

**CENTRUM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I WĘGLOWYCH  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

**Rozprawa Doktorska**

**Ogniwa barwnikowe: analiza wybranych  
aspektów materiałowych  
i konstrukcyjnych**

**mgr inż. Paweł Gnida**

**Promotor:**

prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak

Zabrze, 2023

*Pragnę serdecznie podziękować  
Pani prof. dr hab. inż. Ewie Schab-Balcerzak za opiekę naukową  
w trakcie realizacji pracy doktorskiej, ogromną wyrozumiałość, cierpliwość,  
wszelką pomoc i wsparcie*

*Pani dr inż. Marioli Siwy i Pani dr inż. Soni Kotowicz  
za nieocenioną pomoc w trakcie prowadzonych badań i pomiarów oraz podczas  
przygotowania rozprawy doktorskiej*

*Pani mgr inż. Agnieszce Pajak za nieocenioną pomoc i bardzo owocną współpracę  
podczas realizacji badań oraz w trakcie przygotowania rozprawy doktorskiej*

*Pani dr hab. Anecie Słodek prof. UŚ, Pani mgr Sylwii Zimosz, Panu dr Sławomirowi Kuli  
za syntezę części związków użytych w niniejszej rozprawie doktorskiej*

*Panu prof. dr hab. Janowi Grzegorzowi Małeckiemu  
za przeprowadzenie badań obliczeniowych DFT*

*Panu dr Henrykowi Janeczkowi za wykonanie pomiarów DSC*

*Pracownikom Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN  
za wszelką okazaną pomoc i wsparcie przez ten cały czas*

*Rodzicom za to, że zawsze przy mnie byli i wspierali oraz trud włożony  
w moje wychowanie i edukację*

*Żonie Magdalenie za ogromne wsparcie, wyrozumiałość i wytrwałość przez cały ten czas*

## Spis treści

Wykaz skrótów i oznaczeń.....	5
Streszczenie .....	8
Abstract.....	10
1. Cel i zakres pracy .....	12
2. Część literaturowa .....	15
2.1. Światło słoneczne i efekt fotowoltaiczny .....	15
2.2. Rodzaje ogniw fotowoltaicznych .....	16
2.3. Parametry fotowoltaiczne DSSCs i metody ich wyznaczania .....	20
2.4. Ogniwa barwnikowe (DSSCs) .....	24
2.4.1. Budowa i zasada działania .....	26
2.4.2. Podłoża i tlenkowe warstwy półprzewodzące .....	29
2.4.3. Warstwy blokujące .....	37
2.4.4. Barwniki .....	39
2.4.5. Elektrolity .....	52
2.4.6. Przeciwelektrody .....	58
3. Część badawcza .....	66
3.1. Modyfikacja fotoanody zawierającej barwnik N719 .....	67
3.1.1. Grubość warstwy TiO <sub>2</sub> .....	67
3.1.2. Rodzaj rozpuszczalnika oraz czas zanurzenia anody w roztworze barwnika .....	76
3.1.3. Zastosowanie koadsorbentów .....	80
3.2. Zastosowanie nowych barwników organicznych w ogniwach .....	86
3.2.1. Właściwości wybranych związków (D-1 – D-10) .....	89
3.2.1.1. Ogniwa DSSC z wybranymi barwnikami .....	95
3.2.2. Opracowanie sposobu przygotowania fotoanody z mieszaniną barwników .....	98
3.2.3. Zastosowanie mieszaniny D-10 i N719 w DSSC .....	102
3.2.4. Właściwości pochodnych fenotiazyny (PTZ-1 – PTZ-8) .....	109
3.2.4.2. Ogniwa DSSCs z pochodnymi fenotiazyny .....	116
3.2.5. Modyfikacja metod przygotowania oraz struktury ogniw zawierających barwnik D-10 oraz N719 .....	121
3.2.5.1. Zastosowanie wybranych koadsorbentów .....	121
3.2.5.2. Zastosowanie warstw blokujących przygotowanych różnymi metodami .....	126
3.2.5.3. Zastosowanie dodatkowych nanostruktur TiO <sub>2</sub> w warstwie mezoporowatej ..	137
3.2.5.4. Zastosowanie elektrolitu kobaltowego i przeciwelektrody polimerowej .....	144
4. Część eksperymentalna .....	148

4.1.	Metody instrumentalne .....	148
4.2.	Przygotowanie anod z warstwą mezoporowatą TiO <sub>2</sub> .....	149
4.3.	Przygotowanie podłoży tlenkowych z dodatkiem nanostruktur TiO <sub>2</sub> .....	149
4.4.	Przygotowanie warstw blokujących .....	150
4.5.	Przygotowanie fotoanody.....	151
4.6.	Przygotowanie elektrolitu kobaltowego .....	151
4.7.	Przygotowania przeciwelektrod .....	152
4.8.	Przygotowanie ogniw DSSC .....	152
4.10.	Odczynniki i rozpuszczalniki.....	153
5.	Podsumowanie oraz wnioski.....	156
6.	Literatura .....	164
7.	Spis rysunków .....	190
8.	Spis tabel .....	193
<b>Dorobek naukowy.....</b>		<b>195</b>
<b>Publikacje naukowe wchodzące w zakres rozprawy doktorskiej .....</b>		<b>195</b>
<b>Publikacje inne .....</b>		<b>196</b>
<b>Konferencje naukowe.....</b>		<b>197</b>
<b>Prezentacje ustne.....</b>		<b>197</b>
<b>Prezentacje plakatowe.....</b>		<b>197</b>
<b>Patenty .....</b>		<b>198</b>
<b>Stáže naukowe.....</b>		<b>198</b>
<b>Wyróżnienia i stypendia .....</b>		<b>198</b>

## Wykaz skrótów i oznaczeń

ACN	– acetonitryl
AFM	– mikroskop sił atomowych
ALD	– osadzanie warstw atomowych
BHJ	– ogniwa fotowoltaiczne o heterozłączu objętościowym (z ang. <i>bulk-heterojunction solar cells</i> )
BL	– warstwa blokująca
CA	– kwas cholowy
CDCA	– kwas chenodeoksycholowy
CE	– przeciwelektroda
DCA	– kwas deoksycholowy
DMF	– <i>N,N</i> -dimetyloformamid
DMSO	– dimetylosulfotlenek
DSC	– różnicowa kalorymetria skaningowa
DSSC	– barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne (z ang. <i>dye-sensitized solar cells</i> )
$E_g$	– przerwa energetyczna [eV]
EQE	– zewnętrzna wydajność kwantowa (z ang. <i>external quantum efficiency</i> )
$E_{red (onset)}$	– potencjał początku procesu redukcji [V]
EtOH	– etanol
$E_{utl (onset)}$	– potencjał początku procesu utleniania [V]
FF	– współczynnik wypełnienia
FTO	– tlenek cyny domieszkowany fluorem (z ang. <i>fluorine doped tin oxide</i> )
$G_{ads}$	– energia swobodna Gibbsa
HOMO	– najwyższy obsadzony orbital molekularny (z ang. <i>highest occupied molecular orbital</i> )
$I_{in}$	– intensywność monochromatycznego światła padającego
$I_{max}$	– natężenie prądu w punkcie maksymalnej mocy [A]
IPCE	– wydajność generowanych elektronów przez padające fotony (z ang. <i>incident photon-to-current efficiency</i> )
ITO	– tlenek indowo-cynowy
$J_{sc}$	– gęstość prądu zwarcia [ $mA\ cm^{-2}$ ]
LUMO	– najniższy nieobsadzony orbital molekularny (z ang. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )

MeOH	– metanol
N719	– sól tetrabutylamoniowa cis-diizotiocyanianu bis(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarbonylo)rutenu(II)
NP	– nanocząstki kuliste TiO <sub>2</sub>
NT	– nanorurki TiO <sub>2</sub>
NW	– nanodruty TiO <sub>2</sub>
PAN	– poliakrylonitryl
PANI	– polianilina
PBA	– poliakrylanu butylu
PCE	– wydajność konwersji energii słonecznej na energię elektryczną
PEDOT:PSS	– poli(3,4-etylenodiotyofen):poli(styren sulfonowany)
PEG	– glikol polietylenowy
PEN	– poli(naftalan etylenu)
PEO	– poli(tlenek etylenu)
PET	– poli(tereftalan etylenu)
PGEDME	– eter dimetylowy glikolu polietylenowego
P <sub>in</sub>	– moc światła padającego [W]
P <sub>max</sub>	– maksymalna moc elektryczna wytworzona przez urządzenie [W]
PPy	– polipirol
PSC	– perowskitowe ogniwa fotowoltaiczne (z ang. <i>perovskite solar cell</i> )
P <sub>T</sub>	– teoretyczna moc maksymalna [W]
PTh	– politiofen
PV	– fotowoltaika
PVDF	– poli(fluorek winylidenu)
RMS	– średnie kwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni
SEM	– skaningowy mikroskop elektronowy
STC	– standardowe warunki pomiarowe (z ang. <i>standard test conditions</i> )
TGA	– analiza termograwimetryczna
T <sub>5</sub>	– temperatura 5 % ubytku masy [°C]
<i>t</i> -BuOH	– <i>tert</i> -butanol
T <sub>m</sub>	– temperatura topnienia [°C]
UV-Vis	– zakres nadfioletu i promieniowania widzialnego
V <sub>max</sub>	– napięcie w punkcie maksymalnej mocy [V]

VN	– waleronitrylen
V <sub>oc</sub>	– napięcie obwodu otwartego [mV]
XRD	– dyfrakcja rentgenowska
$\epsilon$	– molowy współczynnik absorpcji [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]
$\lambda$	– długość fali [nm]
$\lambda_{\text{max}}$	– długość fali w maksimum pasma absorpcji promieniowania UV-Vis [nm]

## Streszczenie

Fotowoltaika (PV) jest jedną z najbardziej perspektywicznych technologii pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych. Wśród różnych ścieżek rozwoju fotowoltaiki na uwagę zasługuje kierunek związany z ogniwami, w których stosuje się materiały organiczne tzw. ogniwa III generacji. Wśród tego typu urządzeń PV wiele uwagi poświęca się ogniwom barwnikowym (DSSCs z *ang. dye-sensitized solar cells*). Niewątpliwą ich zaletą jest zdolność pracy przy szerokim kącie padania światła oraz przy niskim natężeniu promieniowania, możliwość zmiany barwy i przezroczystości a także stosunkowo mało skomplikowane metody ich wytwarzania. Intensywny rozwój DSSCs w przeciągu ostatnich lat pozwolił na wzrost sprawności konwersji energii słonecznej na energię elektryczną do ponad 14%, co skłania do dalszego doskonalenia technologii DSSC w celu ich szerokiej komercjalizacji. Wydajności ogniw zależą w sposób złożony zarówno od rodzaju zastosowanych materiałów ich struktury jak i warunków eksperymentalnych przygotowania poszczególnych elementów. Dlatego też odpowiednia modyfikacja komponentów ogniwa jak i jego konstrukcji stwarza możliwość wytworzenia ogniw o wysokiej sprawności. W tym celu istotne jest określenie zależności pomiędzy wprowadzanymi modyfikacjami a odpowiedzią PV ogniw.

Celem pracy doktorskiej było określenie wpływu wybranych modyfikacji konstrukcyjnych i materiałowych ogniw barwnikowych na parametry PV w kierunku poprawy ich sprawności. Wśród prowadzonych modyfikacji określono zależności między (i) grubością warstwy półprzewodzącego tlenku tytanu(IV), (ii) sposobem przygotowania warstwy  $\text{TiO}_2$  z barwnikiem z uwzględnieniem zastosowania nowych barwników, ich mieszanin z komercyjnym barwnikiem N719 oraz dodatku koadsorbentów, (iv) budową chemiczną zastosowanych barwników bezrutenowych (iii) obecnością dodatkowych nanostruktur  $\text{TiO}_2$  w warstwie mezoporowatej tlenku, (iv) obecnością warstwy blokującej, (v) zastąpieniem w elektrolicie jodkowej pary redoks kobaltową oraz (vi) zastąpieniem platyny w przeciwiektrodzie polimerem półprzewodzącym a wydajnością procesów PV. W przypadku modyfikacji fotoanod, na pierwszym etapie badań analizowano wpływ wprowadzonych zmian na morfologię ich powierzchni stosując AFM oraz właściwości absorpcyjne UV-Vis. Grubości warstw  $\text{TiO}_2$  wyznaczano na podstawie SEM i mikroskopu optycznego. Do badań zastosowano barwniki bezrutenowe wybrane na podstawie przeprowadzonej analizy ich kluczowych właściwości (termicznych, UV-Vis oraz poziomów granicznych orbitali molekularnych) do aplikacji w DSSCs. Konstruowano i badano ogniwa o następującej ogólnej budowie



szkło/FTO/TiO<sub>2</sub>@barwnik/elektrolit(EL-HSE)/Pt/FTO/szkło. Parametry PV wytworzonych ogniw wyznaczono na podstawie pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych.

Wyniki uzyskane z przeprowadzonych badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej pozwoliły na sformułowanie wniosków dotyczących wpływu warunków, metod przygotowania ogniwa słonecznego oraz zależności struktury chemicznej użytego barwnika na odpowiedź fotowoltaiczną urządzeń. W przypadku zastosowań dwóch pochodnych fenotiazyny **PTZ-3** i **PTZ-5**, zawierających jedną grupę kotwiczącą i odpowiednio podstawniki dibenzotiofenowy oraz dibutylofluorenowy, uzyskano najwyższą sprawności ogniw wynoszące odpowiednio 7,26 i 7,09%, wyższe w stosunku do ogniwa wzorcowego z N719. Jednak dalsze modyfikacje ogniw prowadzono z wykorzystaniem barwnika **D-10** z uwagi sposób jego syntezy i jej wydajność w stosunku do **PTZs** oraz zapewnienie odpowiednio wysokiej sprawności ogniwa (6,25%). Zastosowanie barwnika **D-10** w mieszaninie z N719 pozwoliło na osiągnięcie sprawności 8,10%, co skutkowało również znacznym ograniczeniem ilości wykorzystanego N719 do wytworzenia urządzenia PV w konsekwencji obniżając jego koszty. W wyniku przeprowadzonych modyfikacji osiągnięto znaczący wzrost sprawności ogniwa zawierającego barwnik N719 o 265% z poziomu 3,20 do 8,49 %.

Uzyskane wyniki przyczyniają się do poszerzenia wiedzy na temat zależności pomiędzy zastosowanymi zmianami materiałowymi oraz konstrukcyjnymi w ogniwach barwnikowych a ich odpowiedzią fotowoltaiczną, co na dalszym etapie przyczynić się może do opracowania ogniw o wyższej wydajności.

## Abstract

Photovoltaics (PV) is one of the most promising technologies for obtaining energy from renewable sources. Among the various development paths of photovoltaics, the most noteworthy is the direction related to cells using organic materials, the so-called 3rd generation cells. Among these types of PV devices, dye-sensitized solar cells (DSSCs) have received much attention. Their unquestionable advantages are their ability to operate at wide angles of incidence and low irradiance, their ability to change colour and transparency and their relatively uncomplicated manufacturing methods. The intensive development of DSSCs over the past few years has allowed the solar-to-electricity conversion efficiency to increase to more than 14%, prompting further improvements in DSSC technology with a view to their widespread commercialisation. The performance of the cells depends in a complex way on type of materials used, their device architecture as well as the experimental conditions for the preparation of the each components. Therefore, appropriate modification of the solar cell components as well as the solar cell structure creates the possibility of producing PV devices with high efficiency. The critical is the determination of correlation between the introduced modifications and the PV cells response.

The aim of this doctoral thesis was to determine the influence of selected structural and material modifications of dye-sensitized cells on PV performance towards improving their efficiency. Among the modifications carried out, the correlation between (i) the thickness of the semiconducting titanium(IV) oxide layer, (ii) the preparation of the TiO<sub>2</sub> layer and photoanodes with anchored Ru dye, new dyes and mixtures of them with the addition coadsorbents, (iv) the chemical structure of the ruthenium-free dyes (iii) the presence of additional TiO<sub>2</sub> nanostructures in the mesoporous titanium(IV) oxide layer, (iv) the presence of a blocking layer, (v) the replacement of the in the iodide electrolyte of the cobalt redox couple, and (vi) the replacement of platinum in the counter-electrode by a semiconducting polymer and the performance of PV processes was analysed. In the case of photoanode modifications, the effect of the introduced changes on their surface morphology using AFM and UV-Vis absorption properties was investigated at the first stage of the study. The thicknesses of the TiO<sub>2</sub> layers were determined by SEM and optical microscopy. Ru-free dyes were selected based on the analysis of their crucial properties for application in DSSCs, such as: thermal, UV-Vis and frontier molecular orbital levels. The general structure of the constructed photovoltaic devices was glass/FTO/TiO<sub>2</sub>@dye/electrolyte(EL-HSE)/Pt/FTO/glass. The PV parameters of the

fabricated solar cells were determined from measurements of the current-voltage characteristics.

The results obtained from the investigations carried out within the framework of this doctoral thesis allowed conclusions with regard to the impact of conditions, methods of DSSCs preparation and the dependence of the chemical structure of the dye on the photovoltaic response of the devices. It was found that the application of two phenothiazine derivatives **PTZ-3** and **PTZ-5** with dibenzothiophenyl or 9,9'-dibutylfluorenyl units, respectively let to obtained cells with the highest power conversion efficiency of 7.26 and 7.09% respectively, exceeding by 15 and 13%, respectively for the value for the reference solar cell (N719). However, further modifications of the solar cells were carried out using simple dye (**D-10**) consists of phenothiazine core substituted with two anchoring units – cyanoacrylic acid, due to its simpler synthesis and higher efficiency compared to **PTZ**, as well as ensuring a relatively high solar cell efficiency (6.25%). The utilization of a mixture of **D-10** with N719 for DSSCs let to achieve high efficiency of 8.10%. The application of the dyes mixture also resulted in a significant reduction in the amount of N719 used to fabrication of the PV device consequently reducing its cost. It can be noticed that the applied modifications increased the efficiency of the DSSCs by 265% from 3.20 to 8.49%.

The obtained results contribute to a significant extension of knowledge concerning the correlation between the applied material and structural changes of constructed DSSCs and their photovoltaic response, which, which would enable the development of cells with higher efficiency.

## 1. Cel i zakres pracy

Ogniwa barwnikowe (DSSCs z ang. *dye-sensitized solar cells*) są przykładem trzeciej generacji ogniw fotowoltaicznych (PV) i od ponad dwóch dekad cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na swoje istotne zalety, takie jak niski koszt produkcji, prosta metodologia wytwarzania i bardzo dobra wydajność zarówno przy szerokim kącie padania światła, jak i przy niskim jego natężeniu na przykład. w tak zwanych warunkach wewnętrznego oświetlenia. Mimo, że najwyższa uzyskiwana sprawność tego typu ogniw (14,2%) jest zdecydowanie niższa od klasycznych ogniw krzemowych (27 %), to korzystniejszy jest ich stosunek wydajności fotokonwersji do ceny. Ogniwa barwnikowe znajdują już komercyjne zastosowanie, ale nadal prowadzone są intensywne badania w celu doskonalenia technologii DSSCs w zakresie zwiększenia wydajności i stabilności prowadzącego do wzrostu ich udziału w instalacjach PV.

Celem niniejszej pracy doktorskiej było określenie wpływu przeprowadzonych modyfikacji materiałowych i konstrukcyjnych ogniw barwnikowych na parametry fotowoltaiczne w kierunku poprawy ich wydajności. Modyfikacji poddano wszystkie kluczowe elementy ogniwa, czyli fotoanodę, elektrolit oraz katodę. W ramach pracy wytworzono serię ogniw o ogólnej budowie szkło/FTO/TiO<sub>2</sub>@barwnik/elektrolit/Pt/FTO/szkło, w których analizowano wpływ (i) grubości warstwy półprzewodzącego tlenku tytanu(IV), (ii) sposobu przygotowania warstwy TiO<sub>2</sub> z barwnikiem z uwzględnieniem zastosowania nowych barwników, ich mieszanin oraz dodatku koadsorbentów, (iv) budowy chemicznej zastosowanych barwników (iii) obecności dodatkowych nanostruktur TiO<sub>2</sub> w warstwie mezoporowatej tlenku, (iv) obecności warstwy blokującej, (v) zastąpienia w elektrolicie jodkowej pary redoks kobaltową oraz (vi) zastąpienia platyny w przeciwelektrodzie polimerem półprzewodzącym, na wyznaczone z pomiarów prądowo-napięciowych parametry PV (napięcie obwodu otwartego -  $V_{oc}$ , gęstość prądu zwarcia -  $J_{sc}$ , współczynnik wypełnienia - FF i sprawność konwersji promieniowania słonecznego na energię elektryczną - PCE). W przypadku przeprowadzonych modyfikacji fotoanody, początkowe badania obejmowały określenie morfologii jej powierzchni za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) oraz właściwości absorpcyjnych w zakresie UV-Vis. Jako ogniwa odniesienia przygotowano DSSCs zawierające barwnik komercyjny sól tetrabutylamonową cis-diizotiocyanianu bis(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarbonylo)rutenu(II) (N719). Pierwsze etapy badań obejmowały analizę modyfikacji ogniw, do wytworzenia których zastosowano N719, następnie nowe wybrane bezrutenowe barwniki, a dalej wyselekcjonowany

syntezowany barwnik – kwas 3,3'-(10-etylo-10*H*-fenotiazyno-3,7-ylo)bis(2-cyjanoakrylowy) oznaczony w pracy jako **D-10**.

Z uwagi na fakt, że wydajność energetyczna DSSCs zależy w sposób złożony od rodzaju zastosowanych materiałów, warunków eksperymentalnych przygotowania poszczególnych jego elementów jak i budowy ogniwa, oczekuje się, że przeprowadzone badania pozwolą na określenie zależności pomiędzy zastosowanymi modyfikacjami a wydajnością procesu PV, co może umożliwić wytworzenie ogniw DSSCs o polepszonej odpowiedzi fotowoltaicznej.

