținut de apă în electrolit, și potențialul de aplicare în serele cu selectivitate a luminii

Procesul de fabricație simplu și care generează costuri scăzute, flexibilitate în scalare, consum redus de materiale [185, 210, 228] și sensibilitate chiar și la radiație luminoasă scăzută, dar în principal variația de culoare și transparență a fotoanodului împreună cu cea a contraelectrodului [254, 255], sunt caracteristici esențiale care ar putea face din DSSC candidatul ideal pentru aplicare în seră [256-258].

Chiar dacă sunt mai puțin eficiente în producerea de energie electrică, datorită construcției și a principiului de funcționare, celulele solare sensibilizate de colorant permit o adaptare ușoară la condițiile impuse de funcționare optimă a serele. Astfel, culoarea DSSC-urilor poate fi selectată prin posibilitatea utilizării colorantului dorit, acesta având și rolul de regulator de creștere a plantelor, sau poate servi ca acoperire foto-selectivă pentru a manipula spectrul luminii care pătrunde în seră. Această tehnologie ar putea oferi beneficii impresionante, în contrast cu panourile fotovoltaice din prima sau a doua generație, datorită posibilității de manipulare a radiației solare prin alegerea fotosensibilizatorului optim.

Utilizând acest tip de celule solare mai puțin studiate ca sursă de electricitate pentru o seră autonomă și, în general, din perspectiva demonstrației teoretice a conceptului, acest studiu își propune să demonstreze experimental faptul că cerințele impuse de o seră pot fi asigurate prin utilizarea DSSC-urilor [124, 256, 257].

Pentru a realiza acest lucru, am pornit de la următoarele premise: (i) alegerea unui colorant comercial cu absorbție în UV, o radiație nocivă pentru ADN-ul plantelor, și cu transmitanță pentru întreg domeniul radiației fotosintetic active (PAR), și anume colorantul DN-F01; (ii) optimizarea unui electrolit comun și înlocuirea parțială a solventului organic cu apă; (iii) proiectarea și optimizarea fotoanodului pe bază de TiO_2 pentru acest colorant și electrolit; (iv) creșterea performanței energetice a DSSC pe bază de colorant UV atât pentru condiții de iluminare intensă, cât și pentru condiții de umbră, fără a afecta însă PAR.

Primele trei cerințe au fost studiate și îndeplinite în capitolul anterior, iar cel de-al patrulea indicator, care urmărește sustenabilitatea pe toată durata anului, fiind și unul dintre cele mai importante avantaje ale DSSC cu rol fundamental în implementarea cu succes într-o seră cu selectivitate a luminii, este urmărit în acest studiu.

În acest scop, fotoanodul cu arhitectură complexă pe bază de TiO_2 optimizat în studiul anterior (capitolul 4.2), și sensibilizat folosind colorantul DN-F01, a fost testat utilizând electrolit cu 10% apă și fără apă în diferite condiții de iluminare, între 20-100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, pentru a simula condițiile exterioare, de la soare puternic până la condiții de umbră. Astfel, efectul diferitelor intensități ale luminii asupra performanțelor fotovoltaice ale celulei optimizate a fost investigat și este prezentat în figura 5.1, iar parametri fotovoltaici sunt descriși în tabelul 5.1.

De asemenea, pentru o mai bună înțelegere a dinamicii sarcinilor în cadrul celulelor DSSC realizate cu anodul optimizat, încărcate cu colorant de absorbție în ultraviolet și testate cu electrolit pe baza cuplului redox I^-/I_3^- cu și fără apă, precum și efectul apei asupra acestora, a fost realizată analiza de impedanță electrochimică (EIS) aplicând valorile tensiunilor debitate de către celule, la diferite valori ale intensității luminoase. Circuitul echivalent specific celulelor este prezentat în figura 5.2, unde R1 reprezintă rezistența internă a celulelor asamblate, R2 este rezistența de transfer a sarcinilor la interfața contraelectrod/electrolit, iar R3 reprezintă rezistența de transfer a sarcinilor la interfața semiconductor/colorant/electrolit. Totodată, în tabelul 5.2 sunt prezentate valorile rezistențelor asociate cu fiecare proces de interfață din cadrul DSSC-urilor.

Tabel. 5.1. Parametri fotovoltaici a celulelor realizate cu fotoanodul optimizat (DSSC4) și testate, utilizând electrolit cu și fără apă, în diferite condiții de iluminare

P_{in} ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Electrolit	Colorant	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV)	P (μW)	FF (%)	η (%)
20			0,85	648	387	70	1,92
30			0,90	647	409	70	1,35
40			1,25	661	579	69,7	1,43
50			1,46	670	671	68,4	1,33
60	E	DN-F01	3,89	729	1926	67,8	3,20
70			4,25	728	2101	67,8	2,99
80			5,00	732	2435	66,5	3,04
90			5,56	736	2681	65,3	2,96
100			6,38	741	3087	65,3	3,08
20			0,80	668	368	68,8	1,83
30			0,82	659	361	68,5	1,23
40			1,21	680	564	68,2	1,40
50			1,43	697	681	68,0	1,35
60	E10%	DN-F01	4,06	768	2105	67,5	3,50
70			4,23	771	2202	67,6	3,14
80			4,86	776	2509	66,4	3,13
90			5,87	786	3032	65,6	3,36
100			6,78	792	3474	64,7	3,47

Din figura 5.1 și tabelul 5.1 se poate observa faptul că celulele realizate din fotoanodul încărcat cu colorantul sintetic DN-F01 de absorbție în ultraviolet, și testate sub influența radiației luminii la diferite intensități luminoase, debiteză valori ale densității de curent aproximativ identice, atât la utilizarea electrolitului cu solvent în întregime organic, cât și la utilizarea electrolitului cu 10% apă. Prin testarea sub diferite intensități luminoase a celulelor au fost obținute valori între 0,8 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ și 6,7 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, cu o creștere vizibilă la iluminarea la 60 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Din valorile obținute în urma analizării impedanței electrochimice a celulelor în diferite condiții de iluminare, reiese faptul că, valorile J_{sc} cresc direct proporțional

cu valorile rezistențelor R2, respectiv R3. Spre exemplu, la intensitățile de $60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ și $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, creșterea J_{SC} este determinată de scăderea rezistențelor de transfer de sarcină de la interfața dintre fotoelectrod, colorant și electrolit și de îmbunătățirea activității fotocatalitice, în principal la utilizarea apei în sistem.

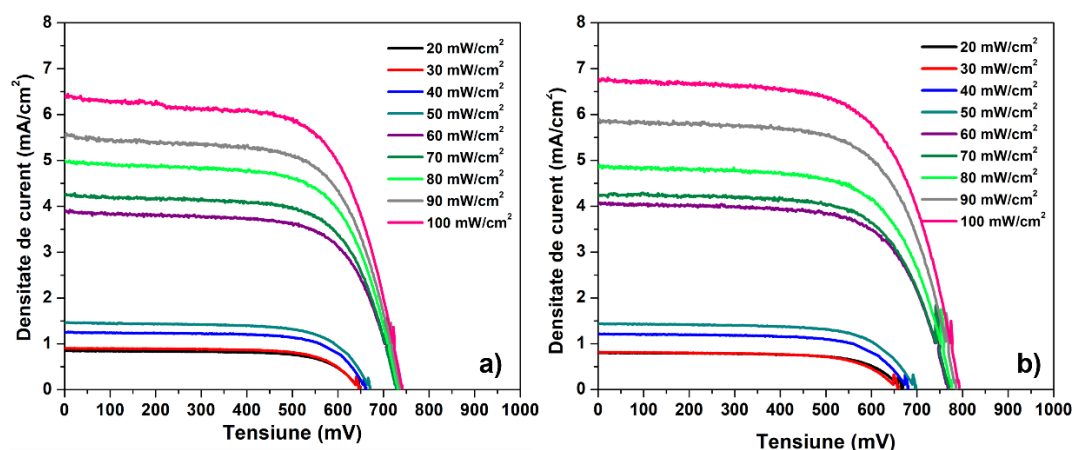


Figura 5.1. Performanțele fotovoltaice ale DSSC testate fără (a) și cu (b) apă în electrolit.

Tabel 5.2. Valorile rezistențelor rezultate în urma analizării EIS a celei DSSC4 testată în diferite condiții de iluminare.

Colorant	Pin ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Electrolit	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)
DN-F01	60	E	7,15	3,2	12,4
	100		7,14	2,26	7,56
	60	E10%	6,82	1,64	14,5
	100		6,82	1,27	8,27

Tensiunea de circuit deschis crește ușor odată cu creșterea intensității luminoase și devine aproape constantă după iluminarea la $60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dependența dintre puterea maximă debitată și tensiune ($P=I\times V$), în diferite condiții de iluminare și la utilizarea ambilor electroliți, este prezentată în figura 5.3. Puterea maximă debitată crește odată cu creșterea intensității luminoase aplicate până la obținerea unei valori de $3087 \mu\text{W}$ pentru celula fără conținut de apă, și de $3474 \mu\text{W}$ pentru celula cu 10% apă în electrolit, la $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. De asemenea, dependența tuturor parametrilor fotovoltaici de intensitatea luminoasă este reprezentată în figura 5.4 a și b.

Eficiența cea mai bună a fost obținută prin adăugarea apei în electrolit, rezultând valori de aproximativ 3,5% la intensități luminoase cuprinse între 60 și $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, cu maximul eficienței obținut la $60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Stabilitatea celulelor testate odată cu creșterea intensității luminoase este evidențiată prin creșterea aproape constantă a factorului de umplere, chiar și la adăugarea de 10% apă în electrolit.

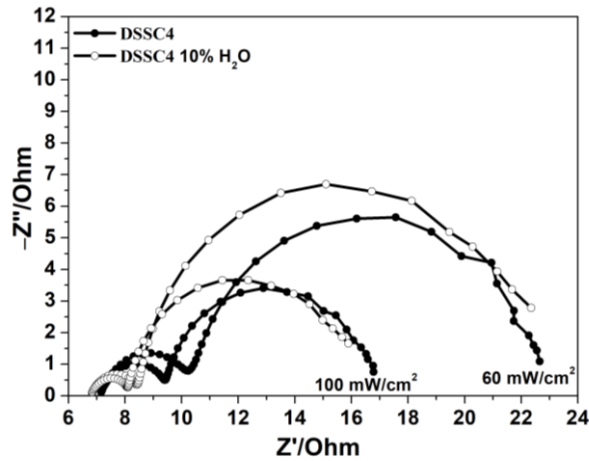


Figura 5.2. Măsurătorile EIS ale DSSC sensibilizate cu DN-F01 și testate cu electrolitul cu și fără conținut de apă, realizate sub iluminare la 60 și 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

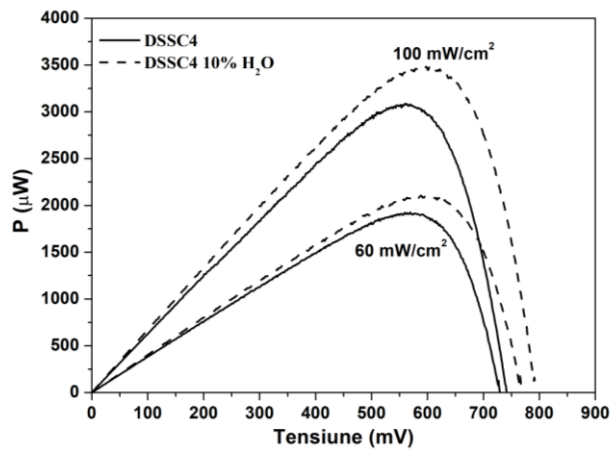


Figura 5.3. Dependența puterii maxime de tensiune a DSSC testate cu și fără apă în electrolit, realizate sub iluminare la 60 și 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