Zakres pracy obejmował:

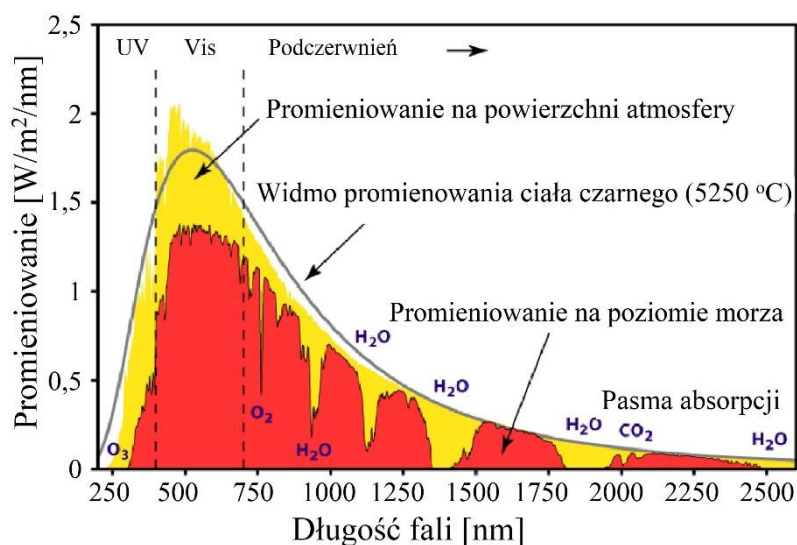
- przygotowanie mezoporowatej warstwy półprzewodzącego tlenku o różnej grubości poprzez naniesienie różnej liczby warstw TiO<sub>2</sub> na transparentne podłoże szkło/FTO metodą sitodruku. Grubości otrzymanych warstw określono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz mikroskopii optycznej,
- oznaczenie zawartości N719 i na dalszym etapie wybranego barwnika D-10 w fotoanodach na podstawie opracowanych krzywych kalibracyjnych i pomiarów UV-vis roztworów otrzymanych z przeprowadzonej desorpcji,
- zastosowanie różnych warunków eksperymentalnych przygotowania fotoanod, czyli wykorzystanie różnych rozpuszczalników (DMF, metanol, ACN-t-BuOH, chloroform) do przygotowania roztworu barwnika w celu przyłączenia jego cząsteczek do TiO<sub>2</sub> oraz różnych czasów (24, 48 i 72 h) zanurzenia anody w roztworze barwnika,
- przygotowanie fotoanod zawierających N719 oraz w dalszych badaniach także **D-10** z dodatkiem koadsorbentów, będących pochodnymi kwasu cholowego o różnej budowie chemicznej,
- analiza właściwości serii bezrutenowych barwników otrzymanych w zespole promotora niniejszej pracy, w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Analizowano właściwości termiczne wyznaczone z pomiarów różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i analizy termogravimetrycznej (TGA), absorpcyjne w zakresie UV-is oraz położenia orbitali molekularnych HOMO i LUMO i wartość przerwy energetycznej ( $E_g$ ), które wyznaczono z badań elektrochemicznych za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV),
- wytypowanie odpowiednich barwników na podstawie przeprowadzonej analizy ich właściwości do zastosowania w DSSCs i zbadanie ich rozpuszczalności oraz powtórzenie syntezy wybranych związków,

- zastosowanie wybranych barwników do wytworzenia ogniw i określenie wpływu ich budowy chemicznej na właściwości fotowoltaiczne. Wyselekcjonowanie barwnika do dalszych badań biorąc pod uwagę wydajność procesu fotowoltaicznego jak i warunki jego syntezy,
- zastosowanie różnych warunków eksperymentalnych do przygotowania fotoanody zawierającej mieszaninę dwóch barwników oraz zastosowanie mieszanin barwników do wytworzenia ogniw,
- zastosowanie anod otrzymanych w ramach współpracy z Wydziałem Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach zawierających dodatkowe nanostruktury  $\text{TiO}_2$  (nanodrut, nanorurki) w warstwie tlenku tytanu(IV), do wytworzenia ogniw z wybranymi barwnikami,
- zastosowanie warstw blokujących  $\text{TiO}_2$  różniących się grubością i sposobem przygotowania. Warstwy przygotowane metodą magnetronową, osadzania wstaw atomowych (ALD) oraz nanoszenia z roztworu przez zanurzenie otrzymano w ramach współpracy odpowiednio z Instytutem Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Rzeszowskiego, Instytutem Fizyki PAN w Warszawie oraz Wydziałem Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Dodatkowo wytworzono jeszcze dwie inne warstwy metodą powlekania obrotowego oraz przez zanurzenie w roztworze prekursora.
  - przygotowanie elektrolitu z kobaltową parą redoks ( $\text{Co}^{2+/3+}$ ),
  - przygotowanie przeciwelektrod z poli-3,4-etylenodioksytyofenu:polistyrenu sulfonowanego (PEDOT:PSS) o różnej grubości oraz z dodatkiem tlenku grafenu w celu poprawy przewodnictwa,
  - wytworzenie ogniw oraz pomiar ich charakterystyk prądowo-napięciowych, z których wyznaczano parametry PV.

## 2. Część literaturowa

### 2.1. Światło słoneczne i efekt fotowoltaiczny

Słońce jest najbliższą Ziemi gwiazdą, która przez długi czas była przez astronomów postrzegana jako mała i stosunkowo niewyróżniająca się spośród gwiazd Drogi Mlecznej. Dopiero po roku 2010 badacze stwierdzili, że jest to jedna z jaśniejszych gwiazd w naszej galaktyce. Jest to najjaśniejszy obiekt na niebie, a także główne źródło energii docierającej do Ziemi. Gwiazda ta generuje energię w wyniku fuzji jądrowych łącząc jądra wodoru w hel. Energia ta jest niezbędna, aby zachodziły procesy biologiczne w wielu organizmach żywych w tym u ludzi, jednakże z uwagi na jej ogrom warto robić wszystko, aby wykorzystywać ją również na inne sposoby, na przykład w fotowoltaice, fototermice, fotochemii (fotokatalizie), czy termolizie. Słońce emituje promieniowanie we wszystkich zakresach długości fal elektromagnetycznych, jednak nie wszystkie z nich docierają do powierzchni Ziemi. Głównie emitowane promieniowanie jest z zakresu widzialnego, następnie podczerwonego i najmniejszy udział zajmują promienie nadfioletowe. Widmo promieniowania pochodzącego od Słońca, na powierzchni atmosfery ziemskiej oznacza się jako AM0. AM (z ang. *Air Mass*) to stosunek drogi optycznej, którą przebywa promień słoneczny podczas przejścia przez atmosferę, do najkrótszej drogi w momencie gdy Słońce znajduje się w zenicie. [1,2] W przypadku symulacji na przykład przy badaniach ogniw fotowoltaicznych stosuje się współczynnik AM1,5, czyli sytuację gdy kąt odchylenia promieni słonecznych od zenitu w płaszczyźnie pionowej wynosi  $48^\circ$ . [3] Widmo promieniowania słonecznego przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Widmo promieniowania słonecznego

Ludzkość od najdawniejszych czasów starała się wykorzystać promienie słoneczne dla swoich potrzeb na przykład od VII w. p.n.e. do rozpalania ognia, od XIII w. n.e. do ogrzewania domostw, a następnie kotłów na statkach parowych podczas długich rejsów, do pomiaru czasu – zegary słoneczne były znane już w średniowieczu, czy do pozyskiwania ciepła. Technologie wykorzystujące energię Słońca to systemy aktywnie przekształcające energię słoneczną w energię użyteczną za pomocą odpowiednich urządzeń. Wśród nich można wyróżnić kolektory słoneczne i ogniwa fotowoltaiczne. Podstawą działania kolektorów słonecznych jest zjawisko konwersji fototermicznej, czyli przetwarzanie energii promieniowania słonecznego na ciepło, a sprawność takich układów sięga 80%. Z kolei ogniwa słoneczne wykorzystują konwersję fotowoltaiczną, czyli przetworzenie energii słonecznej na energię elektryczną. Historia fotowoltaiki sięga już 1839 roku, kiedy to Edmond Becquerel w wieku 19 lat zaobserwował pierwszy efekt fotowoltaiczny dzięki skonstruowanemu przez siebie układowi dwóch elektrod zanurzonych w roztworze elektrolitu. Jedna elektroda stanowiła arkusz platyny pokryty cienką warstwą chlorku srebra, a druga, najprawdopodobniej była wykonana z czystej platyny. Zanurzenie układu w elektrolicie i oświetlenie warstwy chlorku srebra powodowało powstanie prądu elektrycznego. [4] Jednak dopiero Albert Einstein w 1905 roku wyjaśnił naturę zjawiska fotowoltaicznego. [5,6] Wiadomo, że efekt fotowoltaiczny to generacja ładunków elektrycznych na skutek padania promieniowania elektromagnetycznego. Pod wpływem absorpcji fotonu następuje przeniesienie elektronu na wyższe pasmo energetyczne. Biorąc pod uwagę półprzewodniki jest to przejście elektronu z pasma walencyjnego na pasmo przewodnictwa. Proces ten możliwy jest tylko i wyłącznie jeżeli zaabsorbowana energia jest większa niż przerwa energetyczna ( $E_g$ ) między pasmami walencyjnym a przewodnictwa. Jest to typowy mechanizm dla związków nieorganicznych. W przypadku związków organicznych odpowiednikiem pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa jest odpowiednio najwyższy obsadzony (HOMO) i najniższy nieobsadzony (LUMO) orbital molekularny. Biorąc pod uwagę fotowoltaikę organiczną, tam warstwa aktywna złożona jest z donora i akceptora, które razem tworzą złącze p-n. Podczas absorpcji fotonu, następuje wzbudzenie elektronu i utworzenie ekscytonu (pary elektron – dziura). Na granicy faz złącza p-n następuje dyfuzja wolnych ładunków, [7,8] O półprzewodnikach organicznych mówi się, jeżeli przerwa energetyczna nie jest większa niż 3 eV. [9]

## **2.2. Rodzaje ogniw fotowoltaicznych**

Pierwsze nieorganiczne ogniwo fotowoltaiczne (PV) skonstruował Charles Fritts w 1883 roku [10]. Za pionierów w dziedzinie krzemowych ogniw PV uznano Daryla Chapina, Calvina



Fullera oraz Geralda Pearsona, którzy w roku 1954 wytworzyli ogniwo słoneczne pozwalające na zasilenie zabawkowego wiatraka i radia. Dzięki tym odkryciom już w 1963 roku rozpoczęła się komercyjna produkcja krzemowych ogniw słonecznych. [11] Od momentu wytworzenia - 140 lat temu, pierwszego ogniwa fotowoltaicznego, do dnia dzisiejszego skonstruowano wiele urządzeń konwertujących energię słoneczną na energię elektryczną. Przez lata ogniwa fotowoltaiczne znacznie ewoluowały, głównie w kierunku poprawy wydajności konwersji promieniowania, ale również żywotności, obniżenia kosztów produkcji, złożoności procesu wytwarzania, wpływu na środowisko oraz możliwości zastosowania. Należy pamiętać, że pierwsze ogniwo fotowoltaiczne Frittsa osiągnęło sprawność zaledwie 1%. [10,12] Obecnie wyróżnia się trzy generacje ogniw PV. Spośród trzech generacji ogniw słonecznych, pierwszą i drugą stanowią urządzenia nieorganiczne oparte głównie na krzemie lub takich pierwiastkach jak ind, tal, tellur, miedź, gal, czy selen. Ostatnią generację stanowią ogniwa zawierające związki organiczne. Pierwsze ogniwo organiczne skonstruował Tang wraz zespołem w 1986 roku, stąd jest to stosunkowo młoda gałąź fotowoltaiki [13].

W przypadku ogniw słonecznych I generacji, często określanymi mianem krzemowych, można wyróżnić:

- ogniwa monokrystaliczne – wytwarzane są z jednego monokryształu krzemu, który otrzymuje się przez topienie krzemu polikrystalicznego z domieszką innych pierwiastków. Najczęściej do pozyskiwania monokryształów krzemowych wysokiej jakości wykorzystuje się metodę Czochralskiego opracowaną w 1916 roku. [14,15] Po wyciągnięciu walca krzemu, tną się go laserowo na cienkie płytki tzw. wafle krzemowe o grubości około 300  $\mu\text{m}$ . Monokrystaliczne ogniwa fotowoltaiczne wykazują sprawność konwersji energii na poziomie około 20% [16]. Natomiast modyfikowane urządzenia oparte na monokryształach krzemu mogą uzyskiwać sprawności przekraczające 27% [17],
- ogniwa polikrystaliczne – otrzymywane z bloków polikrystalicznego krzemu i domieszek innych pierwiastków, charakteryzują się zbliżoną grubością do ogniw monokrystalicznych, jednak proces otrzymywania warstw polikrystalicznych cechuje się zdecydowanie niższymi kosztami i większą łatwością. Sprawności ogniw polikrystalicznych wynoszą około 25% [18].

Do ogniw II generacji, zwanych często cienkowarstwowymi można zaliczyć:

- ogniwa krzemowe amorficzne – to ogniwa wytworzone z niekryształicznego alotropu krzemu. Ich główną zaletą jest stosunkowo prosty do zautomatyzowania proces produkcji, co wiąże się z niskimi jej kosztami i nakładami, a także możliwe jest otrzymywanie ogniw o dużej powierzchni. Natomiast wykazują one niskie sprawności (do około 10%), a ich żywotność jest zdecydowanie niższa niż ogniw wykonanych z monokrystalicznego krzemu [19],
- ogniwa GaAs – to ogniwa wykonane z arsenku galu, w których GaAs tworzy warstwę absorpcyjną, czyli półprzewodnik typu n, a najczęściej InGaP stanowi warstwę półprzewodzącą typu p. Proces otrzymywania warstwy GaAs oraz jej osadzania w ogniwie jest skomplikowany, czasochłonny, energochłonny, a w związku z tym jego koszty są wysokie. Natomiast dzięki niewielkiej przerwie energetycznej arsenku galu, która wynosi 1,42 eV, materiał sprawdza się jako komponent w ogniwach PV i pozwala na osiągnięcie sprawności konwersji energii nieco ponad 30% [20],
- ogniwa CIS/CIGS – ogniwa cienkowarstwowe typu CIS, czyli składające się z diselenku indowo – miedziowego ( $\text{CuInSe}_2$ ), były początkowo badane w postaci homozłaczy. Badania nad ogniwami z heterozłaczem o strukturze  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$  rozpoczął Kazmierski [21].  $\text{CuInSe}_2$  jest materiałem polikryształicznym, charakteryzującym się wysokim współczynnikiem absorpcji, a jego przerwa energetyczna wynosi 1,02 eV. Modyfikacji, której poddano tę strukturę ogniwa było dodanie galu i otrzymanie  $\text{CuInGaSe}_2$  (CIGS). Zastosowanie dodatku galu powodowało wzrost przerwy energetycznej do około 1,7 eV i sprawności urządzenia. W przypadku ogniwa CIGS warstwa  $\text{CuInGaSe}_2$  odgrywała rolę półprzewodnika typu p, zaś jako półprzewodnik typu n stosowano ZnO i CdS. [22] Ogniwa słoneczne o tej strukturze osiągają sprawność ponad 23% [23,24],
- ogniwa CdTe – ogniwa, w których warstwa półprzewodnika typu p wytworzona jest z tellurku kadmu, natomiast półprzewodnikiem typu n jest CdS. Przerwa energetyczna w przypadku CdTe wynosi 1,45 eV, a do tego wysoki współczynnik absorpcji tego związku powodują, że jest to bardzo dobry materiał wykorzystywany jako warstwa absorbująca w ogniwach PV. Jednak mimo, iż CdTe jest materiałem wysoce stabilnym, to kadm zaliczany jest do pierwiastków silnie toksycznych, co jest sporym problemem podczas recyklingu paneli fotowoltaicznych. Tellur natomiast jest pierwiastkiem rzadkim na Ziemi. Kwestie te w znacznym stopniu ograniczają rozwój tego typu ogniw

słonecznych. Sprawności urządzeń fotowoltaicznych opartych o CdTe wynoszą 22% [11,24,25].

III generację ogniw fotowoltaicznych tworzą urządzenia oparte na związkach organicznych, wśród nich można wyróżnić:

- ogniwa o heterozłączu objętościowym (BHJ, z ang. *bulk-heterojunction solar cell*) – nazwa dotyczy warstwy aktywnej odpowiedzialnej za absorpcję promieniowania i generację ekscytonu, która jest mieszaniną materiału donorowego i akceptorowego. Tego typu ogniwa zaczęły zastępować wcześniejsze warstwowe ogniwa organiczne, w których wadą jest ograniczona powierzchnia kontaktu między donorem i akceptorem do jednej płaszczyzny. W idealnym przypadku ogniwa BHJ warstwa aktywna jest homogeniczną mieszaniną donora i akceptora, co w znacznym stopniu zwiększa powierzchnię kontaktu pomiędzy materiałami, a w konsekwencji powoduje znaczny wzrost liczby generowanych ekscytonów oraz sprawności urządzenia. [26] Materiałami donorowymi są często polimery, choć również badane są małowcząsteczkowe związki o szerokim zakresie absorpcji. Akceptorami najczęściej są fulerenowe związki organiczne. Ogniwa BHJ charakteryzują się stosunkowo prostymi metodami przygotowania, gdyż warstwa aktywna może być nanoszona z roztworu, co w łatwy sposób można przenieść na skalę przemysłową. Obecnie w dalszym ciągu pracuje się nad poprawą sprawności urządzeń o strukturze BHJ przez stosowanie nowych materiałów donorowych i akceptorowych, a także dodatkowych warstw buforujących oraz dodatków ułatwiających dyfuzję ładunków i utrudniających ich rekombinację. Najwyższe sprawności jakie wykazują oscylują w okolicy 18% [27,28],
- ogniwa perowskitowe (PSC z ang. *perovskite solar cell*) – to urządzenia hybrydowe łączące struktury organiczne z nieorganicznymi. Perowskit jako minerał, który pierwszy raz został odnaleziony na Uralu miał strukturę  $\text{CaTiO}_3$ . Związki, które można opisać wzorem ogólnym  $\text{ABX}_3$ , gdzie A stanowi jon organiczny, B to jon  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , bądź  $\text{Sn}^{2+}$ , natomiast X to jon  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  lub  $\text{Br}^-$  określa się mianem struktury perowskitowej. Zaletami perowskitu są przede wszystkim szeroki zakres absorpcji światła głównie widzialnego i bliskiej podczerwieni, długi czas życia nośników ładunków, a także niska energia wiązania ekscytonu. Ogniwa perowskitowe charakteryzują się warstwową budową, gdzie główną rolę odgrywa warstwa aktywna składająca się z perowskitu oraz warstwa transportująca ładunki dodatnie. [29–31] Najwyższą sprawność dla ogniw perowskitowych, wynoszącą 25,2%, zarejestrowano w 2020 roku [32],

- ogniwa barwnikowe (DSSCs) – to urządzenia o strukturze warstwowej, gdzie warstwą aktywną odpowiedzialną za absorpcję fotonów są molekuly barwnika zakotwiczone do półprzewodzącego podłoża tlenkowego. Barwniki stosowane w tego typu urządzeniach są często związkami metaloorganicznymi zawierającymi takie pierwiastki jak ruten, osm, ren, platyna. [33] Obecnie prowadzi się intensywne badania mające na celu zastąpienie tych barwników molekułami, które nie zawierają atomów metali. Istotną rolę w strukturze ogniwa DSSC pełni elektrolit, a także przeciwelektroda, najczęściej wykonana z platyny. Obecnie najwyższe sprawności ogniw DSSCs wynoszą ponad 14% [34,35].

Na rynku fotowoltaicznym zdecydowanie dominują ogniwa krzemowe i co roku odnotowuje się wzrost inwestycji. W zeszłym roku w Europie powstały elektrownie PV o łącznej mocy 41,4 GW, to oznacza 47% wzrost względem mocy uruchomionej w 2021 roku. Największym europejskim rynkiem PV w 2022 roku okazały się Niemcy (zainstalowano elektrownie PV o mocy około 7,9 GW). Druga w rankingu jest Hiszpania (elektrownie PV o mocy 7,5 GW) a na trzecim miejscu plasuje się Polska ze wzrostem zainstalowanych mocy do 4,9 GW w porównaniu z 3,8 GW w poprzednim roku. [36] Spośród ogniw trzeciej generacji praktyczne zastosowanie znajdują ogniwa BHJ oraz DSSCs. Globalny rynek ogniw BHJ w 2021 roku był wyceniany na 698,2 mln USD i oczekuje się, że osiągnie 1533,4 mln USD do 2030 roku. Z kolei rynek ogniw barwnikowych w 2021 roku był wyceniany na 114,57 mln USD i oczekuje się, że osiągnie 296,68 mln USD do 2029 roku. W Polsce rozwój fotowoltaiki można datować na około 2003 rok, jednak znaczący wzrost mocy instalowanych elektrowni przypada dopiero od roku 2012. W roku 2015 łączna moc zainstalowanych elektrowni fotowoltaicznych w Polsce wynosiła około 30 MW, co zaczęło drastycznie rosnąć osiągając wartości w 2022 roku wynoszące ponad 10000 MW, a w 2023 – ponad 12000 MW. W Polsce w lutym 2023 roku stan mocy wyniósł 60,9 GW dla źródeł konwencjonalnych i odnawialnych. Na tle wszystkich odnawialnych źródeł energii fotowoltaika stanowi w Polsce blisko 55% z 23,4 GW mocy dla źródeł odnawialnych. Największe elektrownie fotowoltaiczne są zlokalizowane w Zwartowie (204 MW), Brudzewie (70 MW), Witnicy (64 MW), Wielbarku (62 MW), czy Stępnio (58 MW). [37–39]

### **2.3. Parametry fotowoltaiczne DSSCs i metody ich wyznaczania**

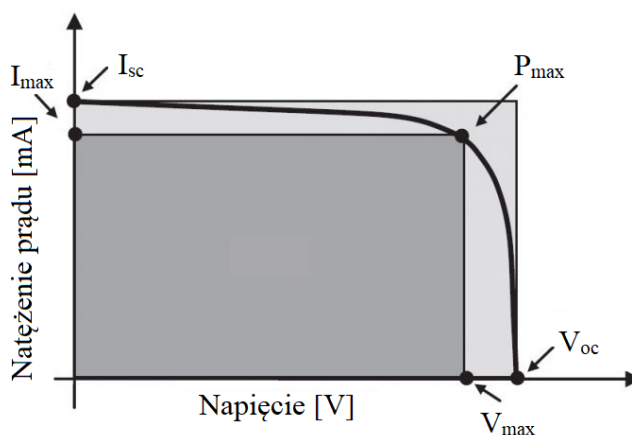
Najistotniejszym elementem przy otrzymywaniu ogniw fotowoltaicznych jest charakterystyka ich parametrów PV, której można dokonać przez wykorzystanie takich technik

jak pomiar charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V), określenie procentowej konwersji padających fotonów na generowane elektrony (IPCE, z ang. *incident photon-to-current efficiency*) oraz elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS, z ang. *electrochemical impedance spectroscopy*).

Pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych dokonuje się w ściśle określonych warunkach, tak zwanych standardowych warunkach testowych (STC, z ang. *standard test conditions*). Warunki jakie muszą być spełnione podczas tych pomiarów to natężenie promieniowania światła wynoszące  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  o rozkładzie widmowym energii AM1,5 w temperaturze  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Wyznaczenie krzywych prądowo-napięciowych pozwala na określenie podstawowych parametrów fotowoltaicznych ogniw słonecznych takich jak:

- napięcie obwodu otwartego ( $V_{oc}$ , z ang. *open circuit voltage*),
- natężenie prądu zwarcia ( $I_{sc}$ , z ang. *short-circuit current*),
- współczynnik wypełnienia (FF, z ang. *fill factor*),
- punkt maksymalnej mocy ( $P_{max}$ , z ang. *maximum power point*),
- sprawność ogniwa fotowoltaicznego (PCE, z ang. *power conversion efficiency*)

Przykładową charakterystykę prądowo-napięciową wraz z najważniejszymi parametrami przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Przykładowa charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa PV wraz z parametrami fotowoltaicznymi: natężenie prądu zwarcia ( $I_{sc}$ ), natężenie prądu w punkcie maksymalnej mocy ( $I_{max}$ ), napięcie obwodu otwartego ( $V_{oc}$ ), napięcie w punkcie maksymalnej mocy ( $V_{max}$ ) i maksymalny punkt mocy ( $P_{max}$ )

Napięcie obwodu otwartego jest to maksymalne napięcie dostępne z ogniwa słonecznego gdy jego obwód jest otwarty, czyli przez układ nie płynie żaden prąd ( $I = 0$ ). Wartość  $V_{oc}$  zależy od różnicy energii poziomu Fermiego oraz potencjału redoks elektrolitu.

Z uwagi na obecny proces rekombinacji ładunków z elektrolitem wartość  $V_{oc}$  wyznaczona eksperymentalnie jest niższa niż obliczona teoretycznie. Możliwe jest uzyskanie wartości teoretycznej, ale wymagałoby to całkowitego zminimalizowania procesów rekombinacji, któremu ulegają nośniki ładunków. Jednakże jest to bardzo trudne z uwagi na termodynamiczne uwarunkowania równowagi tego procesu. Energia poziomu Fermiego zależy od zastosowanego podłoża oraz zakotwiczonego do niego barwnika, nie jest ona wartością stałą dla każdego układu. [33,40–42]

Prąd zwarcia ( $I_{sc}$ ) to prąd przepływający przez ogniwo, przy zerowym napięciu ( $V = 0$ ), generowany w wyniku oświetlenia ogniwa słonecznego. Natężenie generowanego prądu zwarcia zależy od wielu czynników, wśród których są: zakres absorpcji barwnika w ogniwie, ilość wygenerowanych ekscytonów, wydajność wstrzykiwania elektronów do pasma przewodnictwa półprzewodnika np.  $TiO_2$ , jakość powierzchni fotoanody i interakcje między barwnikiem a podłożem, obecność konkurencyjnych procesów rekombinacji, właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne oraz struktura chemiczna zastosowanego barwnika, czy efektywność redukcji utlenionych molekuł barwnika przez elektrolit [43]. Dla ogniwa idealnego, ta wartość prądu stanowi całkowity prąd wytworzony przez urządzenie przy oświetleniu. Bardzo często do opisu ogniw fotowoltaicznych nie podaje się natężenia prądu zwarcia (wyrażonego w mA) natomiast wylicza się gęstość prądu zwarcia, czyli natężenie prądu przypadające na powierzchnię ogniwa ( $mA\ cm^{-2}$ ). [33]

Współczynnik wypełnienia to jeden z najistotniejszych parametrów opisujących ogniwa słoneczne. Parametr ten jest definiowany jako stosunek maksymalnej generowanej mocy ogniwa ( $P_{max}$ ) wynikającej z maksymalnych wartości napięcia obwodu otwartego ( $V_{max}$ ) oraz natężenia prądu zwarcia ( $I_{max}$ ) do teoretycznej maksymalnej mocy ( $P_T$ ) wynikającej z wartości  $V_{oc}$  i  $I_{sc}$  (równanie 1).

$$FF = \frac{P_{max}}{P_T} = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1)$$

Można stwierdzić, że współczynnik wypełnienia określa jakość całego ogniwa słonecznego. W idealnym przypadku wartość FF powinna wynosić 1, jednakże zazwyczaj mieści się w zakresie od 0,6 do 0,8 ze względu na straty związane z rekombinacją ładunków, transportem ładunków, mikrozwarciem w strukturze urządzenia. [44] Opory występujące w urządzeniu, czyli opory obecne między przejściami przez poszczególne elementy ogniwa, opór transportu elektronów przez półprzewodnik  $TiO_2$ , opór transportu jonów w elektrolicie oraz opory

związane z wymianą ładunków na przeciwelektrodzie w znaczący sposób wpływają na obniżenie wartości FF [45].

Sprawność ogniwa PV (PCE), często określana jako wydajność konwersji energii słonecznej na energię elektryczną to istotny parametr z punktu widzenia porównywania ogniw fotowoltaicznych i wyrażony jest jako stosunek mocy elektrycznej wytworzonej przez ogniwo PV ( $P_{max}$ ) do mocy światła padającego na urządzenie ( $P_{in}$ ) (równanie 2). [46]

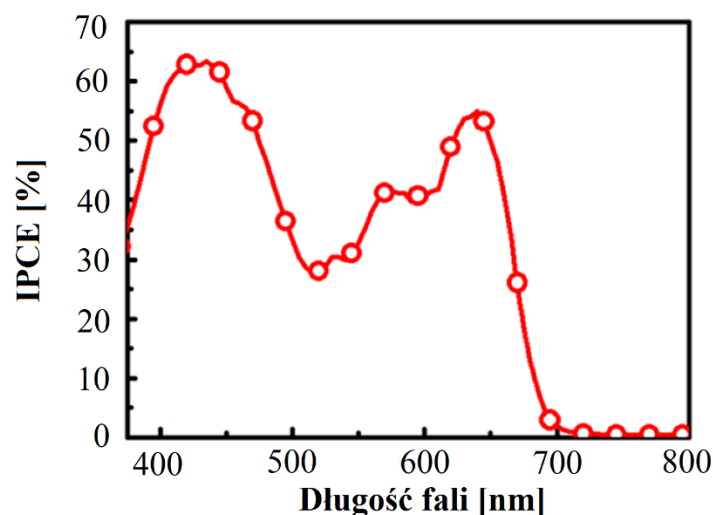
$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (2)$$

Kolejną techniką pozwalającą na scharakteryzowanie ogniw fotowoltaicznych jest określenie wydajności generowanych elektronów w zależności od długości fali promieniowania padającego na ogniwo (IPCE). Często również parametr ten określany jest mianem zewnętrznej wydajności kwantowej (EQE, z ang. *external quantum efficiency*). IPCE można wyrazić wzorem, który przedstawia równanie 3.

$$IPCE = \frac{1240 J_{sc}}{\lambda I_{in}(\lambda)} \quad (3)$$

gdzie  $\lambda$  – długość padającego światła monochromatycznego,  $I_{in}$  – intensywność padającego światła monochromatycznego o długości fali  $\lambda$ . [47]

Wartości IPCE najczęściej przedstawia się w postaci wykresu zależności IPCE od długości fali, co tworzy widmo, często dobrze pokrywające się z widmem absorpcji użytego barwnika. Widmo to jest bardzo pomocne przy badaniu, opisywaniu i weryfikacji nowych barwników do zastosowania w DSSCs. [43] W idealnych warunkach wydajność kwantowa konwersji wynosiłaby 100%, to znaczy, że wszystkie padające na próbkę fotony zostały przetworzone na nośniki ładunków. Pomiar IPCE polega na oświetlaniu badanego urządzenia światłem monochromatycznym w warunkach obwodu otwartego. Iloraz generowanego prądu elektrycznego przez ogniwo słoneczne do mocy promieniowania padającego daje odpowiedź urządzenia, która następnie jest przeliczana na IPCE według wzoru z równania 3. [48] Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe widmo IPCE ogniwa barwnikowego.



Rysunek 3. Przykładowe widmo IPCE ogniwa barwnikowego

Ostatnią z wymienianych technik jest elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS). Jest to metoda zmiennoprądowa, pozwalająca badać kinetykę procesów elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych na elektrodzie. Bardzo dobrze sprawdza się w przypadku ogniwa barwnikowych przy badaniu procesów zachodzących na granicy poszczególnych warstw urządzenia, takich jak reakcje elektrokatalityczne, reakcje redoks, opór elektrolitu. Jedną z zalet tej techniki jest możliwość rozdzielenia reakcji elektrodowej od wpływu elektrolitu i procesów dyfuzyjnych. Wyniki otrzymane w pomiarze impedancji najczęściej prezentuje się w postaci wykresów Bode'go lub Nyquista. Wykres Bode'go to dwie krzywe w układzie: pierwsza krzywa  $\log(f) - \log(Z)$  ( $f$  – częstotliwość,  $Z$  – impedancja) i druga krzywa  $\log(f) - \log(\varphi)$  ( $\varphi$  – kąt przesunięcia fazowego). Natomiast wykres Nyquista to krzywa w układzie  $\text{Re}(Z) - \text{Im}(Z)$  (rzeczywista i urojona część impedancji). W przypadku wykresu Nyquista łatwa jest interpretacja natury zachodzących procesów, a na podstawie wykresu Bode'go można ustalić ilość elementów (proporcjonalny, całkujący, różniczkujący itd.) i zakres częstotliwości, przy których one zachodzą [49].

#### 2.4. Ogniwa barwnikowe (DSSCs)

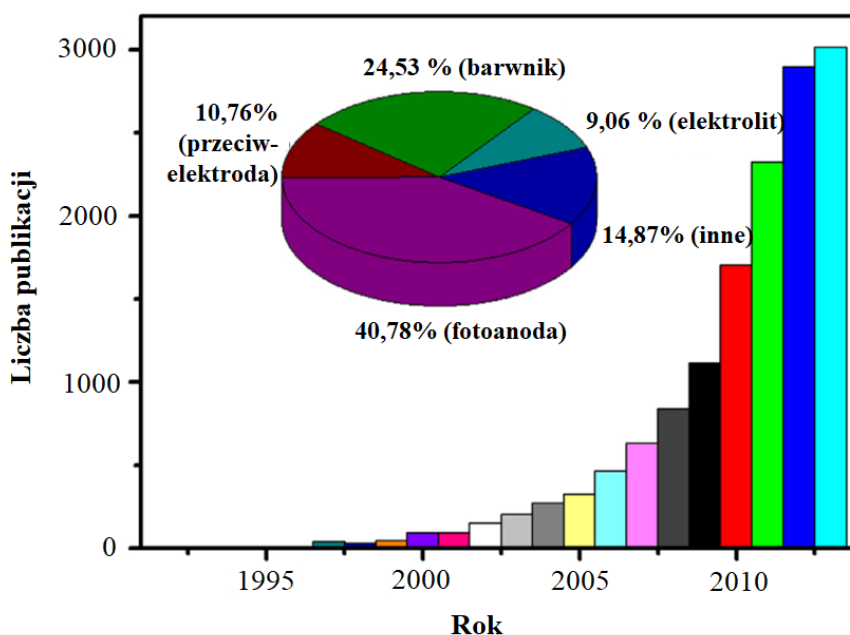
Jak już zostało wspomniane wyróżnia się trzy generacje ogniwa fotowoltaicznych, z czego wciąż ogniwa słoneczne I generacji są najbardziej rozpowszechnione, natomiast to ogniwa III generacji są najintensywniej badane. Wśród nich barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne DSSCs, określane także jako ogniwa fotoelektrochemiczne. Pod koniec lat 60-tych odkryto, że barwniki organiczne wystawione na działanie promieniowania z zakresu ultrafioletu i światła widzialnego, osadzone na elektrodach tlenkowych w ogniwach elektrochemicznych mogą



generować energię elektryczną. [50] W celu zrozumienia i symulacji podstawowych procesów fotosyntezy zjawisko to badano na Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley z użyciem chlorofilu wyekstrahowanego ze szpinaku. [51] Na podstawie tych eksperymentów w 1972 roku zademonstrowano i omówiono wytwarzanie energii elektrycznej na zasadzie ogniwa barwnikowego (DSSC). Niestabilność i niska wydajność DSSCs zostały uznane za jego główne ograniczenia i problemy, nad którymi w pierwszej kolejności należałoby się pochylić. Wydajne ogniwa barwnikowe pierwszy raz zostały skonstruowane w 1991 roku przez Grätzela i O'Regana [52]. Z tego też powodu ogniwa te często nazywane są ogniwami Grätzela, a Michaela Grätzela i Briana O'Regana uważa się za pionierów w tej dziedzinie. Ogniwa DSSCs zyskały popularność po 2000 roku, kiedy ich sprawność przekroczyła 10% [53]. Od tego czasu wiele grup badawczych prowadzi badania nad ogniwami barwnikowymi zarówno pod kątem opracowania nowych materiałów w tym barwników, elektrolitu oraz przeciwelektrody, ale także modyfikacji struktury całego urządzenia. Dodatkowo badania prowadzone są w kierunku dalszego obniżania kosztów ich produkcji.

Ogniwa DSSC wykazują szereg zalet, które również mają wpływ na tak duże zainteresowanie nimi wśród badaczy. Do najczęściej omawianych w literaturze można zaliczyć niski koszt wytworzenia, proste metody przygotowania, dobry stosunek wydajności konwersji promieniowania do kosztów wytworzenia urządzenia, zdolność pracy w różnych warunkach oświetlenia takich jak szeroki kąt padania światła i niskie natężenie promieniowania, stosunkowo wysoką żywotność, możliwość przygotowania na podłożach elastycznych, dobrą wytrzymałość mechaniczną, krótki okres zwrotu energii zużytej na wytworzenie ogniwa, a także niższą niż w przypadku ogniw krzemowych, emisję CO<sub>2</sub>. Dodatkowo ogniwom barwnikowym można nadawać odpowiednią barwę i transparentność, co poszerza ich zastosowanie nie tylko jako panele montowane na dachach czy instalacjach naziemnych, jak w przypadku ogniw krzemowych, ale też na przykład w oknach, czy świetlikach. [54–56] Jednakże żaden materiał, czy urządzenie nie charakteryzuje się tylko samymi zaletami. Jednym z głównych ograniczeń DSSCs najczęściej omawianym w literaturze jest zastosowanie ciekłego elektrolitu. Ogranicza on w zdecydowanym stopniu zakres temperatur, w których ogniwo pracuje z odpowiednią wydajnością. W przypadku zbyt niskich temperatur następuje przejście elektrolitu w ciało stałe, zmniejszenie objętości, a przez to powierzchni kontaktu oraz znaczne ograniczenie ruchliwości ładunków, co przekłada się na spadek sprawności urządzenia. Natomiast gdy temperatura jest zbyt wysoka może dojść do zwiększenia objętości rozpuszczalnika i odparowania elektrolitu, co również skutkuje znaczącym spadkiem wydajności ogniwa PV. [57] Prace nad ogniwami typu DSSC dotyczą modyfikacji każdego

z elementów składowych urządzenia z elektrolitem włącznie. Kierunki badań dotyczących poszczególnych elementów ogniw barwnikowych oraz liczby publikacji dotyczących tej tematyki przedstawiono na rysunku 4.



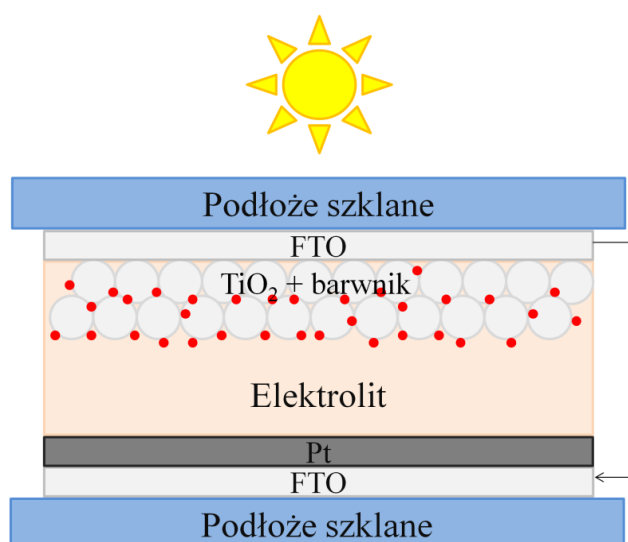
Rysunek 4. Diagram przedstawiający kierunki rozwoju ogniw barwnikowych

Ogniwa barwnikowe znajdują zastosowanie w głównej mierze, jako fasady i elewacje budynków, szyby w oknach lub świetliki. Wykorzystanie ogniw DSSC można zobaczyć na budynku Instytutu Fraunhofera ds. Systemów Energii Słonecznej we Fryburgu (Niemcy), czy też na fasadzie budynku Swiss Tech Convention Center w Lozannie (Szwajcaria). Dodatkowo znajdują zastosowanie w ubraniach, plecakach, torbach, namiotach, samolotach, czy samochodach [58].

#### 2.4.1. Budowa i zasada działania

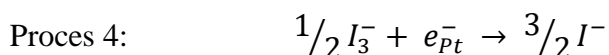
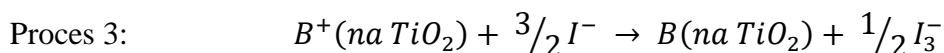
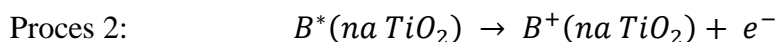
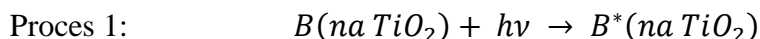
Ogniwo barwnikowe, jak to już zostało wspomniane, charakteryzuje się budową warstwową, często nazywaną też kanapkową. Konfiguracja i zasada działania ogniwa DSSC odbiega od tradycyjnego ogniwa słonecznego opartego na krzemie, czyli diody półprzewodnikowej. Jest to układ fotoelektrochemiczny z elektrolitem, który zawiera parę redoks (redoksywny mediator). Pierwszą warstwą jest podłoże, które może być zarówno szklane jak i polimerowe (szczególnie chcąc uzyskać ogniwa elastyczne) o wysokiej transparentności. Kolejną warstwą jest tlenek cyny domieszkowany fluorem (FTO z ang. *fluorine doped tin oxide*) o grubości około 500 nm nanoszony na transparentne podłoże. Następnie nanoszona jest warstwa porowatego półprzewodzącego tlenku, najczęściej jest to tlenek tytanu(IV) lub tlenek cynku(II). Grubości

warstwy półprzewodnika wynoszą zazwyczaj od kilku do kilkunastu mikrometrów. Do powierzchni tlenkowego półprzewodnika kotwiczą się molekuly barwnika. To właśnie one są odpowiedzialne za absorpcję fotonów i generowanie elektronów, które następnie przechodzą przez podłoże tlenkowe do układu. Aby możliwy był przepływ ładunków ogniwo musi zawierać kolejną warstwę, czyli elektrolit zawierający najczęściej parę redoks  $I^-/I_3^-$ . Jest to warstwa odpowiedzialna za transport ładunków i redukcję molekuł barwnika, stanowi wypełnienie przestrzeni między fotoanodą a przeciwelektrodą – warstwą zamykającą całe urządzenie. Katoda najczęściej wykonana jest z platyny, która wykazuje bardzo dobre właściwości katalityczne. Prowadzi się jednak badania w kierunku zastąpienia jej materiałami polimerowymi lub kompozytami o właściwościach przewodzących. Stąd można podsumować budowę ogniwa barwnikowego jako szkło (podłoże) pokryte warstwą FTO, na którą nanosi się półprzewodzący tlenek (na przykład  $TiO_2$ ) i całość zamyka się katodą, a między elektrody wstrzykuje się elektrolit. Powyżej opisano najczęściej stosowaną strukturę ogniwa DSSC z ciekłym elektrolitem. Można wyróżnić jeszcze ogniwa słoneczne z elektrolitem żelowym oraz stałym. O ile w przypadku zastosowania elektrolitu żelowego struktura urządzenia nie ulega znaczącym zmianom, gdyż zmienia się tylko elektrolit z ciekłego na żelowy, o tyle w przypadku stałego elektrolitu zmienia się też metodyka przygotowania. W przypadku zastosowania stałego elektrolitu jest on naniesiony na warstwę  $TiO_2$  z barwnikiem, a następnie osadzona zostaje katoda (złota zamiast platynowej). [55,59–61] Budowę ogniwa DSSC zawierającego ciekły elektrolit przedstawiono na rysunku 5.

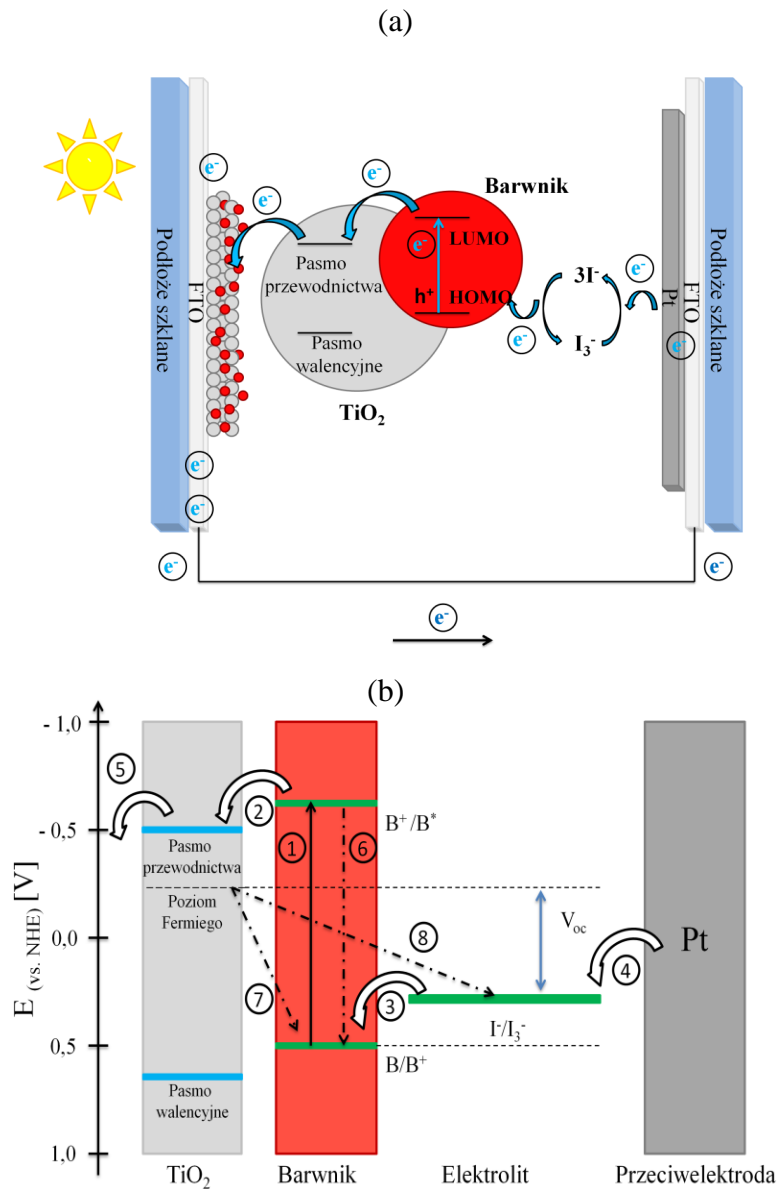


Rysunek 5. Budowa ogniwa barwnikowego

Zasadę działania ogniwa barwnikowego zawierającego ciekły elektrolit z jonami jodu można przedstawić za pomocą następujących równań. [61–63]



Ogniwo DSSC jest układem fotoelektrochemicznym, stąd pierwszym etapem pracy urządzenia jest absorpcja promieniowania z zakresu ultrafioletu i światła widzialnego, przez molekuly barwnika znajdujące się w stanie podstawowym ( $B$ ) powodując ich przejście w stan wzbudzony ( $B^*$ ), czyli następuje przeniesienie elektronu z orbitalu HOMO na orbital LUMO (proces 1). Wygenerowany w ten sposób elektron przechodzi z orbitalu LUMO barwnika do pasma przewodnictwa warstwy porowatego półprzewodnika tlenkowego w wyniku czego molekuly barwnika ulegają utlenieniu (proces 2). Około 40% generowanych elektronów jest wstrzykiwanych ze stany trypletowego, a pozostałe ze stanu singletowego. Następnie elektron jest transportowany przez półprzewodzącą warstwę porowatego tlenku do FTO, a następnie obwodu zewnętrznego. Utleniona postać elektrolitu ( $I^-$ ) redukuje się do postaci  $I_3^-$  przekazując elektron na orbital HOMO molekuly barwnika, regenerując go (proces 3). Elektron z obwodu zewnętrznego trafia na przeciwelektrodę gdzie na granicy faz elektroda – elektrolit następuje przejście elektronu na parę redoks elektrolitu, czyli następuje jego utlenienie i redukcja przeciwelektrody (proces 4). Następnie elektron dyfunduje w paśmie przewodnictwa  $TiO_2$  do podłoża pokrytego FTO, a dalej do obwodu zewnętrznego aż powraca do przeciwelektrody. Procesowi temu towarzyszą również przejścia niepożądane, które powodują spadek wydajności konwersji energii ogniwa fotowoltaicznego. Na rysunku 6b oznaczono je numerami 6 – 8 oraz przerywanymi liniami. Procesem oznaczonym numerem 6 jest konwersja wewnętrzna, co wiąże się z brakiem generacji elektronu z molekuly barwnika. Jako proces 7 oznaczono rekombinację między pasmem przewodnictwa półprzewodzącego podłoża  $TiO_2$  a utlenioną molekulą barwnika, natomiast proces 8 symbolizuje rekombinację między elektrolitem a utlenioną molekulą barwnika. [64–66] Budowę oraz schematyczną zasadę działania wraz z poziomami energetycznymi w ogniwie DSSC przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6. Schemat ogniwa DSSC wraz z zachodzącymi procesami (a) i diagramem energetycznym (b).