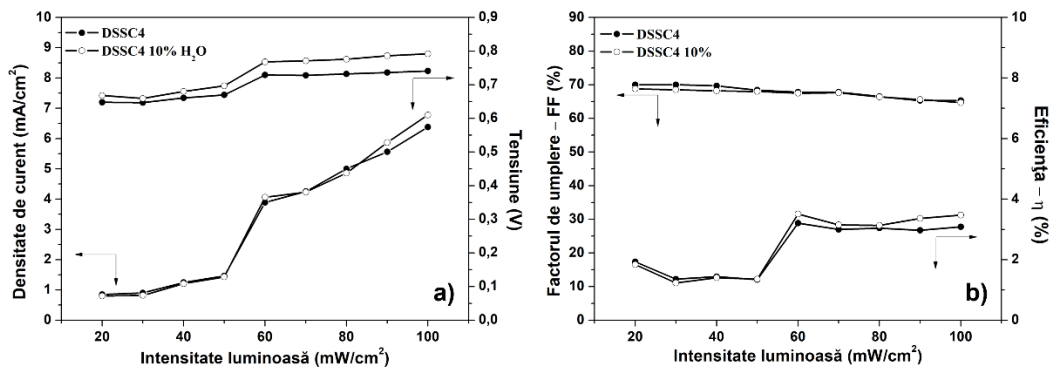


Figura 5.4. Dependența parametrilor fotovoltaici, J_{sc} și V_{oc} de intensitatea luminoasă (a) și dependența FF și η a celulelor de intensitatea luminoasă (b) încărcate cu colorantul DN-F01 și testate cu și fără apă în electrolit [243]

Astfel, celulele solare sensibilizate cu colorantul cu absorbție în ultraviolet, o radiație nocivă pentru ADN-ul plantelor, și cu apă în sistem, testate în acest studiu, au demonstrat performanțe excelente, chiar și în condițiile de iluminare scăzută care pot apărea și în aplicațiile reale realizate în exterior, precum în sere [259] în diferite momente ale zilei, lunii sau anului.

5.2. Studiul stabilității termice a celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-n pe bază de TiO_2 și colorant cu absorbție în ultraviolet, cu și fără apă în electrolit, și potențialul de aplicare în serele cu selectivitate a luminii

Studiile realizate anterior, în subcapitolele precedente, au demonstrat faptul că cerințele impuse pentru implementarea DSSC în cadrul unei sere au fost îndeplinite. Astfel, prin utilizarea unui fotoanod de TiO_2 cu arhitectură complexă a fost obținută o eficiență în jurul valorii de 3.5 % sub iluminarea între 60-100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, corespunzătoare intensității maxime a luminii în toate anotimpurile, și o transparentă pe întreg domeniul radiației fotosintetic active. Totodată, prin utilizarea colorantului cu absorbție în UV, este îndeplinită atât funcția de fotosensibilizare, cât și funcția de filtru UV al radiației, acesta având rol nociv asupra plantelor, ducând la accelerarea degradării celulare.

Pe baza acestora, următorul pas în implementarea la scară largă a acestui concept este optimizarea DSSC pe bază de colorant UV pentru condiții de exterior, fiind condiționată de stabilitatea lor pe termen lung și în condiții reale de expunere, ținând cont de factorii climatici și de mediu, precum temperatura și umiditatea. În acest scop, s-a încercat îmbunătățirea stabilității termice a DSSC-urilor, eforturile de cercetare, fiind concentrate însă doar asupra mecanismelor de deteriorare a moleculelor de colorant vizibil adsorbite și a electrolitului în condiții de exterior [260, 261].

În acest studiu s-a urmărit stabilitatea termică a parametrilor fotovoltaici ai celulei solare realizată utilizând fotoanodul cu arhitectură complexă pe bază de TiO_2 optimizat în studiul anterior (capitolul 4.2), și sensibilizat cu colorantul DN-F01, fiind testată, utilizând electrolit cu 10% apă și fără apă în diferite condiții de temperatură, pentru a simula condițiile exterioare. Astfel, efectul variației temperaturii asupra performanțelor fotovoltaice ale celulei optimizate a fost investigat și este prezentat în figura 5.5, iar parametri sunt descriși în tabelul 5.3. Măsurătorile parametrilor fotovoltaici au fost realizate utilizând un multimetru Keithley 2450 de la SMU Instruments, sub iradierea de 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, datele fiind colectate din grad în grad, iar setarea temperaturii ambientale a fost realizată cu ajutorul unei camere climatice de testare.

De asemenea, efectul apei asupra stabilității termice a celulelor solare sensibilizate cu colorant cu absorbție în UV este evidențiat în valorile tuturor parametrilor fotovoltaici, și prezentat în figurile 5.6 și 5.7, respectiv tabelul 5.3.

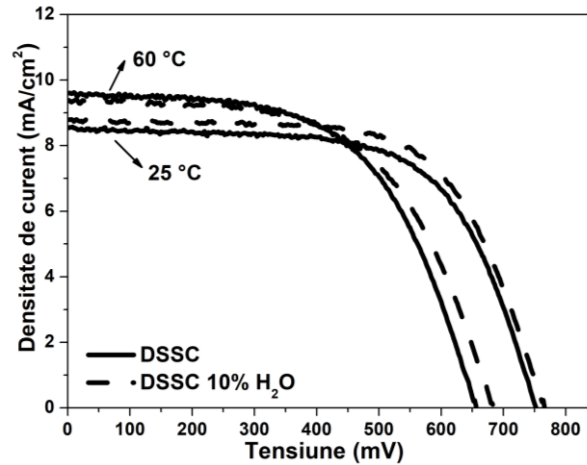


Figura 5.5. Măsurătorile J-V ale DSSC testate cu și fără apă în electrolit la 25°C, respectiv 60°C [262]

Tabel 5.3. Stabilitatea termică a parametrilor fotovoltaici a DSSC testată cu și fără apă în electrolit la 25°C, respectiv 60°C

Celulă	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)			V_{oc} (mV)			
	I_{25}	I_{60}	(α) [%/°C]	V_{25}	V_{60}	(β) [%/°C]	
DSSC_0% H₂O	8,52	9,55	0,38%	746	665	-0,33%	
DSSC_10% H₂O	8,96	9,46	0,12%	776	692	-0,34%	
Celulă	P_{max} (mW)			FF (%)		η (%)	
	P_{25}	P_{60}	(γ) [%/°C]	FF ₂₅	FF ₆₀	η_{25}	η_{60}
DSSC_0% H₂O	4,04	3,73	-0,22%	64,1	59,2	4,08	3,75
DSSC_10% H₂O	4,44	3,83	-0,40%	63,7	58,7	4,43	3,81

Pentru a cuantifica impactul variației temperaturii asupra celulelor, trei coeficienți de temperatură, caracterizați în principal pentru descrierea celulelor fotovoltaice din alte categorii au fost calculați și descriși în tabelul 5.3. De asemenea, valorile acestor coeficienți de temperatură caracteristici altor tipuri de celule fotovoltaice prezentate în literatură [263] sunt descrise în tabelul 5.4. Cei trei coeficienți de temperatură descriu curentul de scurt-circuit (α), tensiunea de circuit-deschis (β) și puterea maximă debitată de către celula (γ), fiind utilizați în analiza variației parametrilor fotovoltaici în funcție de temperatură.

Un coeficient termic redus înseamnă că DSSC-urile sunt mai puțin sensibile la schimbările de temperatură în ceea ce privește performanța lor fotovoltaică. Cu alte cuvinte, mici variații de temperatură vor avea un impact mai mic asupra performanței celulelor solare sensibilizate cu colorant.

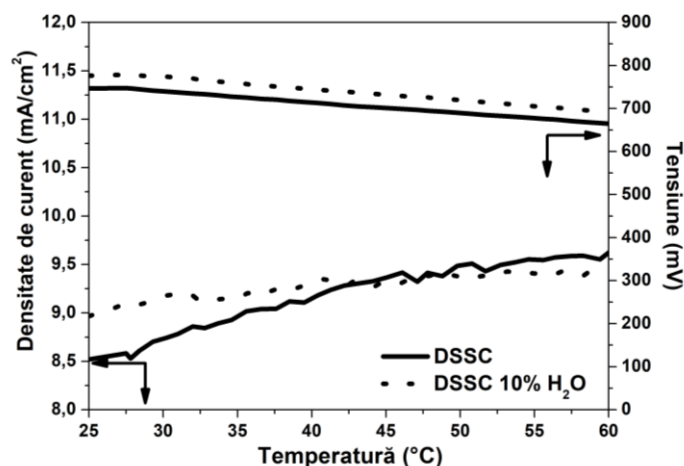
Tabel 5.4. Valorile coeficienților de temperatură pentru alte tipuri de celule fotovoltaice

Tipul celulei	(α) (%/°C)	(β) (%/°C)	(γ) (%/°C)
Mono c-Si (IBC Mono)	0,06	-0,28	-0,38
HIT (Panasonic)	0,03	-0,25	-0,29
Poly c-Si (IBC Poly)	0,041	-0,31	-0,411
CIGS (Solibro)	0	-0,29	-0,38

Efectul benefic al apei asupra performanțelor fotovoltaice este evidențiat prin creșterea valorii V_{OC} -ului cu până la 30 mV, creștere datorată solubilității crescute în apă a ionului I^- comparativ cu cea a ionului I_3^- , ceea ce duce la o deplasare pozitivă a potențialului [253]. Coeficientul β a rămas aproape constant în cazul ambelor celule.

Prezența apei în sistem poate contribui la reducerea coeficientului termic α , ceea ce înseamnă că DSSC-urile vor putea menține o performanță fotovoltaică mai stabilă în condiții termice variabile. Cu toate acestea, este important de menționat că prezența apei poate avea și alte efecte, cum ar fi detașarea colorantului de la suprafața semiconductorului, ceea ce poate afecta în mod negativ performanța celulelor solare. Chiar și cu acest efect negativ asupra stabilității colorantului și implicit asupra curentului de scurt-circuit, toți parametrii fotovoltaici ce descriu funcționarea DSSC rămân superiori în cazul celulelor cu apă în electrolit la testarea în condiții de temperatură de 60°C.

Trebuie menționat faptul că sensibilizatorul UV acționează și ca un filtru, diminuând epuizarea I_3^- din electrolit și, prin urmare, nu a fost observată nicio reducere a J_{SC} , prin limitarea difuziei. Datorită acestei funcții suplimentare a colorantului, în DSSC-urile studiate, electrolitul este caracterizat de o concentrație ridicată de I_3^- , favorizând simultan eficiență fotovoltaică bună și stabilitate termică.

**Figura 5.6.** Variația J_{SC} și a V_{OC} funcție de temperatură pentru DSSC testate cu 10% apă și fără

Valorile coeficienților de temperatură care descriu stabilitatea puterii maxime debitate de către celule (γ) sunt superioare sau comparabile cu cele prezentate în literatură pentru alte tipuri de celule fotovoltaice (tabel 5.4), fapt care poate fi datorat prezenței stării polimorfe a TiO_2 , și anume a rutilului prezent în structură.

Îmbunătățirea stabilității termice a colorantului adsorbit se reflectă direct în α ridicat (+0,38%/°C) și un excelent coeficient termic al puterii maxime (-0,22%/°C), superior sau comparabil cu cel al altor generații comerciale de celule solare.

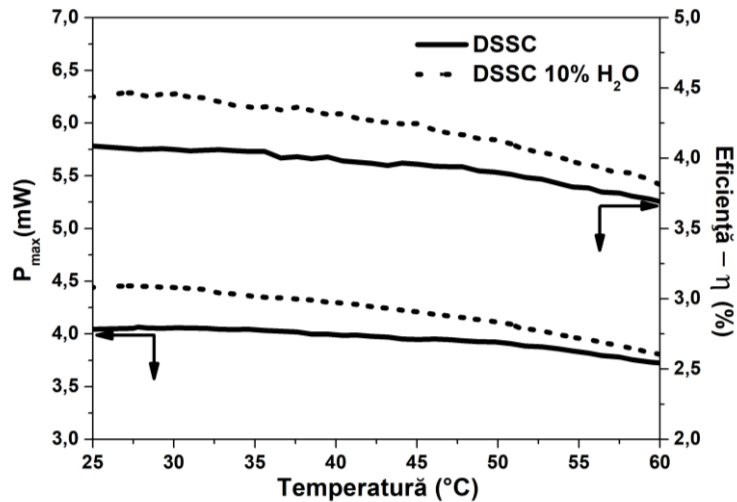


Figura 5.7. Variația P_{max} și a η funcție de temperatură pentru DSSC testate cu 10% apă și fără

Pe baza mecanismului DSSC, posibilele modificări induse de temperatură ar putea fi formarea de noi specii la suprafața TiO₂ sau ruperea legăturilor dintre TiO₂ și moleculele de colorant urmată de dizolvarea colorantului în soluția ionică a electrolitului. Pentru a explora aceste ipoteze, a fost propusă analiza FT-IR a fotoanozilor încărcăți cu colorantul cu absorbție în UV (DN-F01), înainte și după testarea DSSC-urilor în intervalul de temperatură de la 25°C la 60°C sub o iluminare solară de 100 mW·cm⁻² (figura 5.8).

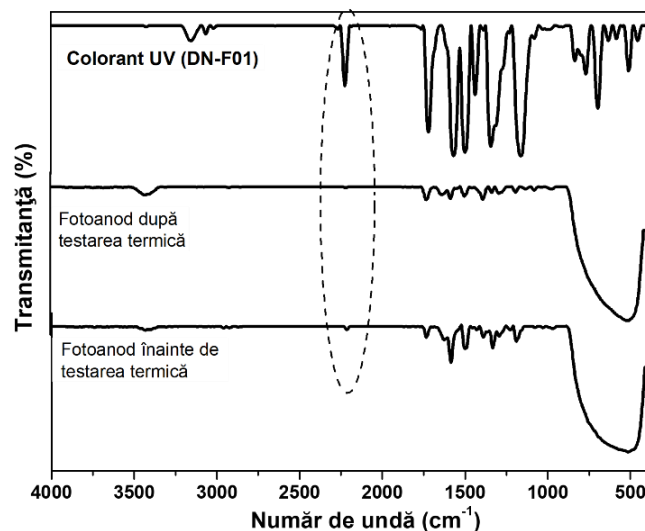


Figura 5.8. Spectrele FT-IR ale colorantului cu absorbție în ultraviolet (DN-F01) și a fotoanodului încărcat cu colorant înainte și după testarea termică

Toate spectrele FT-IR evidențiază amprenta moleculară a semiconductorului TiO_2 , a colorantului și a apei. Primul maxim este observat la 3438 cm^{-1} și corespunde vibrațiilor de întindere ale grupării hidroxil O-H a moleculelor de apă. Banda largă și intensă între 890 cm^{-1} și 410 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de întindere și încovoiere Ti-O și Ti-O-Ti cu valorile caracteristice ale polimorfilor TiO_2 , cum ar fi 481 cm^{-1} pentru anatasul pur, sau 620 cm^{-1} pentru rutil [248-250].

Astfel, pe baza amprentei vibraționale similare a fotoanozilor caracterizați înainte și după testarea DSSC-urilor în intervalul de temperatură de la 25°C la 60°C , sub o iluminare de $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, formarea de noi specii la interfața semiconductorului din cauza electrolitului și activată de temperatură este exclusă.

S-a investigat rupura legăturilor dintre TiO_2 și moleculele de colorant, ca urmare a dizolvării colorantului în soluția ionică a electrolitului. Mult mai semnificativă din perspectiva fixării/adsorbției colorantului, evoluția benzii de absorbție la $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$, corespunzătoare întinderii $\text{C}\equiv\text{N}$ a colorantului UV, a oferit informații despre efectul polimorfismului anatas-rutil asupra stabilității termice.

Una dintre cele mai frecvent utilizate legături de fixare, denumite și de „ancorare” în DSSC-uri este acidul carboxilic, iar studiile anterioare au arătat că acest grup de fixare este sensibil la defectele de suprafață de la nivelul TiO_2 . Fixarea ridicată a moleculelor de colorant UV pentru polimorful rutil poate fi pusă pe seama defectelor intrinseci, mai reactive și mai stabile de la suprafața filmului, decât în pulbere, și anume prezența grupului $-\text{COO}^-$ fiind adsorbit de către cationii de Ti situați în vecinătatea unui oxigen liber. De asemenea, prezența grupărilor $-\text{OH}$ date de speciile de suprafață TiOOH ale rutilului polimorf contribuie la adsorbția colorantului pe suprafețele oxidului prin legăturile de hidrogen. Aceste căi de fixare cresc stabilitatea termică a colorantului UV pe suprafața rutilului. Datorită rutilului polimorf, legăturile nedorite de rupere dintre TiO_2 și moleculele de colorant sunt reduse semnificativ, fiind una dintre principalele limitări ale performanței și stabilității în aer liber a celulelor.

Chiar dacă opinia generală este că, umiditatea prezentă în mediul de fabricație, împreună cu umiditatea provenită din condițiile exterioare sunt responsabile de degradarea celulelor solare cu colorant, conform acestui studiu, utilizând o arhitectură specială a fotoanodului, până la 60°C , nu a fost observat nici un efect de degradare a performanței fotovoltaice a DSSC cu 10% apă. Dimpotrivă, o concentrație mică de apă are un efect benefic asupra stabilității termice a DSSC. Mai mult, acest studiu a relevat faptul că tehnologiile specifice și costisitoare utilizate cu scopul evitării contaminării cu apă pe parcursul întregului proces de fabricație al DSSC-urilor s-ar putea să nu fie necesare pentru a proteja durata de viață în aer liber a DSSC pe bază de colorant cu absorbție în UV.

Pe baza datelor obținute în cadrul acestui capitol am propus o schemă a conceptului de seră cu selectivitate a luminii, rezumând principalele cerințe necesare a fi îndeplinite și rezultatele obținute, în vederea implementării celulelor DSSC construite în cadrul acestor studii într-un astfel de concept (figura 5.9).

Astfel, prin menținerea unei eficiențe maxime pe parcursul întregului an și prin capacitatea de absorbție selectivă a radiației ultraviolete (UV), care poate fi dăunătoare pentru ADN-ul plantelor, permițând în același timp trecerea radiației fotosintetic active necesare creșterii plantelor în seră, studiile realizate în cadrul acestui capitol au demonstrat faptul că integrarea celulelor solare sensibilizate cu colorant (DSSC) în sere autonome reprezintă un concept tehnic și economic viabil pentru producția în serie a astfel de sere în viitor. Acest lucru deschide posibilități noi și interesante pentru utilizarea energiei solare în agricultură și pentru crearea unor medii de creștere sustenabile și eficiente din punct de vedere energetic.

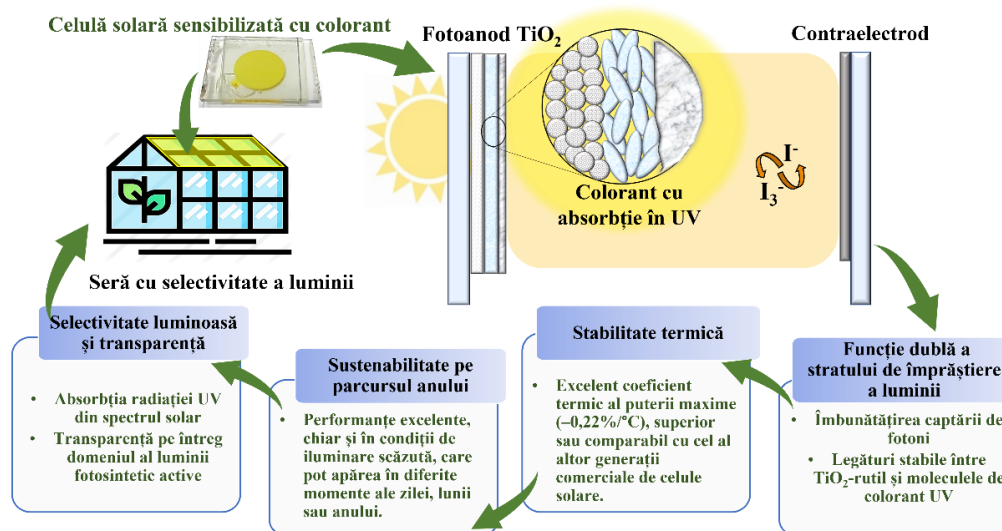


Figura 5.9. Conceptul de seră cu selectivitate a luminii și integrarea celulelor construite în acest concept

5.3. Concluzii

Am realizat un studiu asupra efectului intensității radiației luminoase, precum și a efectului temperaturii asupra performanțelor energetice ale celulelor solare DSSC de tip-n realizate folosind fotoanodul cu arhitectură complexă pe bază de TiO_2 optimizat în studiile anterioare, sensibilizat folosind colorantul DN-F01 cu absorbție în ultraviolet și testat folosind electrolit pe bază de cuplul redox I^-/I_3^- , cu și fără conținut de apă, cu scopul implementării acestora într-o seră cu selectivitate a luminii.

Am demonstrat faptul că, iluminarea celulelor în condiții exterioare, de la soare puternic, până la condiții de umbră, și anume între $20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ și $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, a dus la obținerea unor valori ale curentului de scurt-circuit cuprinse între $0,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ și $6,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, cu o creștere vizibilă la iluminarea la $60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, atât la utilizarea electrolitului cu solvent în întregime organic, cât și la utilizarea electrolitului cu 10% apă. În urma studierii tensiunii de circuit deschis am observat că acest parametru crește ușor odată cu creșterea intensității luminoase și devine aproape constant după iluminarea la $60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, iar puterile maxime debitate de către celule au fost obținute sub iluminarea la $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Eficiența cea mai bună a fost obținută la utilizarea electrolitului cu 10% apă, rezultând valori de aproximativ 3,5%, acest maxim al eficienței fiind obținut la $60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, iar stabilitatea celulelor testate odată cu creșterea intensității luminoase este evidențiată prin creșterea aproape constantă a factorului de umplere, chiar și la adăugarea de 10% apă în electrolit.