#### 2.4.2. Podłoża i tlenkowe warstwy półprzewodzące

Jako transparentne podłoże wykorzystuje się szkło, które jest materiałem trwałym, aczkolwiek kruchym i uniemożliwiającym otrzymanie elastycznego urządzenia. Z tego powodu prowadzone są próby zastosowania w zamian szkła, materiałów polimerowych takich jak poli(tereftalan etylenu) (PET), czy poli(naftalan etylenu) (PEN) [67–69]. Na podłożu szklanym, bądź polimerowym osadzona jest cienka warstwa transparentnego półprzewodzącego tlenku. W przypadku podłoża szklanego jest to tlenek cyny domieszkowany fluorem (FTO), który charakteryzuje się stabilnością termiczną w podwyższonej temperaturze. Przy zastosowaniu polimerów wykorzystuje się tlenek indowo-cynowy (ITO). ITO charakteryzuje się wysoką

transparentnością, niskim oporem, elastycznością, możliwością nadawania dowolnych kształtów, jednak jest mniej odporny na działanie podwyższonej temperatury. Z uwagi na niższą stabilność termiczną materiałów polimerowych niezbędne jest przygotowanie warstwy tlenkowej w zakresie temperatur 120 – 150 °C. [69,70] Fakt ten w znaczący sposób wpływa na parametry fotowoltaiczne urządzenia, ponieważ jak pokazano w literaturze, wraz ze zmianą temperatury wygrzewania warstwy tlenkowej zmienia się finalna wydajność ogniwa. [71,72] Dodatkowo konieczność zastosowania niższej temperatury podczas wygrzewania podłoża tlenkowego powoduje, iż w warstwie tej pozostają resztki organiczne, co osłabia transport elektronów. Ponadto mogą pojawiać się pęknięcia, co nie tylko obniża wydajność konwersji energii, ale ogranicza żywotność urządzenia. [73] Wytworzenie stabilnych i wydajnych elastycznych ogniw fotowoltaicznych pozwoliłoby na ich szerokie zastosowanie w miejscu, gdzie z uwagi na między innymi większą masę oraz występujące przeciążenia urządzenia na podłożu szklanym, nie mogą być użyte. Obecnie elastyczne ogniwa barwnikowe otrzymane przy użyciu komercyjnego barwnika - soli tetrabutylamonowej cis-diizotiocyanianu bis(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarbonylo)rutenu(II) oznaczanego w literaturze jako N719, czyli osiągają sprawności w zakresie 0,38 – 7,60%. [67,74,75] Różnice w wydajnościach przytoczonych ogniw słonecznych wynikają z zastosowanego podłoża elastycznego (głównie stosuje się PEN), półprzewodzącego tlenku, metody przygotowania zastosowanego elektrolitu oraz przeciwelektrody. Ogniwo o wysokiej sprawności konwersji wynoszącej 7,60% zostało przygotowane na podłożu PEN/ITO, na które naniesiono warstwę tlenku tytanu(IV), użyty elektrolit zawierał jodkową parę redoks, a zamykała je przeciwelektroda platynowa również osadzona na podłożu PEN/ITO. Urządzenie to charakteryzowało się wysokimi wartościami napięcia  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF, które wynosiły odpowiednio 732 mV, 14,98 mA/cm<sup>2</sup> i 0,69. [75]

Podstawą dobrze działającego ogniwa DSSC jest mezoporowata półprzewodząca warstwa tlenkowa o szerokiej przerwie energetycznej. Pełni rolę podłoża, do którego przyłączają się molekuly barwnika oraz materiału odpowiedzialnego za transport elektronów uwolnionych z cząsteczek absorbujących światło. Najczęściej stosowanym materiałem jest TiO<sub>2</sub>, natomiast również badania prowadzone są nad innymi związkami: ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GaAs, CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, czy SnO<sub>2</sub>. [53,76–83] Stosowane warstwy mezoporowate charakteryzują się zazwyczaj grubością około od 5 do 20 μm. Tlenek tytanu(IV) jest wykorzystywany na szeroką skalę z uwagi na jego zalety takie jak: stabilność chemiczna, powszechność występowania, niska toksyczność, biogodność, duża powierzchnia właściwa, wysoka porowatość pozwalająca na kotwiczenie się większej liczby molekuł barwnika oraz bardzo dobra penetracja przez elektrolit.

Ponadto  $\text{TiO}_2$  charakteryzuje się wysoką wydajnością w transporcie elektronów. Potencjał pasma walencyjnego  $\text{TiO}_2$  wynosi  $-7,25$  eV, a pasma przewodnictwa  $-4,05$  eV. [84–88] Najczęściej warstwa  $\text{TiO}_2$  przygotowywana jest metodą sitodruku lub tak zwaną metodą „doctor blade”. Metody te są podobne jednakże, jak wskazują opisane w literaturze badania fotoanody wykonane przy użyciu sitodruku są lepszej jakości, charakteryzują się mniejszymi spękaniami, a także powtarzalnymi grubościami. Ponadto ogniwa oparte na barwniku N719, w których warstwy  $\text{TiO}_2$  zostały osadzone metodą sitodruku wykazywały wyższe wartości  $J_{sc}$  oraz sprawności. [89] W literaturze wiele uwagi poświęcono na badanie wpływu modyfikacji warstwy  $\text{TiO}_2$  na parametry fotowoltaiczne ogniwa. Skupiono się między innymi na grubości, odmianie krystalicznej, metodzie przygotowania, rozmiarach porów, kształcie nanocząstek, a także badania rozszerzano o tworzenie mieszanin np. z  $\text{ZnO}$ . Jak wiadomo tlenek tytanu występuje w trzech odmianach krystalicznych: rutil, anataz i brukit. W przypadku ogniw barwnikowych rozważano wpływ dwóch odmian, a mianowicie anatazu i rutilu. W tym celu przygotowywano serię próbek wygrzewając je w różnych temperaturach w zakresie od  $300$  do  $700$  °C. W przytoczonych pracach [71,72,90–92] badacze dochodzili do identycznych wniosków, stwierdzono, że optymalnymi warunkami wygrzewania  $\text{TiO}_2$  są temperatury w przedziale  $450 - 500$  °C, co bezpośrednio wiązało się z otrzymaniem porowatej warstwy z ponad 90% udziałem anatazu i tylko do kilku procent rutilu. Wykazano, że ogniwa fotowoltaiczne zawierające w znacznej przewadze odmianę krystaliczną anatazu charakteryzują się zdecydowanie wyższymi parametrami PV, co przedstawiono na przykładach w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry fotowoltaiczne ogniw zawierających barwnik N719 przygotowane w różnych temperaturach wygrzewania TiO<sub>2</sub>

<b>Temperatura wygrzewania</b>	<b>V<sub>oc</sub> [mV]</b>	<b>J<sub>sc</sub> [mA cm<sup>-2</sup>]</b>	<b>FF</b>	<b>PCE [%]</b>	<b>Ref.</b>
500	730	9,63	0,65	4,43	[71]
550	680	6,96	0,63	3,10	
600	590	5,30	0,63	1,97	
650	650	3,96	0,50	1,30	
700	700	3,00	0,67	1,41	
350	488	2,87	0,61	2,04	[72]
450	559	9,78	0,62	8,00	
500	565	12,22	0,62	10,12	
600	605	9,84	0,62	8,81	
300	600	6,13	0,28	1,02	[91]
350	600	4,27	0,38	0,97	
400	580	6,13	0,28	1,01	
450	610	6,12	0,52	1,95	
500	720	7,91	0,45	2,51	
550	640	5,54	0,27	0,77	

Biorąc pod uwagę wybrane wartości PCE ogniw zawarte w tabeli 1 stwierdzono, że najkorzystniejsza temperatura do przygotowania warstw TiO<sub>2</sub>, zapewniająca najwyższe sprawności, wynosiła 500 °C na co wskazują wyniki badań ogniw zawierających komercyjny barwnik N719. Ponadto zauważono, że może mieć to związek z właściwościami anatazu, którymi są większa niż w przypadku rutyłu liczba powierzchniowych grup hydroksylowych, porowatość oraz powierzchnia właściwa [93]. Właściwości te są bardzo istotne z punktu widzenia kotwiczenia się molekuł barwnika do podłoża. Kotwiczenie to odbywa się przez wytworzenie wiązania lub inne oddziaływania między grupą kotwiczącą barwnika a powierzchniową grupą hydroksylową podłoża tlenkowego. Dlatego właśnie tak duże znaczenie ma liczba powierzchniowych grup –OH. Ponadto duży stopień porowatości zapewnia rozwinięcie powierzchni, co ponownie wpływa korzystnie na ilość miejsc aktywnych, do których może podłączyć się barwnik. [94–97]

Kolejnym istotnym parametrem, szeroko dyskutowanym w literaturze, jest grubość warstwy tlenkowej. Wiele prac poświęcono tej tematyce [98–103]. Warto zwrócić uwagę, że optymalizacja grubości warstwy TiO<sub>2</sub> nie jest prostym zadaniem, ponieważ zbyt cienka warstwa nie pozwoli na kotwiczenie odpowiedniej liczby molekuł barwnika, co zdecydowanie wpłynie na obniżenie wartości natężenia generowanego prądu, a w konsekwencji na niskie wartości sprawności urządzenia. Jednak zastosowanie zbyt grubej warstwy będzie wiązało się z możliwością powstawania pęknięć, czyli uszkodzeniem warstwy. Ponadto zwiększy się



udział procesów rekombinacji ładunków z uwagi na dłuższą drogę elektronu do podłoża, a sama warstwa TiO<sub>2</sub> może stanowić przeszkodę dla padającego światła i obniżyć liczbę fotonów docierających do barwnika [98]. Jak wynika z tabeli 2 badania dotyczące ustalenia grubości nie dają jednoznacznych rezultatów, mimo, że wszystkie przeprowadzone były na tym samym barwniku (N719).

Tabela 2. Wpływ grubości warstwy mezoporowatej TiO<sub>2</sub> na parametry fotowoltaiczne ogniwa zawierającego barwnik N719

<b>Grubość TiO<sub>2</sub> [μm]</b>	<b>V<sub>oc</sub> [mV]</b>	<b>J<sub>sc</sub> [mA cm<sup>-2</sup>]</b>	<b>FF</b>	<b>PCE [%]</b>	<b>Ref.</b>
3,5	733	7,36	0,47	2,51	[98]
6,0	756	11,14	0,54	4,49	
8,0	746	12,42	0,56	5,02	
10,0	793	12,75	0,59	5,93	
12,0	763	11,81	0,59	5,15	
14,0	742	8,28	0,57	3,24	
8,7	628	9,40	0,64	3,89	[99]
10,2	652	10,10	0,63	3,99	
11,6	669	12,50	0,66	5,52	
13,1	661	8,80	0,64	3,74	
14,5	619	2,90	0,69	2,20	
3,0	750	5,71	0,74	3,14	[100]
6,0	750	7,95	0,74	4,37	
8,0	750	9,24	0,73	5,05	
12,0	750	11,18	0,72	6,08	
15,0	740	12,38	0,72	6,61	
20,0	730	14,42	0,75	7,85	
26,0	720	9,98	0,74	5,32	
10,3	646	9,78	0,78	5,10	[101]
13,1	641	12,90	0,71	5,90	
15,2	660	14,70	0,77	7,50	
21,3	631	12,10	0,76	5,70	
3,2	731	5,00	0,63	2,40	[102]
8,2	714	6,70	0,63	3,00	
13,5	734	9,90	0,59	4,30	
18,9	688	7,50	0,54	2,80	
4,0	650	1,30	0,57	0,48	[103]
6,0	660	1,78	0,56	0,66	
9,0	650	2,64	0,58	0,99	
11,0	640	3,20	0,57	1,17	
14,0	670	3,80	0,55	1,40	
16,0	640	3,50	0,56	1,25	

Jak przedstawiono w tabeli 2 określenie jednej wartości grubości warstwy  $\text{TiO}_2$ , która zapewnia otrzymanie najwyższej sprawności nie jest możliwe. Wyniki poszczególnych cytowanych prac praktycznie się wykluczają. Zakres optymalnej grubości na podstawie cytowanych prac byłby następujący od 10 do 20  $\mu\text{m}$ . Warto zauważyć, że wraz ze zmianą grubości warstwy  $\text{TiO}_2$  zmianie ulegały w głównej mierze wartości  $J_{sc}$  i FF. Najgrubsze warstwy charakteryzowały się spadkiem wartości  $J_{sc}$  co mogło być spowodowane pochłanianiem, odbijaniem lub rozpraszaniem przez  $\text{TiO}_2$  światła padającego na próbkę mimo, że do najgrubszej warstwy kotwiczy się najwięcej molekuł barwnika [98,104]. Dodatkowo zwiększając grubość warstwy mezoporowatej wydłuża się droga jaką musi przebyć elektron co może wiązać się z większym stopniem niekorzystnej rekombinacji i wpływa na obniżenie w szczególności napięcia obwodu otwartego oraz gęstości prądu zwarcia, a w konsekwencji sprawności całego urządzenia [105,106]. Stąd bardzo istotne jest, aby rozpoczynając badania związane z ogniwami DSSC przeprowadzić proces doboru odpowiedniej grubości podłoża w konkretnych warunkach eksperymentalnych, dlatego takie badania podjęto na pierwszym etapie niniejszej pracy doktorskiej.

Wśród modyfikacji warstwy półprzewodnika wiele uwagi poświęca się dodatkom różnych nanostruktur, których rolą jest zwiększenie powierzchni kotwiczenia barwnika oraz poprawa wydajności procesu transportu ładunków wraz z obniżeniem udziału konkurencyjnych procesów rekombinacji. Stosuje się wiele nanostruktur różnego kształtu, wykonanych z takich materiałów jak  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ , czy węgiel. [56,107] Z uwagi na mnogość zarówno kształtów, metod przygotowania oraz materiałów, skupiono się na określeniu wpływu nanostruktur  $\text{TiO}_2$  w warstwie mezoporowatej na urządzenia zawierające barwnik N719, co było też przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej. W tabeli 3 zestawiono parametry fotowoltaiczne urządzeń zawierających przykładowe nanostruktury  $\text{TiO}_2$  w warstwie mezoporowatej tlenku tytanu(IV) z zaadsorbowanym barwnikiem N719.

Tabela 3. Parametry fotowoltaiczne ogniw DSSC zawierające różne nanostruktury TiO<sub>2</sub> w warstwie mezoporowatej

Nanostruktury TiO <sub>2</sub>	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF	PCE [%]	Liczba moli barwnika [mol cm <sup>-2</sup> ]	Ref.
P25	704	10,39	0,64	4,68	–	[108]
TNP	746	10,95	0,66	5,39	–	
TNF	728	12,90	0,68	6,39	–	
TNT	748	13,75	0,70	7,20	–	
P25	730	7,40	0,74	4,00	4,30 · 10 <sup>-8</sup>	[109]
GSS	728	9,90	0,73	5,30	1,08 · 10 <sup>-7</sup>	
GSR	733	8,30	0,77	4,70	9,30 · 10 <sup>-8</sup>	
GSW	735	7,60	0,75	4,20	8,20 · 10 <sup>-8</sup>	
P25	802	14,26	0,73	8,34	1,50 · 10 <sup>-7</sup>	[110]
TiO <sub>2</sub> -3	846	5,66	0,72	3,43	7,00 · 10 <sup>-8</sup>	
TiO <sub>2</sub> -6	832	12,28	0,73	7,45	1,26 · 10 <sup>-7</sup>	
TiO <sub>2</sub> -9	824	15,08	0,75	9,30	1,61 · 10 <sup>-7</sup>	
TiO <sub>2</sub> -12	818	16,73	0,72	9,89	1,76 · 10 <sup>-7</sup>	
TiO <sub>2</sub> -15	798	14,31	0,73	8,36	2,27 · 10 <sup>-7</sup>	
P25	730	11,27	0,62	5,10	1,22 · 10 <sup>-7</sup>	[111]
T1	722	8,19	0,66	3,90	3,02 · 10 <sup>-8</sup>	
T2	731	9,51	0,67	4,66	4,18 · 10 <sup>-8</sup>	
T3	731	10,60	0,69	5,35	7,65 · 10 <sup>-8</sup>	
T4	728	11,72	0,69	5,89	9,86 · 10 <sup>-8</sup>	
NP	771	14,71	0,65	7,37	1,04 · 10 <sup>-7</sup>	[112]
NF	784	16,00	0,65	8,15	9,03 · 10 <sup>-8</sup>	
HTS	803	17,94	0,65	9,35	1,42 · 10 <sup>-7</sup>	
ETS	812	15,04	0,65	7,93	1,30 · 10 <sup>-7</sup>	

W większości cytowanych prac otrzymane warstwy półprzewodzące zawierające nanocząstki TiO<sub>2</sub> odnoszono do komercyjnej pasty TiO<sub>2</sub> zawierającej nanocząstki kuliste o średnicy około 25 nm (P25). W pracy [108] zastosowano trzy typy nanocząstek oznaczone odpowiednio TNP (kuliste), TNF (nanopłatki) oraz TNT (nanorurki). Otrzymane wartości parametrów fotowoltaicznych porównano z komercyjnymi nanocząstkami P25. Stwierdzono, że najwyższe parametry fotowoltaiczne uzyskano dla urządzenia zawierającego nanorurki w fotoanodzie. Najwyższa wartość gęstości prądu zwarcia (13,75 mA cm<sup>-2</sup>) najprawdopodobniej związana była z dużą powierzchnią kotwiczenia się barwnika oraz wydajnym procesem transportu ładunków, ponadto obserwowano niskie opory o czym świadczy najwyższa wartość współczynnika wypełnienia (0,70). Zastosowanie nanorurek pozwoliło poprawić sprawność urządzenia z 4,68% (dla P25) do 7,20% (dla TNT).

Lee wraz z zespołem [109] przygotowali i opisali urządzenia DSSC zawierające nanocząstki sferyczne TiO<sub>2</sub> o średnicy 20 nm (GSS), nanopręty (GSR) o średnich wymiarach 20 x 100 nm

oraz nanodruły (GSW) o szerokości 20 nm i długości 200 nm. Określono również ilość zaadsorbowanych molekuł barwnika do podłoża. Na podstawie uzyskanych wyników zauważono, że każda z zastosowanych nanostruktur pozwoliła osiągnąć wyższe parametry fotowoltaiczne przygotowanych urządzeń względem wzorcowych P25. Największy wzrost parametrów PV odnotowano dla GSS, co pozwoliło uzyskać sprawność wynoszącą 5,30%, a najwyższa wartość  $J_{sc}$  ( $9,90 \text{ mA cm}^{-2}$ ) została poparta przez ilość molekuł zaadsorbowanych do podłoża wynoszących  $1,08 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$  (o rząd wielkości więcej od pozostałych nanostruktur). Najniższe parametry otrzymano dla nanocząstek P25 (4,00%).

Publikacja autorstwa Chena wraz z zespołem [110] dotyczyła wpływu czasu prowadzenia reakcji hydrotermalnej (3, 6, 9, 12 i 15 h), co prowadziło do uzyskania skomplikowanej nanostruktury  $\text{TiO}_2$  i wzrostu powierzchni kotwiczenia barwnika do podłoża, co potwierdzono badaniami desorpcji molekuł związku. Stwierdzono, że najwięcej cząsteczek barwnika zakotwiczyło się do podłoża  $\text{TiO}_2$ -15, dla którego reakcja trwała 15 h, tym samym potwierdzając wzrost powierzchni wraz z wydłużeniem czasu trwania reakcji. Dodatkowo wraz z wydłużaniem czasu trwania reakcji następował wzrost grubości warstwy  $\text{TiO}_2$  od 12 (3 h) do 22  $\mu\text{m}$  (15 h). Jednakże warto zwrócić uwagę, że wzrost gęstości generowanego prądu rósł do warstwy oznaczonej  $\text{TiO}_2$ -12 ( $16,73 \text{ mA cm}^{-2}$ ) i tam osiągnął maksimum mimo, iż najwięcej barwnika zaadsorbowało się do podłoża  $\text{TiO}_2$ -15. Można to wytłumaczyć, podobnie jak przy grubości, ograniczeniem dostępu promieniowania do molekuł barwnika oraz oporami w układzie i procesami rekombinacji ładunków w grubszej warstwie, na co dodatkowo wskazuje spadek wartości FF z 0,75 ( $\text{TiO}_2$ -12) do 0,73 ( $\text{TiO}_2$ -15). Zastosowanie protokołu czasowego prowadzenia reakcji wynoszącego 12 h pozwoliło na wzrost sprawności z 3,43% ( $\text{TiO}_2$ -3) do 9,89%. Dodatkowo skutkowało to również poprawą wydajności ogniwa względem P25 (8,34%). Wpływ nanocząstek  $\text{TiO}_2$  głównie obserwowano na wartości parametru  $J_{sc}$ , który wzrósł z poziomu 5,66 do  $16,73 \text{ mA cm}^{-2}$ .

W pracy [111] opisano przygotowanie ogniwa DSSC zawierających anody różniące się nanostrukturą  $\text{TiO}_2$ . Rozpoczęto od nanopętów (T1), aż rozwijając powierzchnię metodą hydrotermalną, otrzymano nanostruktury przypominające nanolas (T4). Rozwinięcie powierzchni bezpośrednio przełożyło się na wyznaczone wartości  $J_{sc}$  i FF, a w konsekwencji PCE. Ogniwo słoneczne o podłożu T4 wykazywało najwyższą wartość  $J_{sc}$  wynoszącą  $11,72 \text{ mA cm}^{-2}$  co bezpośrednio korelowało z najwyższą ilością zaadsorbowanych molekuł barwnika ( $9,86 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ ). Ponadto wraz z rozwinięciem powierzchni wzrosła wartość FF z 0,66 do 0,69 co świadczyło o niższych oporach i wydajniejszym transporcie ładunków, a w konsekwencji wiązało się z uzyskaniem najwyższej sprawności (5,89%). Podłoże T4

zapewniło uzyskanie niższych oporów niż w przypadku P25 na co wskazywała wartość FF jednak największą ilość barwnika zaadsorbowało podłoże P25, a sprawność tego urządzenia wyniosła 5,10%.

Autorzy pracy [112] opisali wpływ nanocząstek kulistych (NP)  $\text{TiO}_2$  o średnicy 30 nm, nanowłókien (NF) o długości 2  $\mu\text{m}$ , sferycznych (HTS) o średnicy 3,5  $\mu\text{m}$  oraz elipsoidalnych (ETS) o wymiarach w zakresie 200 – 350 nm. Biorąc pod uwagę wyznaczone parametry fotowoltaiczne, stwierdzono, że najkorzystniejsze jest zastosowanie struktur sferycznych, co pozwalało uzyskać najwyższe wartości gęstości prądu ( $17,94 \text{ mA cm}^{-2}$ ) oraz ilości zaadsorbowanych molekuł barwnika ( $1,42 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ ). Sprawność urządzenia zawierającego struktury HTS w fotoanodzie wynosiła 9,35%. Na podstawie przytoczonych wyników uznano, że nie można wysnuć jednoznacznych wniosków dotyczących wpływu nanostruktur zawartych w warstwie mezoporowatej, co było powodem do przeprowadzenia takich badań w niniejszej pracy doktorskiej, które koncentrowały się także na określeniu wpływu wybranych nanostruktur  $\text{TiO}_2$ .