În urma studierii rezistențelor interne ale celulelor testate la $60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ și $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, s-a observat faptul că, scăderea rezistențelor de transfer de sarcină de la interfața fotoelectrod/colorant/electrolit duce la creșterea curentului de scurt-circuit, iar în cazul utilizării apei în sistem această creștere este datorată și de îmbunătățirea activității fotocatalitice.

Am realizat un studiu asupra stabilității termice a celulelor investigând efectul variației temperaturii asupra performanțelor fotovoltaice ale celulelor cu și fără conținut de apă în electrolit, iar pentru a cuantifica impactul acestora am analizat 3 coeficienți de temperatură caracteristici curentului de scurt-circuit (α), tensiunii de circuit-deschis (β) și puterii maxime debitate de către celulă (γ). S-a constatat efectul benefic al apei asupra performanțelor fotovoltaice, acesta fiind evidențiat prin creșterea valorii tensiunii de circuit deschis cu aproximativ 30 mV. Această creștere este rezultatul solubilității mai mari a ionului I^- în apă în comparație cu ionul I_3^- , ceea ce determină o deplasare pozitivă a potențialului. Prin urmare, prezența apei în sistemul DSSC contribuie la o îmbunătățire a tensiunii generate de celulă în stare deschisă. De asemenea, coeficientul termic α , este redus vizibil de către prezența apei în sistem, îmbunătățirea stabilității termice a colorantului adsorbit reflectându-se direct în α ridicat (+0,38%/°C), iar un excelent factor de putere maximă (-0,22%/°C), superior sau comparabil cu alte generații comerciale de celule solare a fost obținut.

Am studiat prin intermediul spectroscopiei în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) fotoanodul sensibilizat folosind colorant înainte și după testarea DSSC-urilor în intervalul de temperatură de la 25°C la 60°C sub o iluminare solară de 100 mW·cm⁻² pentru a oferi informații despre efectul polimorfismului anatas-rutil asupra stabilității termice și s-a constatat că prezența rutilului în structura fotoanodului face ca legăturile nedorite de rupere dintre TiO₂ și moleculele de colorant cu absorbție în UV să fie reduse semnificativ în urma testării.

CAPITOLUL 6. CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE DE VIITOR

6.1. Concluzii generale

Cercetările efectuate în cadrul tezei au urmărit obținerea de materiale semiconductoare, și anume a oxizilor de cupru, respectiv de titan și aplicarea acestora în celulele de tip DSSC, cu scopul îmbunătățirii proprietăților acestora.

Contribuții la îmbunătățirea celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-p

- Am propus o metodă simplă de sinteză hidrotermală, la 180°C, în vederea obținerii, în urma unei singure sinteze, atât a materialului pentru fotocatod, cât și a contraelectrodului pe bază de Cu_2O depus pe substrat metalic de Cu flexibil.
- Am realizat pentru prima dată o celulă de tip DSSC bazată integral pe oxid de cupru (I) atât în componența fotocatodului, cât și a contraelectrodului și testată, utilizând colorantul P1 specific celulelor DSSC de tip-p și electrolit pe bază de cuplul redox I^-/I_3^- .
- Am realizat un studiu asupra proceselor ce duc la formarea structurilor poroase regăsite în componența compușilor studiați, de la formațiuni de tip microsferice la formațiuni octaedrice poroase, variind cantitatea de precursor și timpul de sinteză. S-a observat că procesul care stă la baza formării structurilor poroase este cel numit maturare Ostwald.
- Atât materialele obținute în urma sintezei hidrotermale, cât și celulele DSSC construite pe baza acestora au fost analizate din punct de vedere morfo-structural, optic și electric, confirmând obținerea de materiale și implicit dispozitive cu caracteristicile dorite, date comparate cu cele obținute în literatura de specialitate.
- *Parametrii fotovoltaiici* ai celulei bazate integral pe fotoelectrozi de Cu_2O au fost comparați cu cei ai unei celule DSSC de tip-p clasică utilizând fotoelectrodul de Cu_2O și contraelectrod de platină. S-au obținut valori duble ale curentului de scurt-circuit și a tensiunii de mers în gol, iar eficiența de conversie a energiei solare în energie electrică a fost îmbunătățită cu un procent de 60% comparativ cu celula de tip DSSC care utilizează contraelectrod de platină.
- Am urmărit îmbunătățirea materialului de fotocatod cu scopul creșterii eficienței celulei DSSC de tip-p și am propus o metodă de tratare termică la 200°C, în atmosferă cu 2% hidrogen și 98% argon, a pulberii de Cu_2O utilizată în realizarea fotocatodului. Am demonstrat că hidrogenul suplimentar din sistem promovează o chemosorbție puternică a colorantului pe substratul de Cu_2O fapt ce a dus implicit la o creștere cu 98% a curentului de scurt-circuit, îmbunătățind astfel eficiența energetică a DSSC de tip-p.
- Am urmărit îmbunătățirea electrodului depus pe substrat metalic, fiind demonstrat efectul benefic al surfactanților asupra parametrilor fotovoltaiici, în

special cel al etilcelulozei. Cea mai bună celulă obținută, utilizând EC, a generat un curent de scurt-circuit de $11,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, o tensiune de $0,502 \text{ V}$ și o eficiență de conversie a energiei de $1,32\%$.

- Am propus o serie de materiale mixte pe bază de oxizi de cupru (I și II) cu bandă de valență scăzută, obținute prin utilizarea unei metode de sinteză simple și rapide de precipitație chimică la temperatură mică cu scopul utilizării acestora în celule solare de tip-tandem DSSC, în vederea îmbunătățirii eficienței prin creșterea fotovoltajului debitat de către celule. A fost estimat cel mai bun fotovoltaj în cazul unei celule ipotetice de tip tandem-DSSC, având fotoanod pe bază de TiO_2 și compusul mixt $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ cu rol de fotocatom, sugerând performanțe îmbunătățite ale V_{OC} , de $2,10 \text{ V}$.

Contribuții la îmbunătățirea celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip-n

- Am sintetizat nanoparticule de dioxid de titan (TiO_2) utilizând metoda de sinteză sol-gel la temperatură scăzută, utilizând Pluronic P123 ca agent tensioactiv, iar tetraclorura de titan (TiCl_4) și izopropoxidul de titan (IV) (TTIP), ca amestec de precursori ai titanului.
- Am obținut prin două metode de sinteză hidrotermală la temperaturi de $160 \text{ }^\circ\text{C}$ și $140 \text{ }^\circ\text{C}$, timp de 2 h, respectiv 24 h, două micromorfologii ale dioxidului de titan cu rol de împrăștiere a luminii, prezentând două forme de cristalizare, rutil și amestec de $\sim 46\%$ rutil și $\sim 54\%$ anatas.
- Cu acestea, am proiectat și construit patru fotoanozi cu arhitecturi diferite și sensibilizați folosind coloranți cu absorbție în vizibil (N719 și N3) și cu absorbție în domeniul UV (DN-F01), în vederea optimizării acestora pentru testarea lor folosind contraelectrozi de platină și electroliți cu și fără conținut de apă.
- Am studiat rolul fiecărui strat din componența fotoanodului asupra performanțelor energetice ale celulelor, o creștere vizibilă a eficienței fiind observată odată cu adăugarea fiecărui strat semiconductor în componența fotoelectrozilor, dovedind astfel efectul benefic al particulelor de împrăștiere a luminii asupra performanțelor celulelor, acestea ducând la o creștere a eficienței cu mai mult de 50% , iar tratarea în continuare a fotoanozilor cu TiCl_4 a dus la o și mai bună îmbunătățire, cu până la 136% comparativ cu stratul simplu de nanoparticule de TiO_2 .
- Am realizat un studiu asupra efectului apei din componența electrolitului asupra performanțelor fotovoltice ale celulelor de tip-DSSC sensibilizate cu coloranții N719, N3 și DN-F01, prin utilizarea unor electroliți pe baza cuplului redox I^-/I_3^- care conțin apă în diferite concentrații, de la 0% la 40% . S-a constatat că adaosul de apă în electroliți cu până la 20% a dus la îmbunătățirea eficienței celulelor DSSC, acționând asupra creșterii curentului de scurt-circuit, a tensiunii de circuit deschis și a factorului de umplere, însă creșterea cantității de apă din electrolit de până la 40% duce la o scădere drastică a eficienței energetice, cu până la $25\text{-}30\%$, scădere datorată favorizării desprinderii colorantului de pe suprafața semiconductorului. Astfel, aditia apei în electroliți a dus la creșterea eficienței cu până la 130% în cazul sensibilizării cu N719 și cu 73% la sensibilizarea cu N3, iar în cazul utilizării colorantului cu absorbție în ultraviolet (DN-F01) s-au obținut eficiențe mai mari decât cele raportate până în prezent în literatura de specialitate, cu o valoare a eficienței energetice de $3,5\%$, fiind astfel validat și succesul în optimizarea fotoanozilor cu arhitectură complexă.

Studiul efectului intensității luminoase și a temperaturii asupra performanțelor DSSC de tip-n și potențialul de aplicare în serele cu selectivitate a luminii

- Am realizat un studiu pentru a evalua impactul intensității radiației luminoase și temperaturii asupra performanțelor energetice ale celulelor solare DSSC de tip-n. Am folosit un fotoanodul cu arhitectură complexă bazat pe TiO_2 , optimizat în studiile anterioare, și sensibilizat folosind colorantul DN-F01, care prezintă absorbție în ultraviolet. Pentru testare, am utilizat electrolit bazat pe cuplul redox I^-/I_3^- , atât cu conținut de apă, cât și fără apă. Scopul acestor studii a fost de a evalua potențialul implementării acestor celule solare într-o seră cu o selectivitate a luminii corespunzătoare.
- Am demonstrat că iluminarea celulelor solare DSSC în diferite condiții exterioare, cu o intensitate a radiației luminoase cuprinsă între $20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ și $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, duce la o creștere vizibilă a curentului de scurtcircuit, atât în cazul utilizării electrolitului cu solvent complet organic, cât și în cazul utilizării electrolitului cu 10% apă, iar eficiența cea mai bună a fost obținută la utilizarea electrolitului cu 10% apă, rezultând valori de aproximativ 3,5%, aceste maxime fiind obținute la o iluminare de $60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.
- În ceea ce privește tensiunea de circuit deschis, am observat că acest parametru crește ușor odată cu creșterea intensității luminoase și devine aproape constant după iluminarea la $60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.
- Stabilitatea celulelor testate odată cu creșterea intensității luminoase este evidențiată prin creșterea aproape constantă a factorului de umplere, chiar și la adăugarea de 10% apă în electrolit.
- Performanțele excelente ale celulelor DSSC obținute au fost demonstrate chiar și în condițiile de iluminare scăzută care pot apărea și în aplicațiile reale realizate în exterior, precum în sere în diferite momente ale zilei, lunii sau anului.
- Prin studierea stabilității termice a celulelor, aplicând o variație a temperaturii între 25°C și 60°C , s-a observat o reducere vizibilă a coeficientului termic caracteristic curentului de scurt-circuit (α) odată cu introducerea apei în electrolit, îmbunătățirea stabilității termice a colorantului adsorbit reflectându-se direct în α ridicat ($+0,38\%/^\circ\text{C}$), iar un excelent factor de putere maximă ($-0,22\%/^\circ\text{C}$), superior sau comparabil cu alte generații comerciale de celule solare a fost obținut.
- Am studiat efectul polimorfismului anatas-rutil asupra stabilității termice prin intermediul spectroscopiei în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) și s-a constatat că prezența rutilului în structura fotoanodului face ca legăturile nedorite de rupere dintre TiO_2 și moleculele de colorant cu absorbție în UV să fie reduse semnificativ în urma testării.

6.2. Perspective de viitor

Concluziile temei de doctorat au demonstrat că acest domeniu este actual și de interes, celulele solare sensibilizate cu colorant (DSSC) putând fi aplicate cu succes în diferite aplicații atât de exterior cât și de interior.

În viitoarele cercetări se va urmări:

- Explorarea în continuare a hidrogenării semiconductorilor cu o concentrație mai mare de hidrogen, aceasta prezentând o nouă oportunitate de îmbunătățire a performanței DSSC de tip-p.
- Continuarea cercetării asupra sintetizării de materiale cu aplicații în domeniul DSSC, atât de tip-p, cât și n, în special a materialelor cu efect de împrăștiere a luminii.
- Optimizarea configurației fotoanozilor în vederea îmbunătățirii în continuare a eficienței energetice.
- Utilizarea și a altor cupluri redox în componența electrolitului, cum sunt $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$.
- Utilizarea și a altor coloranți cu absorbții în diferite domenii de lungimi de undă, sau co-sensibilizarea fotoelectrozilor.
- Testarea celulelor de tip-DSSC și în alte condiții de iluminare (iluminare interioară) și de temperatură (domenii mici de temperatură), și studierea parametrilor interni ai celulelor.
- Analiza IPCE (Incident Photon-to-Current Efficiency) a celulelor de tip-DSSC construite pentru evaluarea eficienței de conversie a celulelor solare în funcție de lungimea de undă a radiației luminoase incidente.
- Implementarea DSSC-urilor în diverse aplicații de interior sau exterior.

Cercetările originale prezentate în această teză de doctorat s-au concretizat prin publicarea a **5 lucrări științifice în reviste indexate în Web of Science, Clarivate Analytics, încadrate Q1 și Q2**, **2** lucrări comunicate la manifestări științifice naționale și internaționale, **2** cereri de brevet. **H-index este 6 și FIC este 15,17.**

BIBLIOGRAFIE

- [1] R.E. Smalley, MRS Bulletin **30** (2005) pp. 412-417.
- [2] D.o.E.a.S.A. United Nations, Population Division, World Population Prospects 2022, 2022.
- [3] T.R. Cook, D.K. Dogutan, S.Y. Reece, Y. Surendranath, T.S. Teets, D.G. Nocera, Chemical Reviews **110** (2010) pp. 6474-6502.
- [4] U.S.E.I.A. (EIA). Total energy consumption 2021. <https://www.eia.gov/>. (Accessed 07.03. 2023).
- [5] I.E.A. (IEA), World Energy Outlook 2022, World Energy Outlook, 2022.
- [6] R.R. Now, Renewables 2022 Global Status Report, 2022.
- [7] M. Pacesila, S.G. Burcea, S.E. Colesca, Renewable and Sustainable Energy Reviews **56** (2016) pp. 156-170.
- [8] I. Dincer, C. Acar, International Journal of Energy Research **39** (2015) pp. 585-606.
- [9] R.H.E. Hassanien, M. Li, F. Yin, Renewable Energy **121** (2018) pp. 377-388.
- [10] M. Planck, Annalen der Physik **309** (1901) pp. 553-563.
- [11] G. Nofuentes, B. García-Domingo, J.V. Muñoz, F. Chenlo, Applied Energy **113** (2014) pp. 302-309.
- [12] C.A. Gueymard, D. Myers, K. Emery, Solar Energy **73** (2002) pp. 443-467.
- [13] C.A. Gueymard, Solar Energy **76** (2004) pp. 423-453.
- [14] J.L. Gray, The Physics of the Solar Cell, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering 2003, pp. 61-112.
- [15] PVEducation, Standard Solar Spectra for space and terrestrial use.
- [16] J.A. Davies, D.C. McKay, Solar Energy **29** (1982) pp. 55-64.
- [17] A.E. Becquerel, Comptes Rendus de L'Academie des Sciences **9** (1839).
- [18] C.E. Fritts, American J. of Science **26** (1883).
- [19] A. Sen, M.H. Putra, A.K. Biswas, A.K. Behera, A. Groß, Dyes and Pigments **213** (2023) p. 111087.
- [20] S.A. Olaleru, J.K. Kirui, D. Wamwangi, K.T. Roro, B. Mwakikunga, Solar Energy **196** (2020) pp. 295-309.
- [21] J.B. Baxter, Journal of Vacuum Science & Technology A **30** (2012).
- [22] H.J. Snaith, The Journal of Physical Chemistry Letters **4** (2013) pp. 3623-3630.
- [23] N. The National Renewable Energy Laboratory, Best Research-Cell Efficiency Chart, The National Renewable Energy Laboratory, NREL.
- [24] J. Jean, P.R. Brown, R.L. Jaffe, T. Buonassisi, V. Bulović, Energy & Environmental Science **8** (2015) pp. 1200-1219.
- [25] E. Płaczek-Popko, Opto-Electronics Review **25** (2017) pp. 55-64.
- [26] O. Vigil-Galán, M. Courel, J.A. Andrade-Arvizu, Y. Sánchez, M. Espíndola-Rodríguez, E. Saucedo, D. Seuret-Jiménez, M. Titsworth, Journal of Materials Science: Materials in Electronics **26** (2015) pp. 5562-5573.
- [27] T.D. Lee, A.U. Ebong, Renewable and Sustainable Energy Reviews **70** (2017) pp. 1286-1297.
- [28] W. Shockley, H.J. Queisser, Journal of Applied Physics **32** (2004) pp. 510-519.
- [29] K. S.N, K. Hemalatha, S.k. Balasingam, M. Franklin, S. Akshaya, H.J. Kim, Dye-Sensitized Solar Cells: History, Components, Configuration, and Working Principle, 2019, pp. 1-16.
- [30] M. Giannouli, International Journal of Photoenergy **2021** (2021) p. 6692858.

- [31] N.K.A. Hamed, M.K. Ahmad, N.S.T. Urus, F. Mohamad, N. Nafarizal, N. Ahmad, C.F. Soon, A.S. Ameruddin, A.B. Faridah, M. Shimomura, K. Murakami, *AIP Conference Proceedings* **1883** (2017).
- [32] P. Olulope, A. Adeleye, A. Amomoh, (2018) pp. 44-52.
- [33] H. TRIBUTSCH, M. CALVIN, *Photochemistry and Photobiology* **14** (1971) pp. 95-112.
- [34] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, *Nature* **261** (1976) pp. 402-403.
- [35] M. Matsumura, S. Matsudaira, H. Tsubomura, M. Takata, H. Yanagida, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **19** (1980) pp. 415-421.
- [36] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) pp. 737-740.
- [37] M. abdel-latif, T.M. El-Agez, S. Taya, H. Saleh, A. Batniji, **5** (2015) pp. 1034-1040.
- [38] H. Hug, M. Bader, P. Mair, T. Glatzel, *Applied Energy* **115** (2014) pp. 216-225.
- [39] H.J. Snaith, *Advanced Functional Materials* **20** (2010) pp. 13-19.
- [40] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E. Moser, M.K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, *Nature Materials* **2** (2003) pp. 402-407.
- [41] Q. Wang, W.M. Campbell, E.E. Bonfantani, K.W. Jolley, D.L. Officer, P.J. Walsh, K. Gordon, R. Humphry-Baker, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *The Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) pp. 15397-15409.
- [42] Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nature Materials* **7** (2008) pp. 626-630.
- [43] C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C.-h. Ngoc-le, J.-D. Decoppet, J.-H. Tsai, C. Grätzel, C.-G. Wu, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *ACS Nano* **3** (2009) pp. 3103-3109.
- [44] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B.F.E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature Chemistry* **6** (2014) pp. 242-247.
- [45] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J.-i. Fujisawa, M. Hanaya, *Chemical Communications* **51** (2015) pp. 15894-15897.
- [46] A. Kunzmann, S. Valero, Á.E. Sepúlveda, M. Rico-Santacruz, E. Lalinde, J.R. Berenguer, J. García-Martínez, D.M. Guldi, E. Serrano, R.D. Costa, *Advanced Energy Materials* **8** (2018) p. 1702583.
- [47] M.K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, *Solar Energy* **85** (2011) pp. 1172-1178.
- [48] S. Altobello, C.A. Bignozzi, S. Caramori, G. Larramona, S. Quici, G. Marzanni, R. Lakhmiri, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **166** (2004) pp. 91-98.
- [49] Y. Cao, Y. Liu, S.M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Joule* **2** (2018) pp. 1108-1117.
- [50] D. Zhang, M. Stojanovic, Y. Ren, Y. Cao, F.T. Eickemeyer, E. Socie, N. Vlachopoulos, J.-E. Moser, S.M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Nature Communications* **12** (2021) p. 1777.
- [51] U. Mehmood, S.-u. Rahman, K. Harrabi, I. Hussein, B. Reddy, *Advances in Materials Science and Engineering* **2014** (2014) pp. 1-12.
- [52] M.M. Hasan, M.D. Islam, T.U. Rashid, *Energy & Fuels* **34** (2020) pp. 15634-15671.
- [53] M. Miclau, A. Dabici, **M. Vajda**, D. Ursu, *Materials Letters* **216** (2018) pp. 119-122.
- [54] D. Ursu, **M. Vajda**, M. Miclau, *Micro & Nano Letters* **14** (2019) pp. 872-876.