### 2.4.3. Warstwy blokujące

Kolejną warstwą, często stosowaną zarówno w przypadku ogniw z ciekłym jak i stałym elektrolitem jest warstwa blokująca, czasem zwana kompaktową. Jednym z głównych problemów występujących w ogniwach DSSC, jak to już zostało wspomniane, jest rekombinacja ładunków wpływająca na obniżenie wartości natężenia generowanego prądu, a w konsekwencji sprawności urządzenia. Zastosowanie warstwy blokującej (BL, z ang. *blocking layer*) między podłożem, a mezoporowatą warstwą półprzewodzącą powoduje powstanie bariery potencjału dla niekorzystnego procesu rekombinacji, a ponadto w niektórych przypadkach może wpływać na wzrost liczby zaadsorbowanych molekuł barwnika do podłoża. [113,114] Zazwyczaj takie warstwy blokujące zwiększają ogólną wydajność DSSC poprzez zwiększenie prądu zwarciovego i/lub potencjału obwodu otwartego [115]. Warstwy blokujące najczęściej wykonane są z materiałów tlenkowych takich jak  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  lub  $\text{ZrO}_2$ . Warstwy blokujące mogą być otrzymywane wieloma technikami, wśród nich można wyróżnić sitodruk, metodę powlekania obrotowego, zanurzenie w roztworze prekursora, metodę zol – żel, a także osadzanie warstw atomowych (ALD, z ang. *atomic layer deposition*). [116–119] W przypadku urządzeń zawierających ciekły elektrolit zastosowanie warstwy blokującej powoduje poprawę sprawności ogniwa, jednak urządzenie niezawierające tej warstwy również będzie działało. Inaczej jest w przypadku ogniw DSSC ze stałym elektrolitem,

wtedy wprowadzenie BL jest konieczne. W tabeli 4 zestawiono wybrane wyniki badań ogniw fotowoltaicznych zawierających warstwę blokującą.

Tabela 4. Parametry fotowoltaiczne ogniw DSSC z barwnikiem N719 zawierających warstwę blokującą

Warstwa blokująca	Grubość [nm]	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF	PCE [%]	Ref.
brak	–	754	12,90	0,60	5,84	[120]
SiO <sub>2</sub>	–	754	14,70	0,61	6,71	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	754	14,35	0,59	6,35	
brak	–	610	3,95	0,53	1,27	[121]
ZnO	5	610	5,86	0,49	1,75	
ZnO	7	620	6,09	0,53	2,02	
ZnO	12	640	7,13	0,56	2,57	
ZnO	15	630	6,66	0,56	2,37	
brak*	–	880	8,10	0,71	5,10	[122]
SnO <sub>2</sub> *	60	870	8,80	0,72	5,60	
SnO <sub>2</sub> *	120	830	13,30	0,69	6,10	
brak**	–	770	14,50	0,66	7,37	
SnO <sub>2</sub> **	60	790	14,51	0,67	7,92	
SnO <sub>2</sub> **	120	820	15,84	0,65	8,38	
brak	–	732	8,12	0,70	4,15	[123]
TiO <sub>2</sub>	13	732	8,72	0,71	4,51	
TiO <sub>2</sub>	25	764	9,42	0,72	5,16	
TiO <sub>2</sub>	50	750	8,92	0,70	4,71	
brak	–	710	16,36	0,63	7,37	[124]
TiO <sub>2</sub>	115	730	16,88	0,65	8,02	
TiO <sub>2</sub>	131	770	16,34	0,67	8,42	
TiO <sub>2</sub>	182	770	17,23	0,65	8,55	
TiO <sub>2</sub>	321	750	17,16	0,65	8,37	
brak	–	676	4,87	0,58	1,90	[125]
TiO <sub>2</sub>	60	719	8,16	0,58	3,39	
TiO <sub>2</sub>	78	714	5,74	0,63	2,58	
Brak	–	690	3,60	0,58	1,45	[126]
TiO <sub>2</sub>	150	650	5,14	0,49	4,63	
TiO <sub>2</sub>	300	690	5,80	0,52	2,07	
TiO <sub>2</sub>	450	670	6,10	0,43	1,75	

Grubość mezoporowatej warstwy TiO<sub>2</sub> wynosiła odpowiednio: \* 5 μm i \*\* 10 μm.

Dane literaturowe podają, że warstwę blokującą można osadzić zarówno bezpośrednio na podłożu przewodzącym, czyli na przykład FTO lub ITO, a także nanieść ją na warstwę mezoporowatą. Czasem warstwę kompaktową nanosi się zarówno bezpośrednio na przewodzące podłoże, a następnie na warstwę mezoporowatą [127].

W tabeli 4 podano przykład pracy [120], w której warstwy blokujące osadzono na warstwie mezoporowatej. Warstwy SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otrzymano przez zanurzenie podłoży przewodzących z naniesioną warstwą mezoporowatą w roztworach odpowiednich prekursorów, następnie je opłukano i wypalono. Zastosowanie warstw blokujących właśnie w tej konfiguracji również przyniosło zamierzony efekt, ponieważ porównując ogniwa zawierające BL z ogniwem referencyjnym obserwowano wzrost gęstości prądu zwarcia (wzrost odpowiednio o 1,80 i 1,45 mA cm<sup>-2</sup>), co bezpośrednio przekładało się na poprawę wydajności z 5,84% (bez warstwy blokującej) do 6,71% (z SiO<sub>2</sub>) i 6,35% (z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

W pozostałych przytoczonych pracach [121–126] warstwy blokujące zlokalizowane były pod warstwą mezoporowatą tlenku. Zgodnie z danymi zawartymi w tabeli 4 można zauważyć, że w większości przypadków zastosowanie warstw blokujących powodowało wzrost gęstości prądu zwarcia (za wyjątkiem BL TiO<sub>2</sub> o grubości 131 nm) oraz sprawności badanych ogniw fotowoltaicznych. Warto natomiast zwrócić uwagę na zależność rejestrowanych parametrów fotowoltaicznych od grubości warstwy kompaktowej. Biorąc pod uwagę wyniki badań z cytowanych prac nie jest możliwe wybranie jednej, optymalnej grubości warstwy blokującej, mając na uwadze, że wszystkie te ogniwa zawierały komercyjny barwnik N719. Stąd nasuwa się wniosek, że dobór grubości warstwy kompaktowej jest bardzo istotny i uzależniony jest od konkretnych warunków przygotowania urządzenia. Najprawdopodobniej nie może być on zunifikowany na wszystkie ogniwa słoneczne o zbliżonej budowie. Na uwagę zasługuje fakt, że rozpiętość grubości warstw blokujących jest bardzo duża, (od 5 do 450 nm), a ponadto w większości grup (za wyjątkiem wyników z pracy [122]) najlepsze wartości nie są rejestrowane dla najcieńszych lub najgrubszych warstw, co potwierdza, że zależność między grubością a rejestrowanymi parametrami nie jest liniowa, podobnie jak w przypadku grubości warstw mezoporowatych [128].

W literaturze stwierdzono brak jednoznacznych wyników wskazujących na najkorzystniejszą grubość warstwy blokującej, z tego powodu w niniejszej pracy podjęto próbę określenia optymalnej grubości BL zapewniającej najwyższe PCE urządzeń. Było to również motywacją do podjęcia badań dotyczących wpływu grubości BL na parametry PV w niniejszej pracy doktorskiej.

#### **2.4.4. Barwniki**

Centrum ogniwa DSSC, materiałem odpowiedzialnym w głównej mierze za jego działanie poprzez absorpcję światła jest barwnik. Badania dotyczące tylko samego barwnika stanowią aż 25% wszystkich badań związanych z barwnikowymi ogniwami fotowoltaicznymi opisanymi

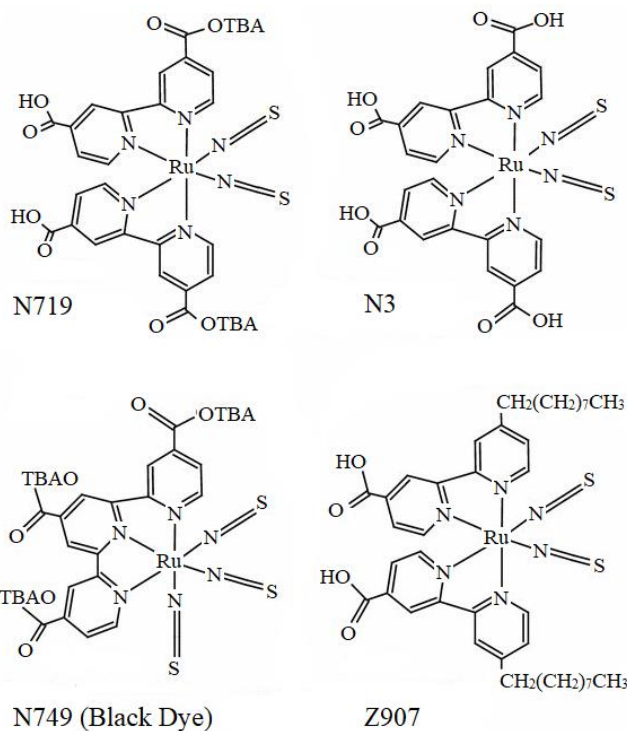
w publikacjach [55]. Jest to znaczna ilość zważywszy na liczbę elementów składowych i modyfikacji struktur ogniw typu DSSC. Barwniki stosowane w DSSC są związkami organicznymi i kompleksami metali pełniącymi kluczową rolę w tego typu urządzeniach. Najczęściej barwniki są związkami małowcząsteczkowymi, jednak zgodnie z doniesieniami literaturowymi trwają badania nad związkami polimerowymi kotwiczącymi się do powierzchni  $\text{TiO}_2$  [27,129–131]. Aby z powodzeniem można zastosować związek jako barwnik, powinien on charakteryzować się między innymi [132–135]:

- szerokim zakresem absorpcji promieniowania słonecznego,
- wysokim molowym współczynnikiem absorpcji,
- obecnością grup kotwiczących umożliwiającymi trwałe połączenie molekuly barwnika z podłożem tlenkowym (na przykład  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ , grupy kwasu cyjanoakrylowego, siloksanowe),
- energią wzbudzenia wyższą niż pasmo przewodnictwa półprzewodnika tlenkowego, dzięki czemu możliwe jest efektywne przeniesienie elektronu z orbitalu LUMO barwnika do pasma przewodnictwa półprzewodnika,
- niższą energią orbitalu HOMO niż wartość potencjału redoks elektrolitu w celu efektywnej regeneracji barwnika,
- odpornością na degradację pod wpływem naświetlania promieniowaniem słonecznym,
- stabilnością chemiczną i termiczną z uwagi na pracę w zróżnicowanych warunkach atmosferycznych.

Obecnie stosowanymi komercyjnymi barwnikami są związki kompleksowe zawierające atomy takich metali jak ruten, cynk, miedź, żelazo, iryd, czy platyna [33,136–140]. Jednym z najczęściej wykorzystywanych w literaturze komercyjnym barwnikiem zawierającym atom metalu jest sól di-tetrabutylamonioowa cis-bis(izotiocyjanianu)bis(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarboksylano)rutenu(II) (N719). Stosowany jest z uwagi na wysoką stabilność termiczną i chemiczną, wydajny proces wstrzykiwania generowanych elektronów do pasma przewodnictwa półprzewodnika oraz regeneracji, szeroki zakres absorpcji światła słonecznego, odpowiednio ułożone orbitale HOMO i LUMO względem półprzewodnika i elektrolitu, co zapewnia wysokie wydajności urządzeniom. [85,141–145] Oprócz N719 często stosowanymi barwnikami zawierającymi atomy metalu są między innymi cis-bis(izotiocyjanian)bis(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarboksylano)ruten(II) (N3), sól tri-tetrabutylamonioowa tris(izotiocyjaniano)(2,2':6',6''-terpirydylo-4,4',4''-



trikarboksylano)rutenu(II) (N749 lub z angielskiego znany jako *black dye*) oraz cis-bis(izotiocyjanian)(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarboksylano)(4,4'-dinonylo-2'-bipirydylo)rutenu(II) (Z907). W głównej mierze wykorzystuje się barwniki zawierające atomy rutenu z uwagi na fakt, że zapewniają najwyższe wydajności konwersji energii. Rysunek 7 przedstawia struktury wspomnianych barwników zawierających atomy rutenu.

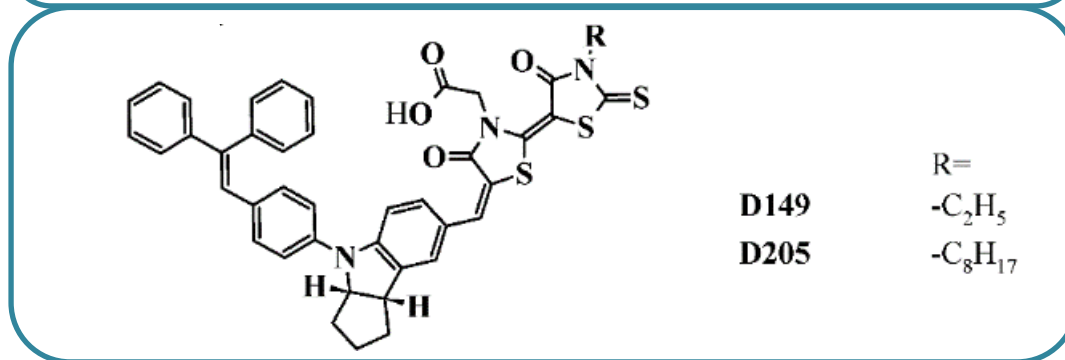
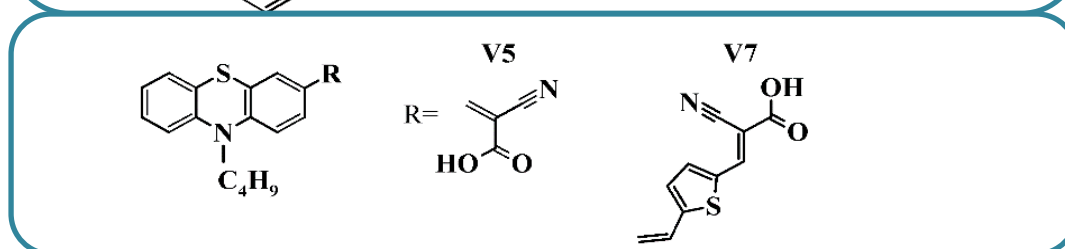
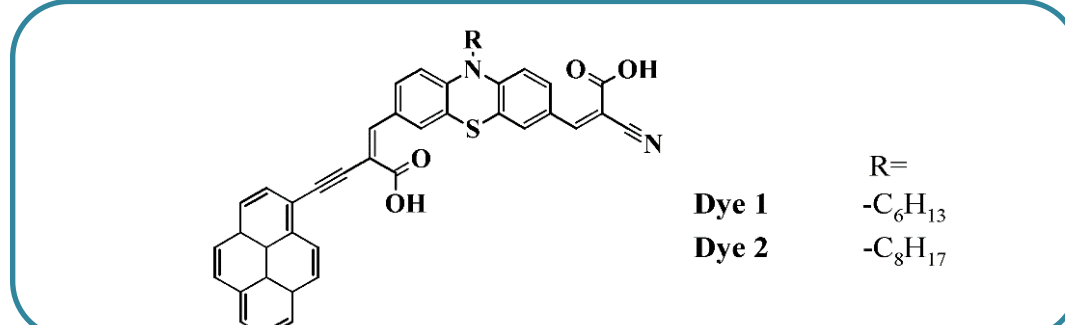
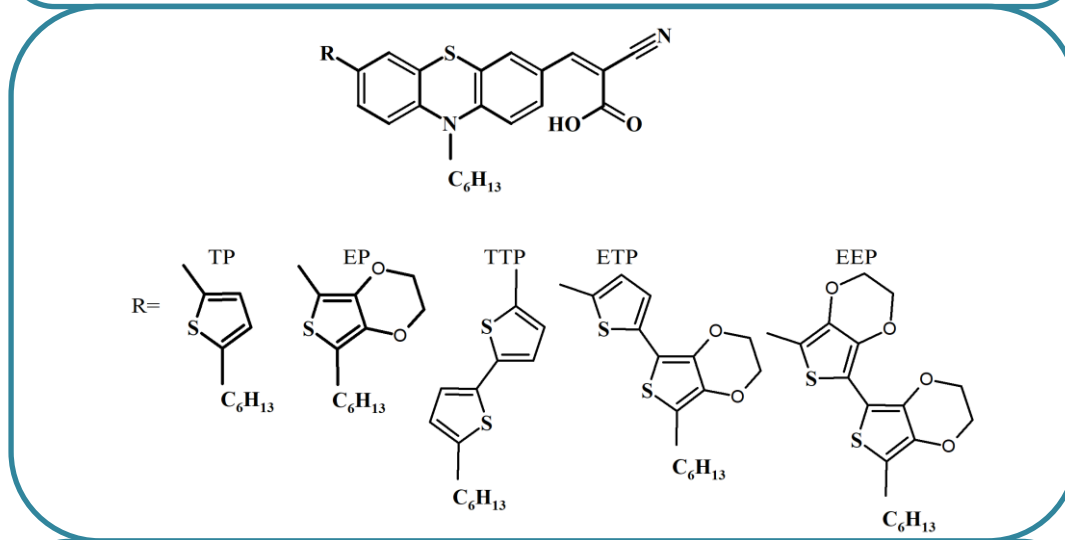
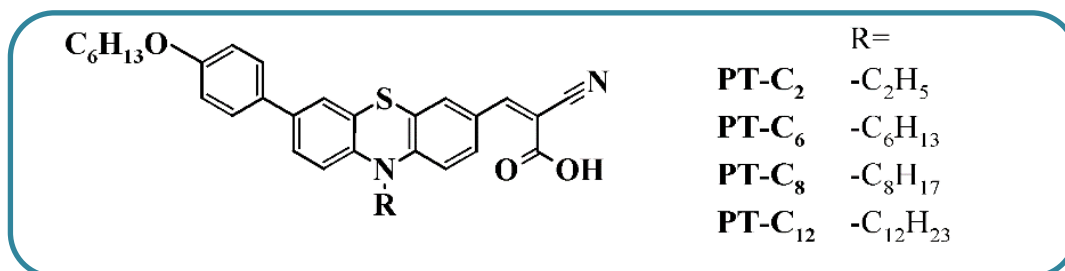


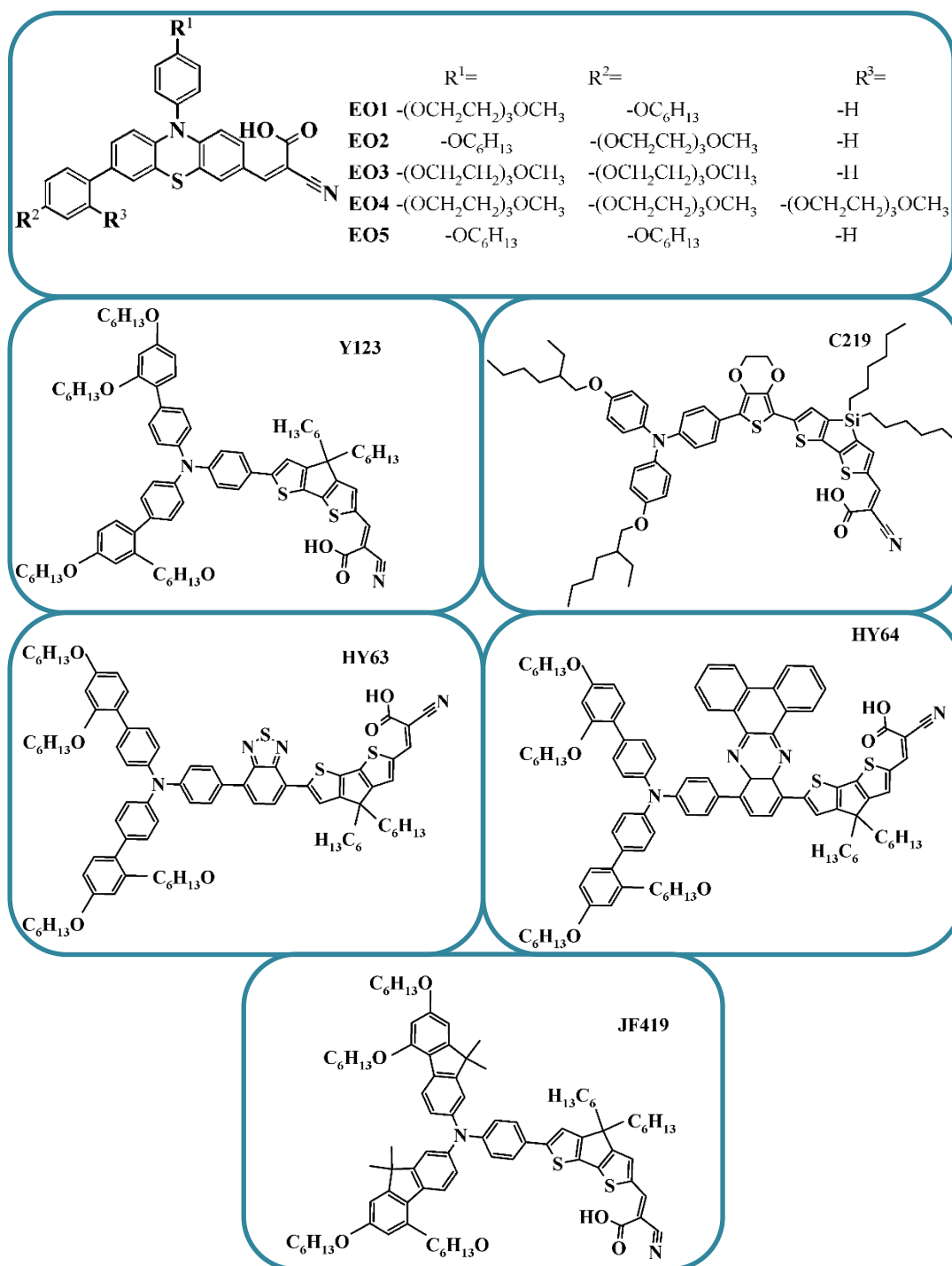
Rysunek 7. Struktury najczęściej stosowanych barwników zawierających ruten

Jednakże wciąż poszukiwane są nowe, całkowicie organiczne barwniki w celu wyeliminowania związków zawierających atomy metali z uwagi na skomplikowaną syntezę, długi, uciążliwy proces oczyszczania, a także ograniczoną dostępność atomów tych metali, a co za tym idzie wysokie koszty syntezy [131,146–148]. Obecnie rekord wydajności urządzenia DSSC zawierającego barwnik N719 wynosi 11,18%. [149,150] Wśród czynników wpływających na parametry fotowoltaiczne urządzenia można wyróżnić między innymi czas zanurzenia podłoża tlenkowego w roztworze barwnika, zastosowany rozpuszczalnik, czy też dodatek koadsorbentów. Z uwagi na fakt, że najwyższe wartości PCE otrzymano dla N719 to właśnie ten barwnik wybrano jako referencyjny dla związków organicznych charakteryzowanych i testowanych w ogniwach DSSC opisanych w niniejszej pracy doktorskiej.

Rysunek 8 przedstawia struktury związków chemicznych niezawierających atomów metali stosowanych jako barwniki w ogniwach DSSC, natomiast w tabeli 5 zebrano parametry

fotowoltaiczne urządzeń zawierających w swojej strukturze cząsteczki tych barwników oraz N719.





Rysunek 8. Struktury związków chemicznych stosowanych jako barwniki w ogniwach typu DSSC

Tabela 5. Parametry fotowoltaiczne ogniw słonecznych zawierających wybrane barwniki

Barwnik	Elektrolit	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF	PCE [%]	Ref.
N719	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	846	17,73	0,75	11,18	[149]
		790	21,59	0,65	11,02	[151]
		891	17,71	0,65	10,23	[152]
		750	18,33	0,69	9,42	[153]
		750	15,08	0,71	8,02	[154]
		760	15,20	0,61	7,03	[155]
N3	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	720	18,20	0,73	10,00	[156]
		710	19,68	0,69	9,61	[157]
		720	15,00	0,75	8,10	[158]
N749	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	736	20,87	0,72	11,10	[159]
		720	20,50	0,70	10,40	[107]
JF419	Co <sup>2+/3+</sup>	840	16,2	0,76	10,30	[160]
N719	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	741	15,98	0,65	7,73	[161]
PT-C2		723	14,97	0,64	6,87	
PT-C6		775	15,32	0,69	8,18	
PT-C8		797	14,75	0,69	8,08	
PT-C12		799	13,31	0,71	7,57	
V5		I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	768	11,20	0,75	6,53
V7		691	15,20	0,70	7,44	
TP	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	783	15,18	0,68	8,07	[163]
EP		746	16,65	0,64	7,98	
TTP		717	16,13	0,68	7,87	
ETP		672	12,01	0,70	5,62	
EEP		559	5,93	0,68	2,24	
N719		I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	720	18,41	0,65	8,61
EO1		770	15,65	0,68	8,22	
EO2		800	16,50	0,68	9,02	
EO3		820	17,81	0,68	9,98	
EO4		810	17,67	0,68	9,79	
EO5		770	15,70	0,68	8,18	
Dye 1	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	820	11,30	0,56	5,24	[165]
Dye 2		879	13,70	0,62	7,45	
Y123	Cu(tmby) <sub>2</sub> <sup>2+/1+</sup>	1028	13,33	0,75	10,30	[166]
HY63		979	13,30	0,75	9,70	
HY64		1026	15,63	0,78	12,50	
C219	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	770	17,94	0,73	10,10	[167]

Działanie barwnika w urządzeniu będzie uzależnione, oprócz zakresu absorpcji także od ułożenia poziomów energetycznych HOMO i LUMO oraz dopasowanie ich do pasma przewodnictwa materiału tlenkowego oraz potencjału redoks elektrolitu. Dodatkowo w literaturze obserwuje się czasem zależność między wartością przerwy energetycznej ( $E_g$ ) a PCE ogniwa, co przedstawiono w pracach [168,169]. Niższa wartość  $E_g$  wpływa często na

otrzymanie wyższych wartości sprawności urządzeń. Jednakże nie jest to zależność występująca w każdym przypadku z uwagi na mnogość czynników wpływających na finalną wydajność ogniw słonecznych [161,163,164]. Warto ponadto zwrócić uwagę, że zarówno w przypadku barwników rutenowych jak i innych barwników przytoczonych w tabeli 5 w głównej mierze wykorzystuje się elektrolit oparty o jony jodkowe/trijodkowe. Oprócz N719 na uwagę zasługuje również N3 jako barwnik wcześniej stosowany niż N719. Ogniwa fotowoltaiczne oparte na barwniku N3 wykazują niższą sprawność biorąc pod uwagę oczywiście identyczne metody przygotowania. Jedne z najwyższych sprawności urządzeń opartych na barwniku N3 wynosiły 10,00% i są opisane w pracy [156]. Wspomnieć należy tu również o barwniku oznaczonym jako N749. Według doniesień literaturowych również, podobnie jak N719 zapewnia wysokie wydajności ogniw DSSC, jednakże jego zastosowanie nawet w badaniach znacząco podnosi koszty przygotowania. Stąd mniejsza popularność tego barwnika, mimo, że najwyższa wydajność wynosiła nawet 11,10% [159].

Jednak jak już to zostało wspomniane, badania koncentrują się nad znalezieniem nowych barwników, które głównie charakteryzowałyby się niższymi kosztami przygotowania, a co ma na to główny wpływ to nie zawierały atomów metali i miałyby prostszą syntezę oraz proces oczyszczania. Dlatego w przeglądzie literaturowym zestawiono wybrane barwniki (rysunek 8), które zastosowane w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych pozwalają uzyskiwać przez urządzenia wysokie, a nawet bardzo wysokie sprawności, poprawiając jednocześnie w znacznym stopniu stosunek kosztów wytworzenia urządzenia do ilości pozyskanej energii.

Autorzy publikacji [160] otrzymali nowy barwnik JF419 o rdzeniu trifenyloaminy, którego maksimum absorpcji mieściło się w zakresie 500 – 600 nm. Warto zaznaczyć, że przy wykorzystaniu go w DSSC zastosowano elektrolit kobaltowy i uzyskano bardzo wysokie parametry fotowoltaiczne, na uwagę zasługuje zwłaszcza  $J_{sc}$  (16,20 mA cm<sup>-2</sup>) oraz PCE (10,30%). Obecny rekord wydajności ogniw DSSC wynosi 14,30% i również w przygotowaniu ogniwa wykorzystano elektrolit kobaltowy a także mieszaninę dwóch barwników będących pochodnymi karbazolu oraz trifenyloaminy [34].

W kolejnej pracy [170] opisano dwie pochodne indoliny (D149 i D205) różniące się długością łańcucha alkilowego zawierające odpowiednio dołączoną grupę etylową i oktylową przy pierścieniu rodaniny. Obserwowano wpływ długości łańcucha alkilowego na poszczególne parametry ogniwa. Obecność łańcucha oktylowego (D205) powodowała z jednej strony wzrost  $V_{oc}$  względem barwnika zawierającego łańcuch etylowy (D149) o 18 mV, jednakże równocześnie obniżyła się wartość  $J_{sc}$  odpowiednio o 0,09 mA cm<sup>-2</sup>. Finalnie sprawności ogniw zawierających odpowiednio D149 i D205 wynosiły 8,26 i 8,43%.

Na uwagę zasługują pochodne fenotiazyny z uwagi na nieplanarną konformację, co może w znaczny sposób wpływać na zmniejszenie stopnia agregacji barwnika podczas kotwiczenia do podłoża tlenkowego oraz tworzenia się ekscymerów. Ponadto posiadają w strukturze bogate w elektrony heteroatomy siarki i azotu co wpływa na wzrost właściwości donorowych i powoduje, że są silniejszymi donorami niż inne aminy, a nawet trifenyloaminy, karbazol, czy tetrahydrochinolina. [171,172] Warto również podkreślić wpływ grupy kotwiczącej w cząsteczce barwnika. Jedną z najlepszych grup kotwiczących jest grupa kwasu cyjanoakrylowego [172], co też można zaobserwować w przypadku omawianych barwników, ponieważ każda z przytoczonych pochodnych fenotiazyn posiada tę właśnie grupę.

W pracy [161] pochodne fenotiazyny badano pod kątem wpływu długości łańcucha alkilowego przy atomie azotu. Otrzymane parametry porównano z ogniwem referencyjnym zawierającym barwnik N719. Otrzymano odpowiednio pochodne fenotiazyny zawierające łańcuch etylowy (PT-C2), heksylowy (PT-C6), oktylowy (PT-C8) i dodecyłowy (PT-C12) (rysunek 8). Podobnie jak w przypadku wcześniej opisanej pracy [170], można zaobserwować identyczny wpływ długości łańcucha na takie parametry jak  $V_{oc}$  i  $J_{sc}$  mimo tego, że zawierały inny rdzeń. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego wzrasta wartość  $V_{oc}$  w zakresie 723 – 799 mV oraz spada wartość  $J_{sc}$  w zakresie 15,32 – 13,31 mA cm<sup>-2</sup>, jedynym odstępstwem jest wzrost  $J_{sc}$  dla urządzenia z barwnikiem PT-C6 względem ogniwa z PT-C2. Zarówno dla PT-C6 (8,18%) oraz PT-C8 (8,08%) uzyskano wyższe sprawności niż dla barwnika wzorcowego N719 (7,73%). Uzyskana wysoka wydajność może być głównie przypisana zwiększonej zdolności zbierania światła, czasu życia elektronów oraz odporności na rekombinację ładunków.

Praca [162] skupiała się na zastosowaniu w ogniwach DSSC dwóch pochodnych fenotiazyny (V5 i V7), gdzie w V7 zastosowano dodatkowo pierścień tiofenowy między fenotiazyną a grupą kwasu cyjanoakrylowego. Umieszczenie dodatkowej struktury donorowej pozwoliło na rozszerzenie zakresu światła absorbowanego przez barwnika, co w konsekwencji przełożyło się na znaczny wzrost  $J_{sc}$  z 11,20 (V5) do 15,20 mA cm<sup>-2</sup> (V7) jednocześnie powodując obniżenie napięcia obwodu otwartego o 77 mV. Dodatkowo za wzrost sprawności odpowiadało również zmniejszenie wartości przerwy energetycznej z 2,03 eV (V5) do 1,85 eV (V7). Jednakże mimo spadku  $V_{oc}$  to właśnie barwnika V7 zapewnił uzyskanie wyższej sprawności (7,44%).

Autorzy pracy [163] otrzymali szereg pochodnych fenotiazyny różniący się podstawnikami w pozycji 7, natomiast wszystkie w pozycji 3 zawierały grupę kwasu cyjanoakrylowego i do atomu azotu dołączony łańcuch heksylowy. Obecność podstawnika w EEP (rysunek 8)

powodowała największe przesunięcie batochromowe maksimum absorpcji spośród badanych związków zarówno w roztworze dichlorometanu ( $\lambda_{\max} = 489 \text{ nm}$ ) jak i na  $\text{TiO}_2$  ( $\lambda_{\max} = 472 \text{ nm}$ ) względem TP o maksimach absorpcji odpowiednio wynoszących 457 i 452 nm. Zmiana podstawnika w nieznaczny sposób wpłynęła na wartości molowych współczynników absorpcji, które mieściły się w zakresie  $2,24 \cdot 10^4 - 2,60 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Biorąc pod uwagę wartości gęstości prądu zwarcia były one zbliżone dla większości barwników i mieściły się w zakresie  $12,01 - 16,65 \text{ mA cm}^{-2}$ , natomiast zdecydowanie wartość tego parametru odbiegała dla związku EEP ( $5,93 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Zmiana podstawników miała zdecydowany wpływ na potencjał utleniania wyznaczony względem standardowej elektrody wodorowej, a w konsekwencji na  $V_{\text{oc}}$  barwnika. Związek TP o największej przerwie energetycznej (2,27 eV) charakteryzował się najwyższym  $V_{\text{oc}}$  z zakresu 559 – 783 mV. Wysoka wartość  $V_{\text{oc}}$  oraz  $J_{\text{sc}}$  ( $15,18 \text{ mA cm}^{-2}$ ) zapewniły najwyższą spośród badanych związków wydajność ogniwa (8,07%).

Prace badawcze opisane w [164] koncentrowały się na otrzymaniu pochodnych fenotiazyny zawierających w pozycji 3 kotwiczącą grupę kwasu cyjanoakrylowego i różniące się podstawnikami w pozycjach 7 i 10. Zastosowanie różnych podstawników wpłynęło nieznacznie na właściwości optyczne badanych związków jak również lokalizację poziomów HOMO i LUMO. Z uwagi na różnice w właściwościach optycznych i elektrochemicznych zarejestrowano różnice w wartościach  $V_{\text{oc}}$  w zakresie 770 – 820 mV i  $J_{\text{sc}}$  w zakresie 15,65 – 17,81  $\text{mA cm}^{-2}$ . Zmierzone parametry fotowoltaiczne skutkowały uzyskaniem wysokich sprawności (8,18 – 9,98%) i co należy podkreślić barwniki oznaczone jako EO-2 (9,02 %), EO-3 (9,98%) i EO-4 (9,79%) zapewniły wyższe wydajności procesu konwersji energii niż w przypadku barwnika N719 (8,61%) dla ogniwa przygotowanych w taki sam sposób.

Nagarajan wraz ze współpracownikami [165] opisali pochodne fenotiazyny (rysunek 8) z podstawnikami pirenowymi w pozycji 7 i grupami kwasu cyjanoakrylowego w pozycji 3 oraz łańcuchami heksylowym lub oktylowym przy atomie azotu w pozycji 10. Ponadto w pracy otrzymano również odpowiedniki tych związków o różnych grupach kotwiczących. W zamian grupy kwasu cyjanoakrylowego zastosowano grupę malononitrylową oraz karboksylową bezpośrednio połączoną z pierścieniem rodaniny. Stwierdzono, że obecność grupy kwasu cyjanoakrylowego pozwalała na osiągnięcie najwyższych sprawności urządzeń zawierających testowane barwniki Dye-1 (5,24%) i Dye 2 (7,45%), stąd też na podstawie między innymi tej publikacji wybrano ją jako grupę kotwiczącą do badań. Ogniwa zawierające przytoczone barwniki charakteryzowały się wysokimi wartościami  $V_{\text{oc}}$  i  $J_{\text{sc}}$ , które mieściły się odpowiednio w zakresach 820 – 879 mV i 11,30 – 13,70  $\text{mA cm}^{-2}$ . Obserwowano wpływ łańcucha alkilowego

w głównej mierze na wartość  $J_{sc}$  co mogło być spowodowane obniżeniem stopnia agregacji barwnika wraz ze wzrostem długości łańcucha.

W pracy [166] opisano zastosowanie trzech pochodnych trifenyloaminy jako absorbery światła słonecznego w ogniwach barwnikowych. Wprowadzenie grup benzotiadiazolowej (HY63) lub fenantrenochinoksalinowej (HY64) powodowało obniżenie przerwy energetycznej o 0,1 eV względem barwnika Y123. Dodatkowo obniżeniu uległ poziom LUMO odpowiednio o 0,15 i 0,17 eV. Analizując widma absorpcyjne, stwierdzono, że wprowadzone modyfikacje pozwoliły na rozszerzenie zakresu absorpcji o około 50 nm w kierunku niższych energii w odniesieniu do Y123. Biorąc pod uwagę wpływ modyfikacji struktury chemicznej na uzyskane parametry PV, obserwowano spadek wartości  $V_{oc}$  w obydwu przypadkach o 49 mV (HY63) oraz 2 mV (HY64). Jednakże zwiększony zakres absorpcji fotonów skutkowało wzrostem wartości gęstości prądu zwarcia o  $2,30 \text{ mA cm}^{-2}$  w przypadku barwnika z ugrupowaniem fenantrenochinoksalinowym (HY64), a dla urządzenia zawierającego HY63 nie obserwowano znaczących różnic. Wszystkie opisane ogniwa barwnikowe charakteryzowały się wysokimi FF z zakresu 0,75 – 0,78. Wyznaczone parametry miały znaczący wpływ na sprawności poszczególnych urządzeń. Stwierdzono, że obecność grupy benzotiadiazolowej (HY63) skutkowało uzyskaniem najniższych parametrów PV, co przekładało się na wydajność urządzenia wynoszącą 9,70%. Zastosowanie pochodnej trifenyloaminy z ugrupowaniem fenantrenochinoksalinowym (HY64) wpływało na uzyskanie najwyższej wartości PCE, spośród rozpatrywanych ogniw PV, wynoszącej 12,50%. Należy również podkreślić, że dla wszystkich, a w szczególności Y123 i HY64 uzyskano bardzo wysokie wartości napięcia obwodu otwartego.

Autorzy pracy [167] opisali zastosowanie pochodnej trifenyloaminy w ogniwie barwnikowym. Otrzymana struktura chemiczna zagwarantowała stosunkowo szeroki zakres absorpcji barwnika na  $\text{TiO}_2$  do 650 nm z maksimum zlokalizowanym przy długości fali wynoszącej około 500 nm. Obecność łańcuchów alkilowych może obniżać stopień agregacji barwnika, co pozytywnie wpływa na wydajność urządzenia. Korzystne ułożenie orbitali HOMO (-4,96 eV) oraz LUMO (-3,47 eV) względem odpowiednio potencjału redoks elektrolitu oraz pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$  oraz niewielka przerwa energetyczna (1,49 eV) zapewniały wysokie wartości  $V_{oc}$  (770 mV). Szeroki zakres absorpcji przesunięty w kierunku niższych energii był odpowiedzialny za wysokie wartości  $J_{sc}$  ( $17,94 \text{ mA cm}^{-2}$ ), co w połączeniu z wysokim FF (0,73) skutkowało otrzymanie wysokiej wydajności ogniwa wynoszącej 10,10%.

Wiele czynników podczas przygotowania fotoanody, czyli zanurzenia podłoża z warstwą tlenkową w roztworze barwnika, ma zdecydowany wpływ na parametry fotowoltaiczne ogniwa



DSSC. Oczywiście główną rolę odgrywa barwnik jednakże jak pokazują dane literaturowe metoda przygotowania również ma kluczowe znaczenie. Można to przedstawić na przykładzie zaczerpniętym z literatury, gdzie wykorzystując ten sam barwnik (N719), ale zmieniając metodykę i warunki przygotowania ogniwa uzyskano sprawności w zakresie 1,90 – 8,7%, co jest znaczną różnicą na tym poziomie wydajności [173–176].

Istotny jest proces przygotowania samej fotoanody. Stąd warto pochylić się nad wybranymi czynnikami, które mają bezpośredni wpływ na parametry fotowoltaiczne przygotowywanych ogniw barwnikowych. Pierwszym czynnikiem, nad którym warto się zatrzymać jest czas zanurzenia w roztworze. Parametr ten ma wpływ głównie na liczbę molekuł barwnika, która zakotwiczy się do podłoża tlenkowego, co w bezpośredni sposób przekłada się na właściwości absorpcyjne anody oraz ilość generowanych elektronów [177]. Dane literaturowe nie dostarczają zbyt wielu informacji dotyczących wpływu czasu zanurzenia podłoża w roztworze barwnika, nawet dla związków komercyjnych takich jak N719. Można przytoczyć raptem kilka badań związanych z tym zagadnieniem, których rezultaty zestawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Parametry fotowoltaiczne ogniw zawierających barwnik N719 przy zróżnicowanym czasie zanurzenia podłoża w roztworze barwnika

<b>Czas zanurzenia</b>	<b>V<sub>oc</sub> [mV]</b>	<b>J<sub>sc</sub> [mA cm<sup>-2</sup>]</b>	<b>FF</b>	<b>PCE [%]</b>	<b>Ref.</b>
1 h	691	12,34	0,49	4,19	[178]
2 h	685	11,17	0,41	3,17	
24h	679	9,75	0,52	3,42	
10 min	476	8,96	0,48	1,82	[179]
20 min	534	8,63	0,45	2,09	
30 min	534	10,29	0,39	2,14	
1 h	554	8,16	0,42	1,92	
1 h	530	1,18	0,25	0,16	[180]
2 h	460	1,55	0,32	0,23	

Podobnie jak w przypadku omawianej wcześniej grubości warstwy półprzewodzącego tlenku, nie można wskazać jednej tendencji z jaką wpływałby czas zanurzenia na parametry fotowoltaiczne. Biorąc pod uwagę wyniki z przytoczonych prac [178,179] można stwierdzić, że opisane zależności się praktycznie wykluczają. Trudno stwierdzić, czy jest to spowodowane tylko zastosowaniem różnych rozpuszczalników, czy materiałów tlenkowych, ponieważ w pracy [178] wykorzystano etanol oraz TiO<sub>2</sub>, natomiast autorzy badań opisanych w publikacji [179] do przygotowania roztworu barwnika użyli acetonitrylu, a jako podłoże tlenkowe posłużyło ZnO. Podobnie jak w przypadku poprzednich prac, jednoznacznych informacji nie

dostarcza praca [181], która koncentruje się na otrzymaniu ogniw słonecznych na podłożu ZnO. Pomijając kwestie występujących różnic, jako punkt odniesienia można w każdej pracy wybrać czas zanurzenia wynoszący 1 godzinę. W przypadku prac [178,180] jest to najkrótszy badany czas natomiast w pracy [179] był to najdłuższy rozważany czas. Jednakże nigdy dla tego czasu wartość sprawności nie była skrajna, dodatkowo nie wykazano jednoznacznej tendencji. Biorąc pod uwagę doniesienia literaturowe, stwierdzono, że konieczne jest określenie wpływu czasu zanurzenia w roztworze barwnika, co stało się przesłanką do części prowadzonych badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej.

Kolejnym istotnym czynnikiem jest wpływ użytego rozpuszczalnika do przygotowania roztworu barwnika. Literatura nie dysponuje wieloma informacjami na temat rodzaju użytego rozpuszczalnika, podobnie jak w przypadku wpływu czasu zanurzenia w roztworze barwnika. Podczas przeglądu prac związanych z tematyką ogniw DSSC można natknąć się na zdecydowanie bardziej rozpowszechniony temat wpływu użytego rozpuszczalnika do przygotowania roztworu elektrolitu wśród, których można znaleźć między innymi następujące prace [182–185]. Podczas przeglądu literatury udało się odnaleźć jedną publikację [149], w której stosowano różne rozpuszczalniki takie jak 3-metoksypropionitryl (3-MPN), *N,N*-dimetyloformamid (DMF) i mieszaninę acetonitrylu z *tert*-butanolem (1:1). Nie było jednak możliwe porównanie parametrów fotowoltaicznych z uwagi na zastosowanie różnego czasu zanurzenia w roztworze oraz stężenia barwnika. W literaturze często spotyka się opisy przygotowania ogniw fotowoltaicznych, które różnią się między sobą użytym rozpuszczalnikiem jednakże nie jest wyjaśniany powód, dla którego został zastosowany akurat ten rozpuszczalnik. Wiadomym jest, że nie było to tylko spowodowane różnicą w rozpuszczalności. Dla przykładu można posłużyć się barwnikiem N719, który w różnych pracach jest rozpuszczany między innymi w metanolu [186], etanolu [108,144,187], DMF-ie [149], acetonitrylu [188,189], mieszaninie acetonitrylu z *tert*-butanolem w stosunku objętościowym 1:1 [85,190,191], mieszaninie acetonitrylu, *tert*-butanolu i dimetylosulfotlenku (DMSO) w stosunku objętościowym 1:1:1 [192,193]. Stąd tak istotne jest określenie wpływu rozpuszczalnika, który służy do przygotowania roztworu barwnika na właściwości anody, a następnie odpowiedź PV ogniwa słonecznego. Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury stwierdzono, że jest to istotne zagadnienie, które warte jest uwagi i może mieć znaczący wpływ na poprawę wydajności ogniwa. Stąd też jednym z zadań w niniejszej pracy było określenia wpływu rozpuszczalnika na przyłączanie się barwnika do podłoża TiO<sub>2</sub> oraz uzyskane parametry PV urządzeń, a także wyjaśnienie tych zależności.

W celu poprawy sprawności ogniw barwnikowych stosuje się również dodatek koadsorbentów. Koadsorbentami najczęściej są: kwas cholowy (CA), kwas deoksycholowy (DCA), kwas chenodeoksycholowy (CDCA), kwas 1-dodecylofosforowy (DPA). Rolą koadsorbenta dodawanego do roztoru barwnika jest zapobieganie tworzenia się agregatów cząsteczek barwnika, co w znaczący sposób ogranicza niekorzystne procesy rekombinacji na fotoanodzie.

Tabela 7. Parametry PV ogniw barwnikowych zawierające dodatek koadsorbentów

<b>Barwnik</b>	<b>V<sub>oc</sub> [mV]</b>	<b>J<sub>sc</sub> [mA cm<sup>-2</sup>]</b>	<b>FF</b>	<b>PCE [%]</b>	<b>Ref.</b>
N719	757	17,30	0,57	7,46	[194]
N719+DCA	693	16,65	0,62	7,15	
N749	722	15,60	0,70	7,80	[195]
N749+DCA (2 mM)	723	16,40	0,69	8,10	
N749+DCA (10 mM)	728	16,50	0,70	8,40	
N749+DCA (20 mM)	731	16,30	0,67	7,90	
N749+DCA (100 mM)	740	13,33	0,71	7,00	
N719	740	11,29	0,76	6,34	[196]
N719+CDCA (2,5 mM)	760	11,43	0,75	6,60	
N719+CDCA (5 mM)	780	11,54	0,76	6,85	
N719+CDCA (7,5 mM)	790	11,64	0,76	7,00	
N719+CDCA (10 mM)	760	11,56	0,76	6,68	
D149	720	13,33	0,69	6,67	
D149+CDCA (2,5 mM)	730	13,39	0,70	6,86	
D149+CDCA (5 mM)	760	13,52	0,69	7,11	
D149+CDCA (7,5 mM)	790	13,63	0,69	7,45	
D149+CDCA (10 mM)	810	13,77	0,69	7,72	
D149	638	19,08	0,68	8,26	[170]
D149+CDCA	664	19,86	0,69	8,85	
D205	656	18,99	0,68	8,43	
D205+CDCA	710	18,68	0,71	9,40	
Dye 1	820	11,30	0,56	5,24	[165]
Dye 1+CDCA	846	21,30	0,58	10,45	
Dye 2	879	13,70	0,62	7,45	
Dye 2+CDCA	846	24,20	0,59	12,10	

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury, stwierdzono, że spośród wymienionych koadsorbentów najczęściej stosuje się kwas chenodeoksycholowy (CDCA). Rzadziej, choć również spotykane w publikacjach dotyczących ogniw DSSC jest zastosowanie kwasu deoksycholowego. Należy nadmienić, że wpływ koadsorbenta będzie zależał także od struktury zastosowanego barwnika.