- [55] K.K.S. Lau, M. Soroush, Chapter 1 - Overview of Dye-Sensitized Solar Cells, in: M. Soroush, K.K.S. Lau (Eds.), *Dye-Sensitized Solar Cells*, Academic Press 2019, pp. 1-49.
- [56] B. Roose, S. Pathak, U. Steiner, *Chemical Society Reviews* **44** (2015) pp. 8326-8349.
- [57] J. Cheng, J. Chen, W. Lin, Y. Liu, Y. Kong, *Applied Surface Science* **332** (2015) pp. 573-580.
- [58] J. Zhang, Y. Wu, M. Xing, S.A.K. Leghari, S. Sajjad, *Energy & Environmental Science* **3** (2010) pp. 715-726.
- [59] D. Ursu, R. Banică, **M. Vajda**, C.B. Baneasa, M. Miclau, *Journal of Alloys and Compounds* **902** (2022) p. 163890.
- [60] X. Chen, S.S. Mao, *Chemical Reviews* **107** (2007) pp. 2891-2959.
- [61] J. Ferber, J. Luther, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **54** (1998) pp. 265-275.
- [62] S. Hore, C. Vetter, R. Kern, H. Smit, A. Hinsch, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90** (2006) pp. 1176-1188.
- [63] Y.-J. Chang, E.-H. Kong, Y.-C. Park, H.M. Jang, *Journal of Materials Chemistry A* **1** (2013) pp. 9707-9713.
- [64] T. Su, Y. Yang, Y. Na, R. Fan, L. Li, L. Wei, B. Yang, W. Cao, *ACS Applied Materials & Interfaces* **7** (2015) pp. 3754-3763.
- [65] S. Saekow, W. Maiakgree, W. Jarernboon, S. Pimanpang, V. Amornkitbamrung, *Journal of Non-Crystalline Solids* **358** (2012) pp. 2496-2500.
- [66] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **68** (2017) pp. 234-246.
- [67] F. Odobel, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart, *Accounts of Chemical Research* **43** (2010) pp. 1063-1071.
- [68] X.L. Zhang, Z. Zhang, D. Chen, P. Bäuerle, U. Bach, Y.-B. Cheng, *Chemical Communications* **48** (2012) pp. 9885-9887.
- [69] I.R. Perera, T. Daeneke, S. Makuta, Z. Yu, Y. Tachibana, A. Mishra, P. Bäuerle, C.A. Ohlin, U. Bach, L. Spiccia, *Angewandte Chemie International Edition* **54** (2015) pp. 3758-3762.
- [70] L. D'Amario, L.J. Antila, B. Pettersson Rimgard, G. Boschloo, L. Hammarström, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6** (2015) pp. 779-783.
- [71] J.G. Lee, D.-Y. Kim, J.-H. Lee, M.-w. Kim, S. An, H.S. Jo, C. Nervi, S.S. Al-Deyab, M.T. Swihart, S.S. Yoon, *ACS Applied Materials & Interfaces* **8** (2016) pp. 15406-15414.
- [72] I. Sullivan, B. Zoellner, P.A. Maggard, *Chemistry of Materials* **28** (2016) pp. 5999-6016.
- [73] D.S. Murali, S. Kumar, R.J. Choudhary, A.D. Wadikar, M.K. Jain, A. Subrahmanyam, *AIP Advances* **5** (2015).
- [74] G. Ma, S. Liu, P. Wang, J. Chang, M. Zhang, H. Li, *Materials Letters* **120** (2014) pp. 212-215.
- [75] Z. Zang, A. Nakamura, J. Temmyo, *Optics Express* **21** (2013) pp. 11448-11456.
- [76] Z. Zang, *Applied Physics Letters* **112** (2018).
- [77] T. Zhou, Z. Zang, J. Wei, J. Zheng, J. Hao, F. Ling, X. Tang, L. Fang, M. Zhou, *Nano Energy* **50** (2018) pp. 118-125.
- [78]
- [79] M.-H. Li, J.-H. Yum, S.-J. Moon, P. Chen, *Energies* **9** (2016) p. 331.
- [80] A.K.M. Fung, B.K.W. Chiu, M.H.W. Lam, *Water Research* **37** (2003) pp. 1939-1947.

- [81] D.P. Hagberg, J.-H. Yum, H. Lee, F. De Angelis, T. Marinado, K.M. Karlsson, R. Humphry-Baker, L. Sun, A. Hagfeldt, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008) pp. 6259-6266.
- [82] N.R. Neale, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, M. Grätzel, A.J. Frank, *The Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) pp. 23183-23189.
- [83] T.T.T. Pham, S.K. Saha, D. Provost, Y. Farré, M. Raissi, Y. Pellegrin, E. Blart, S. Vedraïne, B. Ratier, D. Aldakov, F. Odobel, J. Bouclé, *The Journal of Physical Chemistry C* **121** (2017) pp. 129-139.
- [84] S. Shalini, R. Balasundaraprabhu, S. Thandalam, N. Prabavathy, S. Sundaram, S. Prasanna, *International Journal of Energy Research* **40** (2016).
- [85] Masud, H.K. Kim, *ACS Omega* **8** (2023) pp. 6139-6163.
- [86] D. Singh, R.K. Saini, S. Bhagwan, *Recent Developments in Dye-Sensitized Solar Cells and Potential Applications, Emerging Photovoltaic Materials 2018*, pp. 443-486.
- [87] K. Sharma, V. Sharma, S.S. Sharma, *Nanoscale Research Letters* **13** (2018) p. 381.
- [88] F. Bella, S. Galliano, M. Falco, G. Viscardi, C. Barolo, M. Grätzel, C. Gerbaldi, *Chemical Science* **7** (2016) pp. 4880-4890.
- [89] N. Wang, J. Hu, L. Gao, T. Ma, *Journal of Electronic Materials* **49** (2020) pp. 7085-7097.
- [90] S. Mahalingam, A. Nugroho, D. Floresyona, K.S. Lau, A. Manap, C.H. Chia, N. Afandi, *International Journal of Energy Research* **46** (2022) pp. 5399-5422.
- [91] M. Zalas, K. Jelak, *Optik* **206** (2020) p. 164314.
- [92] S. Ding, C. Yang, J. Yuan, H. Li, X. Yuan, M. Li, *RSC Advances* **13** (2023) pp. 12309-12319.
- [93] N.A. Karim, U. Mehmood, H.F. Zahid, T. Asif, *Solar Energy* **185** (2019) pp. 165-188.
- [94] A. Omar, M.S. Ali, N. Abd Rahim, *Solar Energy* **207** (2020) pp. 1088-1121.
- [95] E. Benazzi, J. Mallows, G.H. Summers, F.A. Black, E.A. Gibson, *Journal of Materials Chemistry C* **7** (2019) pp. 10409-10445.
- [96] G. Tractz, A. Viomar, B. Dias, C. Lima, E. Banczek, M. Cunha, S. Antunes, P. Rodrigues, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **30** (2018).
- [97] M.-K. Son, H. Seo, *Electronic Materials Letters* **16** (2020) pp. 556-563.
- [98] S. Mastroianni, I. Asghar, K. Miettunen, J. Halme, A. Lanuti, T.M. Brown, P. Lund, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (2014) pp. 6092-6100.
- [99] K. Hara, Z.-S. Wang, Y. Cui, A. Furube, N. Koumura, *Energy & Environmental Science* **2** (2009) pp. 1109-1114.
- [100] J. Capitão, J. Martins, S. Emami, D. Ivanou, A. Mendes, *Solar Energy* **249** (2023) pp. 476-484.
- [101] M.-E. Yeoh, A. Jaloman, K. Chan, *Microelectronics International* **36** (2019).
- [102] P.M. Sommeling, M. Späth, H.J.P. Smit, N.J. Bakker, J.M. Kroon, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **164** (2004) pp. 137-144.
- [103] Z. Wang, C.d. Klein, R. Humphry-Baker, S. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Applied Physics Letters* **86** (2005).
- [104] G.R.A. Kumara, S. Kaneko, A. Konno, M. Okuya, K. Murakami, B. Onwona-agyeman, K. Tennakone, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **14** (2006) pp. 643-651.
- [105] M.M. Messina, S.D. Barrionuevo, M.E. Coustet, M.P. Kreuzer, F.D. Saccone, P.C. dos Santos Claro, F.J. Ibañez, *ACS Applied Nano Materials* **4** (2021) pp. 7309-7318.
- [106] L. Li, C. Xu, Y. Zhao, S. Chen, K.J. Ziegler, *ACS Applied Materials & Interfaces* **7** (2015) pp. 12824-12831.

- [107] N.F. M. Sharif, S. Shafie, M.Z.A. Ab. Kadir, W.Z.W. Hasan, M.N. Mustafa, B. Samaila, *Results in Physics* **15** (2019) p. 102725.
- [108] J. Watson, T.J. Santaloci, H. Cheema, R.C. Fortenberry, J.H. Delcamp, *The Journal of Physical Chemistry C* **124** (2020) pp. 25211-25220.
- [109] D. Kharkwal, N. Sharma, S. Kumar Gupta, C. Mohan Singh Negi, *Solar Energy* **230** (2021) pp. 1133-1140.
- [110] M.N. Mustafa, Y. Sulaiman, *Solar Energy* **215** (2021) pp. 26-43.
- [111] M.I. Fathima, K.S.J. Wilson, *Silicon* **14** (2022) pp. 4283-4289.
- [112] H.M.A. Javed, M. Sarfaraz, M.Z. Nisar, A.A. Qureshi, M.F. e Alam, W. Que, X. Yin, H.S.M. Abd-Rabboh, A. Shahid, M.I. Ahmad, S. Ullah, *ChemistrySelect* **6** (2021) pp. 9337-9350.
- [113] A. Aslam, U. Mehmood, M.H. Arshad, A. Ishfaq, J. Zaheer, A. Ul Haq Khan, M. Sufyan, *Solar Energy* **207** (2020) pp. 874-892.
- [114] V. Stockhausen, L. Andrade, D. Ivanou, B. Stannowski, A. Mendes, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **191** (2019) pp. 451-458.
- [115] N.S. Nooraid, F. Arith, A.N. Mustafa, M.A. Azam, S. Mahalingam, P. Chelvanathan, N. Amin, *Optik* **254** (2022) p. 168089.
- [116] N. Miclau, **M. Vajda**, D. Ursu, M. Miclau, Preliminary investigation of dye-sensitized solar cells for an optoelectronic neural network with zero electric power consumption, 2022 International Symposium on Electronics and Telecommunications (ISETC), 2022, pp. 1-4.
- [117] M.S. Report, Global dye sensitized solar cell market size to register 12.4% CAGR over 2021-2027, 2021.
- [118] M.J. Yun, S.I. Cha, S.H. Seo, H.S. kim, D.Y. Lee, *Scientific Reports* **5** (2015) p. 11022.
- [119] T.M.W.J. Bandara, J.M.C. Hansadi, F. Bella, *Ionics* **28** (2022) pp. 2563-2583.
- [120] M. Szindler, M. Szindler, A. Drygała, K. Lukaszkwicz, P. Kaim, R. Pietruszka, *Materials* **14** (2021) p. 3743.
- [121] M. Kokkonen, P. Talebi, J. Zhou, S. Asgari, S.A. Soomro, F. Elsehrawy, J. Halme, S. Ahmad, A. Hagfeldt, S.G. Hashmi, *Journal of Materials Chemistry A* **9** (2021) pp. 10527-10545.
- [122] D. Devadiga, M. Selvakumar, P. Shetty, M.S. Santosh, *Journal of Electronic Materials* **50** (2021) pp. 3187-3206.
- [123] J. Barichello, L. Vesce, P. Mariani, E. Leonardi, R. Braglia, A. Di Carlo, A. Canini, A. Reale, *Energies* **14** (2021) p. 6393.
- [124] N. Roslan, M.E. Ya'acob, M.A.M. Radzi, Y. Hashimoto, D. Jamaludin, G. Chen, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **92** (2018) pp. 171-186.
- [125] N. Roslan, M.E. Ya'acob, D. Jamaludin, Y. Hashimoto, M.H. Othman, A.N. Iskandar, M.R. Ariffin, M.H. Ibrahim, J. Mailan, A.H. Jamaluddin, M.F. Mail, B.S.N. Aliah, L. Lu, *Agronomy* **11** (2021) p. 631.
- [126] A. Fakharuddin, R. Jose, T.M. Brown, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, *Energy & Environmental Science* **7** (2014) pp. 3952-3981.
- [127] T. Kalaivani, P. Anilkumar, *Silicon* **10** (2018) pp. 1679-1686.
- [128] H.T. Assaouka, D.M. Daawe, R.L. Fomekong, I.N. Nsangou, P.M. Kouotou, *Heliyon* **8** (2022) p. e10689.
- [129] Y.X. Dong, X.L. Wang, E.M. Jin, S.M. Jeong, B. Jin, S.H. Lee, *Renewable Energy* **135** (2019) pp. 1207-1212.
- [130] P.F.M. de Oliveira, J. Quiroz, D.C. de Oliveira, P.H.C. Camargo, *Chemical Communications* **55** (2019) pp. 14267-14270.
- [131] R.S. Dubey, K.V. Krishnamurthy, S. Singh, *Results in Physics* **14** (2019) p. 102390.

- [132] G. Yang, S.-J. Park, *Materials* **12** (2019) p. 1177.
- [133] S.R. Muditana, S.R. Tirukkovalluri, M.R. Imandi, B.B. A, R.B. A, *Journal of Water and Environmental Nanotechnology* **7** (2022) pp. 218-229.
- [134] M. Shandilya, R. Rai, J. Singh, *Advances in Applied Ceramics* **115** (2016) pp. 354-376.
- [135] A. Feinle, M.S. Elsaesser, N. Hüsing, *Chemical Society Reviews* **45** (2016) pp. 3377-3399.
- [136] S. Ullattil, P. Periyat, *Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide, Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*, Springer International Publishing 2017, pp. 271-283.
- [137] S. Gupta, M. Tripathi, *Open Chemistry* **10** (2012) pp. 279-294.
- [138] B. Dorel, B. Ludmila, M. Rodica, *Difractia razelor X si a neutronilor*, Editura Tehnică 1972.
- [139] A.M. Glazer, *Crystallography Reviews* **19** (2013) pp. 117-124.
- [140] D. Bojin, D. Bunea, F. Miculescu, M. Miculescu, *Microscopie electronică de baleiaj și aplicații*, Editura A.G.I.R., București, 2005.
- [141] W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy, *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*, in: W. Zhou, Z.L. Wang (Eds.), *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, Springer New York, New York, NY, 2007, pp. 1-40.
- [142] S. Thomas, T.G. Deepak, G.S. Anjusree, T.A. Arun, S.V. Nair, A.S. Nair, *Journal of Materials Chemistry A* **2** (2014) pp. 4474-4490.
- [143] Q. Zhang, G. Cao, *Nano Today* **6** (2011) pp. 91-109.
- [144] M. Pazoki, P.W. Lohse, N. Taghavinia, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (2014) pp. 8503-8508.
- [145] M. Pazoki, N. Taghavinia, Y. Abdi, F. Tajabadi, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *RSC Advances* **2** (2012) pp. 12278-12285.
- [146] C. Berthomieu, R. Hienerwadel, *Photosynthesis Research* **101** (2009) pp. 157-170.
- [147] R.R. Jones, D.C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson, V.K. Valev, *Nanoscale Research Letters* **14** (2019) p. 231.
- [148] S.M. Feldt, U.B. Cappel, E.M.J. Johansson, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *The Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) pp. 10551-10558.
- [149] A.A. Arbab, K.C. Sun, I.A. Sahito, M.B. Qadir, S.H. Jeong, *Applied Surface Science* **349** (2015) pp. 174-183.
- [150] M. Lohrasbi, P. Pattanapanishawat, M. Isenberg, S. Chuang, *Degradation study of dye-sensitized solar cells by electrochemical impedance and FTIR spectroscopy*, 2013.
- [151] A.I.t. report, *ASTM Standard E948-16, Standard Test Method for Electrical Performance of Photovoltaic Cells Using Reference Cells Under Simulated Sunlight*, ASTM International technical report, 2020.
- [152] R. Jose, V. Thavasi, S. Ramakrishna, *Journal of the American Ceramic Society* **92** (2009) pp. 289-301.
- [153] M.A.M. Al-Alwani, A.B. Mohamad, N.A. Ludin, A.A.H. Kadhum, K. Sopian, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **65** (2016) pp. 183-213.
- [154] J.-C. Chou, C.-H. Huang, Y.-H. Liao, Y.-J. Lin, C.-M. Chu, Y.-H. Nien, *International Journal of Photoenergy* **2016** (2016) p. 6595639.
- [155] M. Pazoki, U.B. Cappel, E.M.J. Johansson, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *Energy & Environmental Science* **10** (2017) pp. 672-709.

- [156] A. Muñoz-García, I. Benesperi, G. Boschloo, J. Concepcion, J. Delcamp, E. Gibson, G. Meyer, M. Pavone, H. Pettersson, A. Hagfeldt, M. Freitag, *Chemical Society Reviews* **50** (2021).
- [157] K. Gelderman, L. Lee, S.W. Donne, *Journal of Chemical Education* **84** (2007) p. 685.
- [158] F. La Mantia, H. Habazaki, M. Santamaria, F. Di Quarto, *Russian Journal of Electrochemistry* **46** (2010) pp. 1306-1322.
- [159] W.-C. Oh, K. Youn Cho, C.-H. Jung, Y. Areerob, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **372** (2019) pp. 11-20.
- [160] E. Olsen, G. Hagen, S. Eric Lindquist, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **63** (2000) pp. 267-273.
- [161] J. Theerthagiri, A.R. Senthil, J. Madhavan, T. Maiyalagan, *ChemElectroChem* **2** (2015) pp. 928-945.
- [162] S. Sun, X. Zhang, Q. Yang, S. Liang, X. Zhang, Z. Yang, *Progress in Materials Science* **96** (2018) pp. 111-173.
- [163] A.H. Alami, B. Rajab, J. Abed, M. Faraj, A.A. Hawili, H. Alawadhi, *Energy* **174** (2019) pp. 526-533.
- [164] C.-H. Tsai, P.-H. Fei, C.-H. Chen, *Materials* **8** (2015) pp. 5715-5729.
- [165] R. Restori, D. Schwarzenbach, *Acta Crystallographica Section B* **42** (1986) pp. 201-208.
- [166] D. Ursu, **M. Vajda**, M. Miclau, *Journal of Alloys and Compounds* **802** (2019) pp. 86-92.
- [167] H. Swanson, E. Tatge, National Bureau of Standards (US), Circular **539** (1953) pp. 1-95.
- [168] F.T. Muniz, M.A. Miranda, C. Morilla Dos Santos, J.M. Sasaki, *Acta Crystallogr A Found Adv* **72** (2016) pp. 385-90.
- [169] Y. Feng, K. Wang, J. Yao, P.A. Webley, S. Smart, H. Wang, *Ceramics International* **39** (2013) pp. 7551-7556.
- [170] W. Zhang, L. Shi, K. Tang, S. Dou, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010** (2010) pp. 1103-1109.
- [171] R. Ji, W. Sun, Y. Chu, *Chemphyschem* **14** (2013) pp. 3971-6.
- [172] P. Kubelka, *J Opt Soc Am* **38** (1948) pp. 448-457.
- [173] K. Han, M. Tao, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93** (2009) pp. 153-157.
- [174] H. Wang, X. Xiang, F. Li, D.G. Evans, X. Duan, *Applied Surface Science* **255** (2009) pp. 6945-6952.
- [175] M.A. Khan, M. Ullah, T. Iqbal, H. Mahmood, A. Khan, M. Shafique, A. Majid, A.Z. Ahmed, N. Khan, *Nanoscience and Nanotechnology Research* **3** (2015) pp. 16-22.
- [176] H. Liu, B. Zhang, H. Shi, Y. Tang, K. Jiao, X. Fu, *Journal of Materials Chemistry* **18** (2008).
- [177] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Accounts of Chemical Research* **42** (2009) pp. 1819-1826.
- [178] Z. Zhang, P. Wang, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) pp. 2456-2464.
- [179] X. Yang, A. Wolcott, G. Wang, A. Sobo, R.C. Fitzmorris, F. Qian, J.Z. Zhang, Y. Li, *Nano Lett* **9** (2009) pp. 2331-2336.
- [180] S. Sakurai, H.-q. Jiang, M. Takahashi, K. Kobayashi, *Electrochimica Acta* **54** (2009) pp. 5463-5469.
- [181] X. Zhang, S.-T. Wang, Z.-S. Wang, *Applied Physics Letters* **99** (2011).
- [182] Y. Yang, D. Xu, Q. Wu, P. Diao, *Sci Rep* **6** (2016) p. 35158.
- [183] David O. Scanlon, G.W. Watson, *Physical Review Letters* **106** (2011) p. 186403.

- [184] A. Larabi, A. Mahmoudi, M. Mebarki, M. Dergal, *Condensed Matter Physics* **22** (2019) pp. 23702: 1–11.
- [185] **M. Vajda**, D. Ursu, C. Mosoarca, N. Duteanu, M. Miclau, *International Journal of Energy Research* **45** (2021) pp. 5309-5317.
- [186] N. Yao, J. Huang, K. Fu, S. Liu, D. E, Y. Wang, X. Xu, M. Zhu, B. Cao, *Journal of Power Sources* **267** (2014) pp. 405-410.
- [187] P. Qin, H. Zhu, T. Edvinsson, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *J Am Chem Soc* **130** (2008) pp. 8570-1.
- [188] K.E. Lee, M.A. Gomez, S. Elouatik, G.P. Demopoulos, *Langmuir* **26** (2010) pp. 9575-83.
- [189] W.C.J. Ho, Q. Tay, H. Qi, Z. Huang, J. Li, Z. Chen, *Molecules* **22** (2017) pp. 677(1-19).
- [190] T. Sander, C.T. Reindl, M. Giar, B. Eifert, M. Heinemann, C. Heiliger, P.J. Klar, *Physical Review B* **90** (2014) pp. 045203(1-8).
- [191] M.A. Vergés, A. Mifsud, C.J. Serna, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86** (1990) pp. 959-963.
- [192] K. Sowri Babu, A. Ramachandra Reddy, C. Sujatha, K. Venugopal Reddy, A.N. Mallika, *Journal of Advanced Ceramics* **2** (2013) pp. 260-265.
- [193] G.A. Shi, M. Saboktakin, M. Stavola, S.J. Pearton, *Applied Physics Letters* **85** (2004) pp. 5601-5603.
- [194] B.K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, B. Kramm, P.J. Klar, T. Sander, C. Reindl, C. Heiliger, M. Heinemann, C. Müller, C. Ronning, *The Physics of Copper Oxide (Cu₂O)*, *Oxide Semiconductors* 2013, pp. 201-226.
- [195] T. Jiang, M. Bujoli-Doeuff, Y. Farré, Y. Pellegrin, E. Gautron, M. Boujtita, L. Cario, S. Jobic, F. Odobel, *RSC Advances* **6** (2016) pp. 112765-112770.
- [196] M. Yu, G. Natu, Z. Ji, Y. Wu, *J Phys Chem Lett* **3** (2012) pp. 1074-1078.
- [197] M.A. Hossain, J. Park, D. Yoo, Y.-k. Baek, Y. Kim, S.H. Kim, D. Lee, *Current Applied Physics* **16** (2016) pp. 397-403.
- [198] Hyun-Jun Hwang, Sung-Jun Joo, Supriya A. Patilb, Hak-Sung Kima, (2017).
- [199] R. Guliani, A. Jain, A. Kapoor, *Open Renewable Energy J.* **5** (2012) pp. 49-60.
- [200] R. Gao, Y. Cui, X. Liu, L. Wang, G. Cao, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) pp. 4765-4770.
- [201] S. Ito, N.L. Ha, G. Rothenberger, P. Liska, P. Comte, S.M. Zakeeruddin, P. Pechy, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, *Chem Commun (Camb)* (2006) pp. 4004-6.
- [202] J.S. Kang, J. Kim, J.S. Kim, K. Nam, H. Jo, Y.J. Son, J. Kang, J. Jeong, H. Choe, T.-H. Kwon, Y.-E. Sung, *ACS Applied Energy Materials* **1** (2018) pp. 4178-4185.
- [203] M.G. Kang, N.-G. Park, K.S. Ryu, S.H. Chang, K.-J. Kim, *Chemistry Letters* **34** (2005) pp. 804-805.
- [204] N.M. Rashid, N. Kishi, T. Soga, *Materials Research Bulletin* **77** (2016) pp. 126-130.
- [205] J.H. Ri, S. Wu, J. Jin, T. Peng, B. Kim, K.S. Sonu, *Electrochimica Acta* **247** (2017) pp. 754-763.
- [206] M. Sabet, H. Jahangiri, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **28** (2017) pp. 6566-6571.
- [207] Z. Yang, T. Xu, Y. Ito, U. Welp, W.K. Kwok, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) pp. 20521-20526.
- [208] Y.-T. Huang, S.-P. Feng, C.-M. Chen, *Electrochimica Acta* **99** (2013) pp. 230-237.
- [209] R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala, *Thin Solid Films* **500** (2006) pp. 241-246.