Na uwagę zasługuje tendencja zmian poszczególnych parametrów PV opisujących ogniwo. W pierwszej kolejności należy zauważyć, że dodatek koadsorbentu w zdecydowanej większości przytoczonych przykładów powodował wzrost wartości  $V_{oc}$  w zakresie 6 – 70 mV, a wyjątek stanowiło urządzenie zawierające barwnik Dye-2, dla którego obserwowano obniżenie  $V_{oc}$  o 33 mV [165]. Natomiast tendencja zmian  $J_{sc}$  już nie była aż tak jednoznaczna. Dla części ogniw barwnikowych obserwowano obniżenie wartości gęstości prądu zwarcia [170,194], a dla pozostałych wzrost sięgający nawet  $10,50 \text{ mA cm}^{-2}$  [165,170,195,196]. Tendencja zmian jest bezpośrednio związana ze strukturą chemiczną wykorzystanego barwnika. Analizując FF nie obserwowano znaczących zmian, natomiast obserwowano różne tendencje, czyli brak zmian po dodaniu koadsorbentu, wzrost, a także spadek wartości tego parametru. W większości przypadków zastosowanie koadsorbentu wpłynęło na wzrost sprawności sięgający nawet 5,21 punktu procentowego. W pracach [195,196] opisano również wpływ stężenia zastosowanego koadsorbentu. Stwierdzono, że stężenie w przedziale 7,5 – 10 mM wpływa na uzyskanie najwyższych sprawności opisanych ogniw barwnikowych. Dla barwników N749 i D149 oraz stężenia 10 mM koadsorbentu uzyskano najwyższe wydajności, dlatego też takie właśnie stężenie wybrano i stosowano w badaniach prowadzonych w niniejszej pracy doktorskiej. Biorąc pod uwagę przeprowadzony przegląd literatury, stwierdzono, że konieczne jest określenie wpływu koadsorbentów na poszczególne parametry charakteryzujące ogniwa barwnikowe zarówno dla barwnika N719, jak i nowych, wybranych barwników z uwagi na brak jednoznacznych doniesień literaturowych.

#### 2.4.5. Elektrolity

Obecnie wciąż wiele uwagi poświęca się zastosowaniu elektrolitu, który wypełnia przestrzeń między fotoanodą i przeciwelektrodą. Jego rolą jest transport elektronów z przeciwelektrody do molekuł barwnika i zregenerowanie jego stanu podstawowego, czyli przekazanie elektronu na molekułę barwnika, co wiąże się z utlenieniem cząstek zawartych w roztworze elektrolitu. [197] Obecnie w standardowej architekturze stosuje się dwa typy elektrolitu: ciekły i żelowy. Zarówno w przypadku elektrolitów ciekłych jak i żelowych często wykorzystuje się pary redoks takie jak  $I/I_3^-$ ,  $Co^{2+/3+}$ , a także  $SCN/(SCN)_2$ ,  $SeCN/(SeCN)_2$  i  $Br^-/Br_3^-$ . Ciekły elektrolit charakteryzuje się wysokim przewodnictwem oraz dobrym kontaktem na granicy faz elektrolit – elektroda. Należy również zaznaczyć, że ogniwa zawierające ciekły elektrolit charakteryzują się bardzo często wyższymi wartościami parametrów fotowoltaicznych a w konsekwencji sprawnościami niż ich odpowiedniki z elektrolitem

żelowym. Warto jednak zwrócić uwagę na wady zastosowania ciekłego elektrolitu, które właśnie wynikają z jego stanu skupienia. Przede wszystkim jest to ograniczenie zakresu temperatur pracy urządzenia, w wysokich temperaturach następuje rozszerzanie się rozpuszczalnika oraz jego parowanie, co zdecydowanie utrudnia odpowiednie uszczelnienie ogniwa. W przypadku niskich temperatur następuje zmniejszenie objętości elektrolitu, co ogranicza kontakt między warstwą barwnika, elektrolitem i przeciwelektrodą powodując znaczny spadek generowanego prądu, a w konsekwencji obniżenie wydajności ogniwa słonecznego oraz jego stabilności w czasie. Kolejnym negatywnym efektem zastosowania elektrolitu w stanie ciekłym jest zachodzący proces korozji materiałów składowych ogniwa, zwłaszcza metalicznej przeciwelektrody, platyny, która jest szeroko stosowana jako materiał, na którym zachodzą procesy redoks w urządzeniu PV [55,61,198–200]. W tabeli 8 zestawiono parametry fotowoltaiczne ogniw słonecznych zawierających ciekły elektrolit o różnych parach redoks.

Tabela 8. Parametry fotowoltaiczne ogniw słonecznych zawierających N719 i ciekły elektrolit o różnych parach redoks.

<b>Para redoks w elektrolicie</b>	<b>V<sub>oc</sub> [mV]</b>	<b>J<sub>sc</sub> [mA cm<sup>-2</sup>]</b>	<b>FF</b>	<b>PCE [%]</b>	<b>Ref.</b>
I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	765	17,24	0,74	9,77	[85]
I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	720	20,53	0,70	10,40	[107]
I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	846	17,73	0,75	11,18	[149]
I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	675	11,60	0,66	5,20	[201]
[Co <sup>II</sup> (bpy) <sub>3</sub> ](B(CN) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> /[Co <sup>III</sup> (bpy) <sub>3</sub> ](B(CN) <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	578	3,03	0,66	1,10	
I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	758	16,8	0,63	8,00	[202]
[Co <sup>II</sup> (bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> /[Co <sup>III</sup> (bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	620	3,80	0,76	1,80	
Cu <sup>I</sup> SCN/Cu <sup>II</sup> (SCN) <sub>2</sub>	578	10,52	0,56	3,39	[203]
Cu <sup>I</sup> [nbpbi] <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> /Cu <sup>II</sup> [nbpbi] <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	760	14,30	0,44	4,82	[204]
Cu <sup>I</sup> [npbi] <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> /Cu <sup>II</sup> [npbi] <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	750	8,80	0,48	3,19	
Co <sup>II</sup> [nbpbi] <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> /Co <sup>III</sup> [nbpbi] <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	880	3,20	0,46	1,32	
Co <sup>II</sup> [npbi] <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> /Co <sup>III</sup> [npbi] <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	830	2,60	0,48	1,03	

Obecnie z uwagi na ograniczenia wynikające ze stanu skupienia ciekłego elektrolitu nie są już one tak szeroko badane jak na przykład elektrolity żelowe. Stąd w literaturze jest bardzo ograniczona liczba aktualnych publikacji poświęconych opracowaniu ciekłego elektrolitu dla barwnika N719. To właśnie zastosowanie wraz z barwnikiem N719 elektrolitu z jodkową parą redoks pozwoliło osiągnąć tak wysokie sprawności jak 11,18 i 10,40% [107,149] Równie szeroko stosowaną parą redoks są jony kobaltu (Co<sup>2+/3+</sup>) jednakże w przypadku między innymi N719 powoduje zdecydowany spadek gęstości prądu zwarcia, a w konsekwencji

wydajności urządzenia przez rekombinację między podłożem a utlenioną molekułą elektrolitu. Dzieje się tak z uwagi na niewielkie rozmiary jonów kobaltu oraz brak fizycznych przeszkód na drodze między molekułą w elektrolicie a podłożem w postaci na przykład łańcuchów alkilowych. Stąd nasuwa się bardzo istotny wniosek, że zastosowanie elektrolitu zawierającego jony kobaltu może być korzystne jednakże przy odpowiednim doborze barwnika, który utrudniałby, z uwagi na swoją budowę, niekorzystny proces transferu ładunku z podłoża na elektrolit. Efekt ten przedstawiono między innymi w przytoczonych pracach [201,202], na przykładzie N719, gdzie obserwowano znaczną różnicę w wartościach  $J_{sc}$  oraz PCE przy zastosowaniu elektrolitu jodkowego oraz kobaltowego.

Dodatkowo Selvaraj wraz z zespołem [204] porównali wpływ zarówno zastosowanego metalu w elektrolicie oraz ligandu. W tym celu otrzymano cztery pary redoks po dwie z jonami miedzi(I/II) oraz dwie z jonami kobaltu(II/III), dodatkowo zastosowano ligandy: 1-(naftalen-2-ylmetyl)-2-(pirydyn-2-yl)-1*H*-benzo[d]-imidazol (**npbi**) oraz 2-(pirydyn-2-yl)-1*H*-benzo[d]imidazol (**nbpi**). Porównując w pierwszej kolejności zastosowane metale zauważono, że zastosowanie jonów miedzi pozwalało uzyskać zdecydowanie wyższe wartości gęstości prądu i finalnie sprawności, choć obecność jonów kobaltu wpływała na wzrost  $V_{oc}$  urządzeń. W przypadku porównania metali uzyskano różnice na poziomie 3,50 punktu procentowego na korzyść miedzi dla elektrolitu z ligandem **nbpi** oraz 2,16 punktu procentowego stosując ligand **npbi**. Biorąc pod uwagę wpływ ligandów zdecydowanie większe różnice zaobserwowano w przypadku miedziowego elektrolitu, natomiast każdorazowo tendencja była taka sama, to znaczy zastosowanie **nbpi** powodowało wzrost zarówno napięcia obwodu otwartego jak i gęstości prądu zwarcia względem urządzenia zawierające ligand **npbi**, wiązało się to oczywiście ze wzrostem finalnej sprawności ogniwa słonecznego. Rozważając zmiany sprawności przy tych samych metalach można zauważyć wzrost sprawności o 1,63 punktu procentowego dla miedzi stosując ligand **nbpi** zamiast **npbi** i 0,29 punktu procentowego w przypadku kobaltu w identycznej sytuacji.

Biorąc pod uwagę dane literaturowe stwierdzono, że najwyższe wydajności wykazywały ogniwa zawierające barwnik N719, w których zastosowano elektrolit z jonami jodu. Dlatego to właśnie parę redoks  $I^-/I_3^-$  wybrano do badań opisanych w niniejszej pracy doktorskiej.

Jak już zostało wcześniej wspomniane, ciekłe elektrolity są szeroko stosowane, jednakże nie są już rozwijane w celu poprawy wydajności konwersji energii ogniwa fotowoltaicznego. Znając ograniczenia wynikające z zastosowania ciekłego elektrolitu badacze skupili się nad tym, aby znaleźć rozwiązanie pośrednie między elektrolitem ciekłym zapewniającym wydajny proces transportu ładunku oraz dobry kontakt między elektrodami i stałym zapewniającym

stabilność urządzenia w czasie. Stąd narodził się pomysł zastosowania elektrolitów żelowych, czyli takich, w których pary redoks będą osadzone w matrycy polimerowej. [27] Najczęściej w celu otrzymania elektrolitów polimerowych stosuje się poli(tlenek etylenu) (PEO), poli(glikol etylenowy) (PEG), poliakrylonitryl (PAN) oraz eter dimetylowy glikolu polietylenowego (PGEDME). Tabela 9 zawiera zebrane parametry PV ogniw opartych na barwniku N719 zawierające elektrolit żelowy z wykorzystaniem różnych polimerów.

Tabela 9. Parametry fotowoltaiczne barwnikowych ogniw słonecznych zawierających elektrolit żelowy oraz barwnik N719

Skład elektrolitu	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF	PCE [%]	Ref.
PEO + PGEDME/I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,1 M) (EtOH)	730	12,91	0,66	6,34	[205]
PEO + PGEDME/I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,1 M) (ACN)	752	13,45	0,67	6,87	
PEO + PGEDME/I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,1 M) (ACN/VN)	785	11,56	0,76	6,88	
PEO + PGEDME/I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,1 M) (ACN/3-MPN)	785	12,05	0,76	7,16	
PEO + PGEDME/I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,2 M)	785	12,49	0,75	7,39	
PEO + PGEDME/I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,4 M)	784	11,94	0,75	7,03	
PEO + PGEDME/I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,2 M)+GuSCN (0 M)	778	11,94	0,75	7,00	
PEO + PGEDME/I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,2 M)+GuSCN (0,05 M)	787	12,48	0,75	7,35	
PEO + PGEDME/I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,2 M)+GuSCN (0,1 M)	793	12,56	0,77	7,66	
PEO + PGEDME/I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,2 M)+GuSCN (0,2 M)	758	12,85	0,73	7,07	
PAN (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	790	6,85	0,67	4,19	[206]
C11-AZO-C11/PAN (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	780	11,96	0,75	6,28	
3% PAN-co-PBA (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	593	9,86	0,64	3,77	[207]
5% PAN-co-PBA (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	587	11,60	0,61	4,13	
7% PAN-co-PBA (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	646	13,16	0,62	5,23	
9% PAN-co-PBA (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	618	10,41	0,65	4,35	
PVDF (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	730	17,79	0,64	8,36	[208]
PDA@PVDF (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	720	17,95	0,64	8,26	
esPME (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	710	13,10	0,69	6,42	[209]
esCMPE (2% PPy) (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	720	13,90	0,70	7,02	

Praca [205] była poświęcona otrzymaniu struktury żelowej, do przygotowania której wykorzystano polimery PEO i PGEDME w stosunku masowym 1:1,5. Do testów wybrano etanol (EtOH), acetonitryl (ACN), mieszaninę acetonitrylu z waleronitrylem (ACN/VN) oraz acetonitrylu z 3-metoksypropionitrylem (ACN/3-MPN) w stosunkach objętościowych 85:15. Wykazano, że najwyższą sprawność (7,16%) spośród badanych rozpuszczalników uzyskano dla mieszaniny ACN/3-MPN. Dalsza część badań koncentrowała się na doborze optymalnego stężenia cząstek I<sub>2</sub> w elektrolicie. Przygotowano serię ogniw, które zawierały odpowiednio 0,1, 0,2 i 0,4 M I<sub>2</sub> w elektrolicie. Stwierdzono, że najkorzystniejszym stężeniem I<sub>2</sub> jest 0,2 M co potwierdzała najwyższa wartość PCE (7,39%) oraz gęstości prądu zwarcia (12,49 mA cm<sup>-2</sup>). Wzrost parametrów fotowoltaicznych przy zmianie stężenia I<sub>2</sub> z 0,1 do

0,2 M był spowodowany faktem, że większa liczba jonów  $I_3^-$  mogła być wytworzona, natomiast dalsze zwiększanie stężenia (do 0,4 M) powodowało wytworzenie jonów  $I_5^-$  co obniżało  $J_{sc}$  i PCE urządzeń. Ostatnim etapem było zastosowanie dodatku tiocyjanianu guanidyny (GuSCN) wynoszącego od 0,05 do 0,2 M, przygotowano również próbę referencyjną niezawierającą GuSCN. Stwierdzono, że najlepszy efekt obserwowano przy zastosowaniu stężenia 0,1 M co przekładało się na wzrost wartości PCE do poziomu 7,66%. Dodatkowo stwierdzono, że zastosowanie GuSCN powodowało spowolnienie procesu rekombinacji  $I_3^-$  z  $TiO_2$  na powierzchni tlenku co wpływało na wzrost  $J_{sc}$ . Należy zwrócić uwagę, że efekt ten był zauważalny porównując z gęstością prądu zwarcia urządzenia referencyjnego.

Huang wraz z zespołem [206] opisali zastosowanie żelowego elektrolitu na bazie poliakrylonitrylu rozpuszczonego w *N,N*-dimetyloformamidzie. Dodatkową modyfikacją było dodanie do PAN w stosunku masowym 1:1 4,4'-bis(-hydroksyundecyloksy) azobenzenu (C11-AZO-C11). Wprowadzona modyfikacja spowodowała wzrost  $J_{sc}$  z 6,85 mA cm<sup>-2</sup> (PAN) do 11,96 mA cm<sup>-2</sup> (C11-AZO-C11/PAN), co bezpośrednio wiązało się z wzrostem PCE odpowiednio z 4,19% do 6,28%. Dodatkowo warto zauważyć, że w pracy tej porównano urządzenia z żelowymi elektrolitami do ogniwa referencyjnego zawierającego ciekły elektrolit, którego parametry fotowoltaiczne takie jak  $V_{oc}$  (780 mV),  $J_{sc}$  (12,12 mA cm<sup>-2</sup>), FF (0,77) i PCE (6,30%) były bardzo zbliżone do otrzymanych przez urządzenie zawierające żelowy elektrolit z dodatkiem C11-AZO-C11. Było to spowodowane zwiększeniem wydajności transportu jonów w elektrolicie przez zastosowanie pochodnej azobenzenu, co można bezpośrednio zauważyć przez wspomniany zdecydowany wzrost wartości  $J_{sc}$ .

Praca [207] opisywała badanie wpływu stężenia kopolimeru poliakrylonitrylu/poliakrylanu butylu (PAN-co-PBA) na parametry PV urządzeń. Przygotowując roztwór kopolimeru w acetonitrylu zastosowano następujące stężenia 3, 5 i 9% masowych. Stwierdzono, że stężenie 7% masowych zapewniało najwyższe wartości  $V_{oc}$  (646 mV) oraz  $J_{sc}$  (13,16 mA cm<sup>-2</sup>), a w konsekwencji sprawność ogniwa fotowoltaiczne (5,23%). Ponadto porównano otrzymane parametry dla elektrolitów żelowych z referencyjnym ogniwem zawierającym ciekły elektrolit, który wykazywał wyższe napięcie obwodu otwartego o 54 mV, gęstość prądu zwarcia o 3,04 mA cm<sup>-2</sup> i sprawność o 1,15 punktu procentowego. Zastosowanie kopolimeru powodowało wzrost przewodnictwa i poprawę stabilności elektrolitu a dzięki temu i całego urządzenia w czasie.

Autorzy badań opisanych w publikacji [208] otrzymali dwa typy żelowych elektrolitów, jeden zawierający wyłącznie poli(fluorek winylidenu) (PVDF) i drugi z dodatkiem polidopaminy (PDA) do PVDF. W ramach prowadzonych badań stwierdzono, że zastosowanie



PVDF i PDA powodowało spadek wartości  $V_{oc}$  o 10 mV oraz PCE o 0,10%, ale także i wzrost  $J_{sc}$  o 0,16 mA cm<sup>-2</sup> względem urządzenia zawierającego w elektrolicie PVDF, którego parametry fotowoltaiczne wynosiły 730 mV, 17,79 mA cm<sup>-2</sup>, 0,64 i 8,36%. Dodatkowo porównano otrzymane wyniki z urządzeniem PV zawierającym ciekły elektrolit, które charakteryzowało się wyższymi wartościami parametrów opisujących ogniwa fotowoltaiczne (730 mV, 18,76 mA cm<sup>-2</sup>, 0,68 i 9,30%). Jednak co również jest bardzo istotne z punktu widzenia komercjalizacji tego typu ogniw słonecznych to ich trwałość w czasie. Zastosowanie PVDF i PDA w znacznym stopniu poprawiała stabilność PCE w czasie, która po upływie 450 h była wciąż na poziomie ponad 8%, podczas gdy ogniwo zawierające sam PVDF już po czasie 425 h wykazywało sprawność wynosząca około 6,50%.

Praca [209] koncentrowała się na przygotowaniu serii warstw zawierających różną zawartość polipirołu (1, 2, 3 i 4% masowych) w PVDF-HFP (poli(fluorek winylidenu)/heksafluoropropylen). Na podstawie dalszych badań wskazano, że dodatek 2% powodował największy wzrost przewodnictwa, co przyczyniło się do wytworzenia elektrolitu oznaczonego jako esCMPE (2% polipirołu). Wykorzystanie tego rozwiązania przyczyniło się do otrzymania wyższych wartości parametrów fotowoltaicznych takich jak  $V_{oc}$  o 10 mV,  $J_{sc}$  o 0,80 mA cm<sup>-2</sup>, FF 0,01 oraz PCE 0,60% względem elektrolitu niezawierającego dodatku 2% PPy. Różnice takie obserwowano głównie przez wzrost porowatości, co sprzyjało transportowi elektronów przy zastosowaniu PPy oraz znacznemu wzrostowi przewodnictwa z  $5,83 \cdot 10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup> (bez polipirołu) do  $26,10 \cdot 10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup> (2% polipirołu).

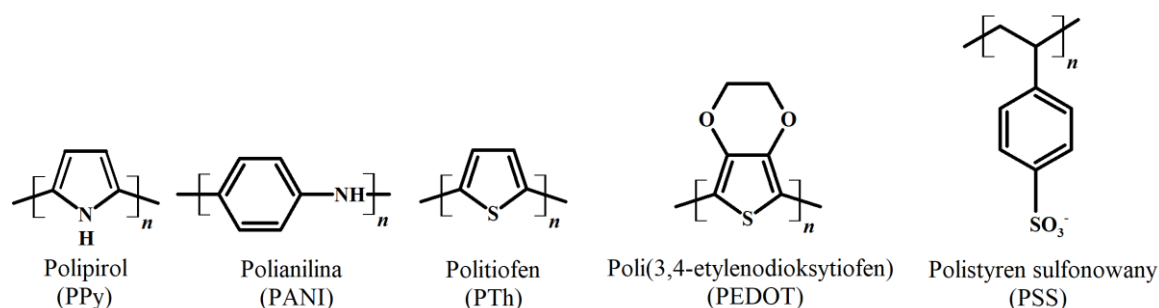
Stosuje się również elektrolity stałe, gdzie miejsce pary redoks zajmują materiały transportujące ładunki dodatnie (HTM). Wykorzystanie tego typu elektrolitów niweluje ograniczenia ciekłych elektrolitów jakimi są zmiana objętości w zależności od temperatury stosunkowo niska stabilność parametrów PV w czasie oraz możliwość parowania elektrolitu z ogniwa. Jednakże warto zauważyć, że w dalszym ciągu elektrolity stałe nie zapewniają urządzeniu tak wysokich wydajności jak ciekłe, co najprawdopodobniej jest związane z mniej efektywnym transportem ładunków między barwnikiem a przeciwelektrodą. Dodatkowo zmianie ulega struktura urządzenia, ponieważ warstwa stałego elektrolitu jest na stałe nanoszona na barwnik najczęściej metodą powlekania obrotowego. Ponadto miejsce platyny naniesionej na szkło pokryte FTO zajmuje najczęściej złoto naparowane bezpośrednio na warstwę stałego elektrolitu. Najczęściej stosowanymi komercyjnymi materiałami transportującymi dziury są spiro-OMeTAD, P3HT oraz PEDOT. Wiele prac poświęconych jest przygotowaniu nowych struktur związków chemicznych odpowiedzialnych za transport dziur w urządzeniu, ale również badania prowadzi się na otrzymaniem dodatków do warstw HTM

wspomagających transport ładunków oraz optymalizację składu i procesu przygotowania warstw. W głównej mierze najwyższe sprawności osiąga się przy zastosowaniu spiro-OMeTAD wynoszące ponad 7%. [210–212] Znaleźć można również pracę, w której badano wpływ wygrzewania warstwy transportującej dziury i porównano zastosowanie spiro-OMeTAD z P3HT. Stwierdzono, że po wygrzaniu wyższą wydajność uzyskano dla urządzenia zawierającego P3HT (4,78%) niż spiro-OMeTAD (3,99%). [213] Stosuje się również dodatki do HTL mające na celu poprawę przewodnictwa i ruchliwości ładunków, a w konsekwencji wydajności urządzeń. W pracy [214] zastosowano TEMPO-Br co pozwoliło na poprawę sprawności ogniwa słonecznego z 2,39 do 6,83%. Jednakże w dalszym ciągu wydajności konwersji energii dla urządzeń zawierających stały elektrolit są niższe niż w przypadku elektrolitów ciekłych.