- [210] **M. Vajda**, D. Ursu, N. Miclau, N. Duteanu, M. Miclau, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **33** (2022) pp. 20790-20801.
- [211] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metallurgica* **1** (1953) pp. 22-31.
- [212] H. Jin, W. Zhou, J. Cao, S.D. Stoyanov, T.B.J. Blijdenstein, P.W.N. de Groot, L.N. Arnaudov, E.G. Pelan, *Soft Matter* **8** (2012) pp. 2194-2205.
- [213] T.K.S. Wong, S. Zhuk, S. Masudy-Panah, G.K. Dalapati, *Materials* **9** (2016) p. 271.
- [214] L. Chen, Y. Honsho, S. Seki, D. Jiang, *Journal of the American Chemical Society* **132** **19** (2010) pp. 6742-8.
- [215] S.-M. Chang, C.-L. Lin, Y.-J. Chen, H.-C. Wang, W.-C. Chang, L.-Y. Lin, *Organic Electronics* **25** (2015) pp. 254-260.
- [216] B.K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P.J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, C. Ronning, *physica status solidi (b)* **249** (2012) pp. 1487-1509.
- [217] A.S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, A.P. O'Mullane, K. Kalantar-zadeh, *Journal of Materials Chemistry C* **2** (2014) pp. 5247-5270.
- [218] M. Ivanda, *Raman Spectroscopy of Porous Silicon*, 2016, pp. 1-10.
- [219] S. Sarker, H.W. Seo, D.M. Kim, *Journal of Power Sources* **248** (2014) pp. 739-744.
- [220] P. Ho, S. Thogiti, Y.H. Lee, J.H. Kim, *Scientific Reports* **7** (2017) p. 2272.
- [221] O. Langmar, E. Fazio, P. Schol, G. de la Torre, R.D. Costa, T. Torres, D.M. Guldi, *Angewandte Chemie International Edition* **58** (2019) pp. 4056-4060.
- [222] Y. Farré, M. Raissi, A. Fihey, Y. Pellegrin, E. Blart, D. Jacquemin, F. Odobel, *ChemSusChem* **10** (2017) pp. 2618-2625.
- [223] P. Niggli, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **57** (1922) pp. 253-299.
- [224] S. Asbrink, L.-J. Norrby, *Acta Crystallographica Section B* **26** (1970) pp. 8-15.
- [225] S. Khan, P. Raj, L. George, G. Kannangara, A. Milev, U. Varadaraju, P. Selvam, *ChemistryOpen* **9** (2019).
- [226] A. Sahai, N. Goswami, S.D. Kaushik, S. Tripathi, *Applied Surface Science* **390** (2016) pp. 974-983.
- [227] M. Shaban, K. Abdelkarem, A.M. El Sayed, *Phase Transitions* **92** (2019) pp. 347-359.
- [228] **M. Vajda**, D. Ursu, N. Duteanu, M. Miclau, *Materials Letters* **275** (2020) p. 128151.
- [229] M. Yu, T.I. Draskovic, Y. Wu, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (2014) pp. 5026-5033.
- [230] E. Schiavo, C. Latouche, V. Barone, O. Crescenzi, A.B. Muñoz-García, M. Pavone, *Physical Chemistry Chemical Physics* **20** (2018) pp. 14082-14089.
- [231] A.A. Dubale, C.-J. Pan, A.G. Tamirat, H.-M. Chen, W.-N. Su, C.-H. Chen, J. Rick, D.W. Ayele, B.A. Aragaw, J.-F. Lee, Y.-W. Yang, B.-J. Hwang, *Journal of Materials Chemistry A* **3** (2015) pp. 12482-12499.
- [232] S. Galliano, F. Bella, C. Gerbaldi, M. Falco, G. Viscardi, M. Grätzel, C. Barolo, *Energy Technology* **5** (2017) pp. 300-311.
- [233] J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. Richardson, Jr., J.V. Smith, *Journal of the American Chemical Society* **109** (1987) pp. 3639-3646.
- [234] **M. Vajda**, D. Albuлесcu, D. Ursu, E. Ilieş, M. Marinca, A. Gontean, N. Miclău, M. Miclău, N. Duţeanu, *Effect of Water on the Photovoltaic Performance of TiO₂ Based Dye-Sensitized Solar Cells Using I⁻/I₃⁻ Redox Couple*, 2021 IEEE 27th International

- Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME), 2021, pp. 181-184.
- [235] S. Sen, S. Mahanty, S. Roy, O. Heintz, S. Bourgeois, D. Chaumont, *Thin Solid Films* **474** (2005) pp. 245-249.
- [236] H. Choi, J. Han, M.-S. Kang, K. Song, J. Ko, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **35** (2014) pp. 1433-1439.
- [237] I.A. Digdaya, L. Han, T.W.F. Buijs, M. Zeman, B. Dam, A.H.M. Smets, W.A. Smith, *Energy & Environmental Science* **8** (2015) pp. 1585-1593.
- [238] S. Bhattacharya, J. Datta, *Solar Energy* **208** (2020) pp. 674-687.
- [239] S. Thirupathi, A. K, R. Ramanathan, J. Senthilselvan, J. Karthikeyan, *Materials Research Express* **4** (2017).
- [240] Y.-C. Wang, S.-S. Li, C.-Y. Wen, L.-Y. Chen, K.-C. Ho, C.-W. Chen, *ACS Applied Materials & Interfaces* **8** (2016) pp. 33666-33672.
- [241] F. Schossberger, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **104** (1942) pp. 358 - 374.
- [242] H. Swanson, H. McMurdie, M. Morris, E. Evans, National Bureau of Standards (US), Circular **Monograph 25, Section 7** (1969) p. 188.
- [243] D. Albulescu, D. Ursu, L.-M. Rusnac, S. Nitu, M. Miclau, **M. Vajda**, *Crystals* **12** (2022) p. 98.
- [244] Nikolskaia, Vildanova, Kozlov, Tsvetkov, Larina, Shevaleevskiy, *Sustainability* **12** (2020) p. 788.
- [245] V.H. Castrejón Sánchez, R. López, M. Ramón-González, Á. Enríquez-Pérez, M. Camacho-Lopez, G. Villa-Sánchez, *Crystals* **9** (2018) p. 22.
- [246] Z. Liu, X. Su, G. Hou, S. Bi, Z. Xiao, H. Jia, *Nanoscale* **5** (2013) pp. 8177-8183.
- [247] A.F. Nogueira, *Nature Energy* **5** (2020) pp. 428-429.
- [248] P. Praveen, G. Viruthagiri, S. Mugundan, N. Shanmugam, *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **117** (2013) pp. 622-629.
- [249] S. El-Sherbiny, F. Morsy, M. Samir, O.A. Fouad, *Applied Nanoscience* **4** (2014) pp. 305-313.
- [250] A.N. Kadam, R.S. Dhabbe, M.R. Kokate, Y.B. Gaikwad, K.M. Garadkar, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **133** (2014) pp. 669-676.
- [251] Y.-H. Fan, C.-Y. Ho, Y.-J. Chang, *Scanning* **2017** (2017) pp. 1-7.
- [252] T. Marinado, K. Nonomura, J. Nissfolk, M.K. Karlsson, D.P. Hagberg, L. Sun, S. Mori, A. Hagfeldt, *Langmuir* **26** (2010) pp. 2592-2598.
- [253] C. Law, S.C. Pathirana, X. Li, A.Y. Anderson, P.R.F. Barnes, A. Listorti, T.H. Ghaddar, B.C. O'Regan, *Advanced Materials* **22** (2010) pp. 4505-4509.
- [254] Y.-C. Wang, D.-Y. Wang, Y.-T. Jiang, H.-A. Chen, C.-C. Chen, K.-C. Ho, H.-L. Chou, C.-W. Chen, *Angewandte Chemie International Edition* **52** (2013) pp. 6694-6698.
- [255] S. Xu, Y. Luo, G. Liu, G. Qiao, W. Zhong, Z. Xiao, Y. Luo, H. Ou, *Electrochimica Acta* **156** (2015) pp. 20-28.
- [256] L. Lu, M.E. Ya'acob, M.S. Anuar, G. Chen, M.H. Othman, A. Noor Iskandar, N. Roslan, *Energy Reports* **6** (2020) pp. 238-253.
- [257] G. Ntinias, K. Kadoglidou, N. Tsivelika, K. Krommydas, A. Kalivas, P. Ralli, M. Irakli, *Horticulturae* **5** (2019) p. 42.
- [258] D. Ursu, **M. Vajda**, M. Miclau, *International Journal of Energy Research* **46** (2022) pp. 18550-18561.
- [259] S. Bularka, E. Ilies, M. Marinca, R. Ricman, **M. Vajda**, D. Albulescu, Study of Dye-Sensitized Solar Roof Tile under Partial Shading Conditions, 2022 IEEE 28th

International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME), 2022, pp. 205-208.

[260] N. Kato, Y. Takeda, K. Higuchi, A. Takeichi, E. Sudo, H. Tanaka, T. Motohiro, T. Sano, T. Toyoda, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93** (2009) pp. 893-897.

[261] S. Mastroianni, A. Lanuti, S. Penna, A. Reale, T. Brown, A. Di Carlo, F. Decker, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **13** (2012) pp. 2925-36.

[262] **M. Vajda**, D. Albulescu, D. Ursu, E. Ilieş, M. Marinca, A. Gontean, N. Miclau, N. Duţeanu, S. Bularka, M. Miclau, Preliminary study for outdoor testing: Effect of Moisture and Temperature on the Stability of UV Dye Sensitized Solar Cells, 2022 IEEE 28th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME), 2022, pp. 58-60.

[263] B.R. Paudyal, A.G. Imenes, *Solar Energy* **224** (2021) pp. 425-439.