#### **2.4.6. Przeciwelektrody**

Ostatnią warstwą zamykającą ogniwo barwnikowe jest przeciwelektroda, czyli katoda, której zadaniem jest redukcja jonów elektrolitu przez transport ładunków z obwodu zewnętrznego i wstrzykiwanie ich do elektrolitu zawierającego utlenione jony. Występuje najczęściej w postaci cienkich warstw katalitycznych osadzonych na podłożu FTO. Materiałem, który najczęściej jest stosowany w tej roli jest platyna (Pt) osadzana w postaci nanocząstek różnymi metodami, między innymi metodą osadzania warstw atomowych (ALD), czy sitodrukiem, rzadziej metodą doctor blade. Tak częste wykorzystanie platyny jako przeciwelektrody jest ściśle związane z wysokim przewodnictwem elektrycznym i świetnymi właściwościami elektrokatalitycznymi. [215] Warto ponadto nadmienić, że cienkie warstwy platyny charakteryzują się stosunkowo wysoką odpornością na uszkodzenia mechaniczne oraz lepszą adhezją do podłoża niż materiały polimerowe. Jednakże nie jest to materiał doskonały z uwagi między innymi na wysoką cenę i ograniczoną dostępność, co w zdecydowany sposób wpływa na koszty wytworzenia ogniw fotowoltaicznych i pogarsza stosunek wydajności urządzenia do kosztów wytworzenia. Ponadto w kontakcie z ciekłym elektrolitem ulega korozji i stopniowo obniża się wydajność procesów katalitycznych, a co za tym idzie spada sprawność całego urządzenia. [27,216–218] Stąd właśnie wielu badaczy pochyła się nad zagadnieniem zastąpienia przeciwelektrody metalicznej innymi materiałami z jednej strony obniżającymi koszty wytworzenia urządzenia, zwiększającymi odporność na korozję oraz zapewniającymi stabilność uzyskiwanych parametrów fotowoltaicznych w czasie. Z tego względu proponuje się inne materiały przewodzące zdolne do wstrzykiwania elektronów do elektrolitu, wśród nich możemy wyróżnić przede wszystkim dwie obszerne grupy

materiałów: węglowe i polimerowe. Do materiałów węglowych można zaliczyć na przykład węgiel ekspandowany, nanorurki węglowe, grafen, tlenek grafenu, włókna węglowe. Z drugiej strony wiele materiałów polimerowych również jest testowanych jako przeciwelektrody, które coraz skuteczniej zastępują platynę. Można wśród nich wyróżnić między innymi polipirol (PPy), polianilinę (PANI), politiofen (PTh) lub poli(3,4-etylenodioksytiofen) (PEDOT) [219]. Na uwagę zasługują również materiały będące połączeniem polimeru jako osnowy i materiałów węglowych lub innych dodatków jako zbrojenia tworząc kompozyty. Struktury polimerów najczęściej wykorzystywanych jako przeciwelektrody przedstawiono na rysunku 9, a w tabeli 10 zebrano parametry fotowoltaiczne ogniw DSSC opartych na barwniku komercyjnym N719 zawierających polimerowe przeciwelektrody zastępujące platynę.



Rysunek 9. Budowa chemiczna polimerów stosowanych jako przeciwelektrody w DSSC

Tabela 10. Parametry fotowoltaiczne ogniw barwnikowych z wykorzystaniem polimerowych przeciwelektrod

Material przeciwelektrody	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF	PCE [%]	Ref.
Pt	725	17,25	0,72	9,05	[220]
RPPy	731	11,44	0,62	5,20	
PPPy 60 °C	733	14,41	0,67	7,18	
PPPy 80 °C	749	15,75	0,69	8,13	
PPPy 100 °C	711	17,03	0,71	8,63	
PPPy 120 °C	739	13,97	0,65	6,72	
Pt	717	11,20	0,71	5,71	[221]
PPy-NIP	716	8,60	0,40	2,49	
PPy-MIP25mM	727	10,20	0,42	3,12	
PPy-MIP50mM	714	9,50	0,41	2,83	
PPy-MIP100mM	714	9,60	0,39	2,70	
Pt	691	14,50	0,66	6,60	[222]
PANI	666	16,20	0,58	6,30	
Pt	720	15,39	0,72	7,23	[223]
PANI (~1 μm)	760	12,88	0,63	6,17	
PANI (~1,8 μm)	740	15,34	0,64	7,27	
PANI (~4 μm)	720	12,17	0,64	5,61	
PANI (~7,5 μm)	680	10,51	0,64	4,57	

PANI (~10,5 $\mu\text{m}$ )	670	9,76	0,62	4,05	
PEDOT (~33 nm)	710	20,46	0,71	10,39	[224]
PEDOT (~65 nm)	670	17,31	0,70	8,11	
PEDOT (~120 nm)	650	15,65	0,73	7,45	
Pt	810	13,90	0,63	7,10	[225]
PEDOT:PSS	800	8,10	0,30	1,90	
Pt	769	14,28	0,69	7,62	[226]
PEDOT:PSS (1 $\mu\text{m}$ )	440	4,90	0,36	0,78	

Biorąc pod uwagę obecne trendy badawcze związane z przeciwelektrodą w ogniwach barwnikowych z uwagi na koszty i możliwą degradację elektrody pod wpływem elektrolitu, praktycznie nie są już prowadzone badania dotyczące stricte rozwoju elektrody składającej się z czystej platyny. Dlatego też przegląd literaturowy skupiony jest właśnie na materiałach zastępujących nanoplatynę. Jako pierwsza jest przedstawiona grupa materiałów polimerowych stanowiących przeciwelektrody (tabela 10).

Autorzy pracy [220] zastosowali jako materiał przeciwelektrody polipirol, który dodatkowo modyfikowali zwiększając jego porowatość. W ten sposób zestawiono ze sobą parametry fotowoltaiczne ogniw z elektrodą platynową (9,05%), nieporowatym polipirolem (RPPy) oraz serię katod z polipirołu o różnej porowatości zmieniającej się przez zmianę temperatury wygrzewania podczas kończenia procesu polimeryzacji w zakresie 60 – 120 °C. Zaobserwowano, że wzrost porowatości powodował zwiększenie wartości gęstości prądu zwarcia, a w konsekwencji sprawności urządzenia (6,72 – 8,63%) względem nieporowatego PPy (5,20%), co tłumaczono większą powierzchnią kontaktu jonów elektrolitu z przeciwelektrodą i wydajniejszym procesem redoks. Wyznaczono najkorzystniejszą temperaturę wygrzewania wynoszącą 100 °C z uwagi na największą objętość porów. Warto zwrócić uwagę, że wartości parametrów fotowoltaicznych otrzymanych dla najlepszej przeciwelektrody wykonanej z polipirołu były nieznacznie niższe (o 0,42 punktu procentowego) niż w przypadku platyny (9,05%).

W pracy [221] zastosowano polipirol z dodatkiem glicyny co miało skutkować lepszą adhezją polimeru do podłoża oraz wyższą wydajnością procesu redukcji jonów jodkowych na elektrodzie. Z uwagi na to zastosowano trzy stężenia glicyny (25, 50 i 100 mM) w roztworach przygotowanych do elektroosadzenia na podłożu szkło/FTO. Jako punkty odniesienia przygotowano również urządzenia zawierające elektrodę platynową oraz wykonaną z polipirołu bez dodatku glicyny. Uzyskano dla nich odpowiednio 5,71 i 2,49% wydajności procesu konwersji energii. Zaobserwowano, iż najkorzystniejszym stężeniem glicyny do polipirołu było 25 mM co skutkowało największym wzrostem  $J_{sc}$  a w konsekwencji PCE (3,12%) dodatkowo

można zauważyć, że każdorazowo ogniwo fotowoltaiczne zawierające przeciwelektrodę polimerową z dodatkiem glicyny charakteryzowało się wyższymi parametrami fotowoltaicznymi niż to z katodą zawierającą czysty PPy. Jednakże zastosowanie katody Pt w dalszym ciągu powodowało uzyskanie wyższych wartości PCE.

Prace [222,223] koncentrowały się na zastosowaniu polianiliny (PANI) jako polimeru zastępującego platynę. W każdej z tych pracy uzyskano bardzo dobre sprawności urządzeń względem referencyjnych ogniw zawierających platynę. Autorzy pracy [222] uzyskali bardzo dobry rezultat, ponieważ wartość gęstości prądu zwarcia była wyższa dla polimerowej przeciwelektrody o  $1,7 \text{ mA cm}^{-2}$ , a sprawność tylko o 5% niższa niż w przypadku elektrody platynowej. Autorzy publikacji [223] rozszerzyli badania o określenie wpływu grubości elektrody polianilinowej na parametry PV ogniwa słonecznego. Przygotowano serię polimerowych elektrod o grubościach w zakresie od 1 do  $10,5 \text{ }\mu\text{m}$ . Najwyższe wartości sprawności, przewyższające nawet elektrodę platynową (7,23%) zarejestrowano dla warstwy PANI o grubości  $1,8 \text{ }\mu\text{m}$  (7,27%), ponadto warto zauważyć, że wartości  $J_{sc}$  były bardzo zbliżone, a  $V_{oc}$  wyższe były dla katody PANI. Nieliczne prace opisują zastosowanie elektrod wykonanych z takich polimerów jak PEDOT lub PEDOT:PSS.

Jedną z prac, która zdecydowanie zasługuje na uwagę jest publikacja autorstwa Pradhan i Soman [224], którzy z powodzeniem zastosowali PEDOT w miejsce platyny i dodatkowo określili wpływ grubości na sprawność urządzenia. Warstwy polimerowe miały grubości w zakresie 33 – 120 nm. Różne grubości uzyskano przez zmianę czasu nanoszenia warstwy związku na podłoże. Najcieńsza spośród badanych elektrod wykazywała najlepsze właściwości co pozwoliło uzyskać wysokie wartości  $J_{sc}$  ( $20,46 \text{ mA cm}^{-2}$ ) oraz PCE (10,39%). Niestety w pracy tej nie porównano otrzymanych wyników do urządzenia referencyjnego składającego się z platynowej przeciwelektrody, niemniej i tak otrzymane parametry na tle pozostałych danych literaturowych można uznać za bardzo wysokie.

Dwie prace [225,226] są poświęcone zastosowaniu polimerów PEDOT:PSS, co jak można zauważyć nie skutkowało uzyskaniem wysokich wartości parametrów fotowoltaicznych. Różnice między platyną a polimerami w tych pracach były znaczne i przedstawiły się odpowiednio 7,10 kontra 1,90% oraz 7,62 kontra 0,78%. Niemniej jednak badania te są wciąż intensywnie rozwijane, co również było motywacją do podjęcia tej tematyki.

Kolejną szeroką grupą materiałów stosowanych w zamiast platyny są już wspomniane materiały węglowe. Tabela 11 zawiera wybrane parametry fotowoltaiczne ogniw słonecznych opartych na barwniku N719 oraz przeciwelektrodach węglowych.

Tabela 11. Parametry fotowoltaiczne ogniw barwnikowych zawierające węglowe przeciwelektrody.

<b>Material przeciwelektrody</b>	<b>V<sub>oc</sub> [mV]</b>	<b>J<sub>sc</sub> [mA cm<sup>-2</sup>]</b>	<b>FF</b>	<b>PCE [%]</b>	<b>Ref.</b>
Pt	770	15,19	0,71	8,29	[227]
Sadza (8%)	781	15,00	0,71	8,35	
Sadza (10%)	774	14,86	0,72	8,27	
Sadza (12%)	774	14,93	0,72	8,29	
Sadza (15%)	779	14,74	0,72	8,29	
Pt	746	14,63	0,73	7,92	[228]
SWCNT (2 μm)	724	14,13	0,70	7,15	
SWCNT (4 μm)	730	14,58	0,71	7,58	
SWCNT (6 μm)	735	14,39	0,73	7,71	
SWCNT (8 μm)	737	14,71	0,73	7,91	
SWCNT (10 μm)	733	14,42	0,74	7,79	
MWCNT (6 μm)	747	14,49	0,71	7,63	
Pt	698	17,90	0,60	7,57	[229]
HMCs-1	749	13,10	0,53	5,20	
HMCs-2	784	14,10	0,64	7,09	
HMCs-3	803	14,70	0,66	7,79	
HMCs-4	808	16,10	0,68	8,77	
Pt	690	20,11	0,67	9,39	[230]
Węgiel płatkowy	690	19,99	0,72	9,96	
Pt	714	18,51	0,58	7,59	[231]
GNs-250 °C	697	14,48	0,33	3,29	
GNs-300 °C	680	16,15	0,40	4,44	
GNs-350 °C	742	16,36	0,44	5,38	
GNs-400 °C	747	16,99	0,54	6,81	
GNs-450 °C	672	14,53	0,46	4,46	
Pt	660	13,36	0,75	6,60	[232]
C-GB-G1	690	13,09	0,66	6,00	
C-GB-G2	670	13,59	0,69	6,29	
C-GB-G3	630	13,95	0,60	5,24	

Wu i współautorzy [227] opisali otrzymanie przeciwelektrod wykonanych z sadzy, która zmieszana z poli(flauorkiem winylidenu) utworzyła pastę naniesioną metodą doctor blade na podłoże przewodzące. Następnie fazę organiczną wypalano w 350 lub 450 °C. W tabeli 11 zebrano wartości parametrów fotowoltaicznych dla temperatury wynoszącej 450 °C, ponieważ finalne sprawności urządzeń dla tej temperatury były wyższe z uwagi na usunięcie całości polimeru z przeciwelektrody i znaczne zmniejszenie oporów na elektrodzie. W pracy tej opisano szereg przeciwelektrod różniących się udziałem procentowym sadzy w paście wynoszącym 8, 10, 12 i 15%. Wraz ze wzrostem procentowej zawartości sadzy w paście wzrastała grubość przeciwelektrody, która mieściła się w zakresie 4,8 – 12 μm odpowiednio dla 8 i 12%. Warto zwrócić uwagę, że zastosowanie przeciwelektrody węglowej o grubości 4,8

$\mu\text{m}$ , czyli o udziale 8% sadzy w paście powodowało otrzymanie najwyższej sprawności (8,35%), wyższej od referencyjnej elektrody platynowej (8,29%) oraz wysoką wartość gęstości prądu zwarcia na poziomie  $15,00 \text{ mA cm}^{-2}$ , nieznacznie niższą w porównaniu do platyny ( $15,19 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Otrzymane i przedstawione w tej w pracy wyniki są bardzo istotne dla tematyki barwnikowych ogniw fotowoltaicznych i obniżenia ich kosztów wytworzenia z uwagi na fakt, że potwierdzają, iż zastosowanie innych materiałów niż platyna pozwala zapewnić wysokie sprawności ogniw fotowoltaicznych. Dodatkowo warto zwrócić uwagę, że mowa tu o sadzy, czyli materiale, tanim i prostym w otrzymaniu.

Badacze w publikacji [228] opisali zastosowanie bardziej skomplikowanych od sadzy struktur węglowych a mianowicie jedno (SWCNTs) lub wielościennych (MWCNTs) nanorurek węglowych. W pracy tej opisano wpływ grubości warstwy SWCNTs w zakresie 2 – 10  $\mu\text{m}$  na rejestrowane podstawowe parametry fotowoltaiczne ogniw słonecznych zawierających barwnik N719. Otrzymane wartości porównano z ogniwem referencyjnym zawierającym przeciwelektrodę platynową. Badane przeciwelektrody powodowały niższą wydajność urządzeń niż platyna, jednakże dla SWCNTs o grubości 8  $\mu\text{m}$  była to różnica zaledwie 0,01 punktu procentowego (7,91%). Natomiast, co warto zauważyć to właśnie dla tej grubości uzyskano wyższą o  $0,08 \text{ mA cm}^{-2}$  wartość gęstości prądu ( $14,71 \text{ mA cm}^{-2}$ ) względem platyny.

Younas wraz zespołem [229] opisali wytworzenie i zastosowanie przeciwelektrod wykonanych z węgla o wysokim stopniu porowatości (HMC, z ang. *highly mesoporous carbon*) i wpływu średnicy porów na parametry fotowoltaiczne ogniw słonecznych. W tym celu przygotowano serię przeciwelektrod węglowych różniących się wielkością porów w zakresie od 6 do 17 nm. Zastosowanie węglowej przeciwelektrody o wielkości porów wynoszącej 17 nm pozwoliło na otrzymanie wysokiej wartości napięcia obwodu otwartego (808 mV) oraz współczynnika wypełnienia (0,68), co przełożyło się na najwyższą sprawność urządzenia (8,77%) nawet względem referencyjnej platyny (7,57%). Obecność porów o dużej średnicy zwiększa powierzchnię aktywną elektrody, co wpływa na wzrost wydajności reakcji redoks, a dodatkowo powodowała znaczne obniżenie oporów transportu ładunków.

Kumar wraz ze współpracownikami [230] skoncentrowali badania nad wytworzeniem węglowej elektrody z węgla pozyskanego z sacharozy. Otrzymano warstwę węgla o grubości 4,76  $\mu\text{m}$  i wysokiej chropowatości i porowatości, którą jako przeciwelektrodę zastosowano w ogniwie słonecznym zawierającym barwnik N719. Otrzymano dzięki temu bardzo wysokie wartości gęstości prądu zwarcia oraz współczynnika wypełnienia, porównywalne z urządzeniem referencyjnym (Pt), a ponadto wyższą sprawność: 9,96% (węglowa) kontra 9,39% (Pt). Podobnie jak w wyżej opisanych badaniach głównie przyczyniła się do tego wysoka

porowatość warstwy węglowej powodująca wzrost powierzchni aktywnej przeciwelektrody oraz zdecydowanie niższy niż w przypadku platyny opór transportu ładunku.

Praca [231] poświęcona była badaniu możliwości zastosowania grafenu o strukturze nanopłatków (GNs) jako materiału, na którym zachodziłoby utlenianie jonów zawartych w elektrolicie. W tym celu przygotowano serię przeciwelektrod przez naniesienie metodą sitodruku pasty zawierającej grafen oraz jako spoiwo etylocelulozę. Następnie je wygrzano w różnych temperaturach z zakresu 250 – 450 °C otrzymując warstwy o grubości około 10 µm. Zróżnicowana temperatura miała wpływ na wypalanie spoiwa polimerowego, co bezpośrednio przekładało się na przewodnictwo warstwy. Najniższą wartość oporu transferu ładunku (1,20 Ω cm<sup>2</sup>) uzyskano przy zastosowaniu temperatury 400 °C, a najwyższy opór (337,18 Ω cm<sup>2</sup>) zarejestrowano dla temperatury 250 °C, co bardzo dobrze obrazowały wartości FF, które wynosiły odpowiednio 0,54 i 0,33. Przytoczone wartości zgodnie korelowały z otrzymanymi sprawnościami, które wśród elektrod grafenowych najwyższe były dla temperatury 400 °C (6,81%), a najniższe odpowiednio dla 250 °C (3,29%), jednakże ogólnie wartość PCE dla platyny była wyższa i wynosiła 7,59%.

Praca [232] koncentrowała się na mieszaninie nanorurek węglowych, grafitu z sadzą oraz grafenu w odpowiednich stosunkach masowych. Na pierwszym etapie badań ustalono najkorzystniejszy stosunek mieszaniny grafitu z sadzą, który wynosił 4:1. W dalszych badaniach to właśnie ten stosunek był wykorzystywany. Przygotowano trzy przeciwelektrody o następujących stosunkach nanorurki węglowe : mieszanina grafitu z sadzą : grafen: 4:2:1 (C-GB-G1), 6:3:1 (C-GB-G2) oraz 8:4:1 (C-GB-G3). Otrzymano w ten sposób filmy o grubości około 16 µm. Najwyższą sprawność (6,29%) wykazywało urządzenie, w którym zastosowano przeciwelektrodę oznaczoną jako C-GB-G2, a najniższą dla C-GB-G3 (5,20%). Dodatkowo otrzymane wartości odniesiono do referencyjnego ogniwa słonecznego zawierającego przeciwelektrodę platynową, dla której zarejestrowano wydajność procesu konwersji energii na poziomie 6,60%.

Z przeprowadzonego przeglądu literaturowego wynika, że wydajność ogniw barwnikowych zależy od wielu czynników, wśród nich można wymienić grubość warstwy półprzewodzącego tlenku, czas zanurzenia w roztworze barwnika, rodzaju stosowanego rozpuszczalnika, strukturę barwnika, rodzaj elektrolitu, czy materiał przeciwelektrody. Dodatkowo należy nadmienić, że w literaturze wyniki dotyczące wielu czynników są niejednoznaczne, co nie pozwala ich bezpośrednio odnieść do prowadzonych badań. Stąd na tej podstawie w niniejsze pracy doktorskiej podjęto próby określenia wpływu wybranych czynników na parametry PV urządzeń,



gdzie zastosowano zarówno modyfikacje strukturalne, materiałowe jak również zmiany w metodyce przygotowania ogniw barwnikowych.

### 3. Część badawcza

Niniejszy rozdział rozprawy doktorskiej poświęcony jest przedstawieniu i omówieniu wyników badań dotyczących określenia wpływu wybranych aspektów materiałowych i konstrukcyjnych na parametry fotowoltaiczne ogniw barwnikowych w celu opracowania wydajnych tego typu urządzeń. Konstruowano i badano ogniwa o następującej ogólnej budowie szkło/FTO/TiO<sub>2</sub>@barwnik/elektrolit(EL-HSE)/Pt/FTO/szkło. Parametry fotowoltaiczne ogniw, czyli napięcie obwodu otwartego ( $V_{oc}$ ), gęstość prądu zwarcia ( $J_{sc}$ ), współczynnik wypełnienia (FF) oraz sprawność urządzenia (PCE) wyznaczano z charakterystyk prądowo-napięciowych. Ponadto, charakteryzowano przygotowane fotoanody biorąc pod uwagę ich właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis oraz morfologię powierzchni poprzez wyznaczenie współczynnika chropowatości (RMS z ang. *root-mean-square*) z pomiarów wykonanych mikroskopem sił atomowych (AFM). Wyznaczono także ilość zaabsorbowanych cząsteczek barwnika w warstwie mezoporowatej tlenku tytanu(IV) wykorzystując proces desorpcji i sporządzonych prostych kalibracyjnych odpowiednich barwników. Za pomocą mikroskopii optycznej lub/i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) określano grubości poszczególnych warstw budujących urządzenie DSSC.

Prowadzone badania podzielono na etapy. Inspiracją do podjęcia poszczególnych etapów badań był dokonany przegląd literatury. Na pierwszym etapie określono wpływ takich czynników jak grubość mezoporowatej warstwy TiO<sub>2</sub>, warunków eksperymentalnych przygotowania fotoanody (zastosowany rozpuszczalnik i czas zanurzenia anody w roztworze barwnika) z uwzględnieniem sposobu jej przygotowania z wykorzystaniem mieszaniny barwników oraz dodatku koadsorbentów. Badania w celu dobrania odpowiednich parametrów procesu przygotowania urządzenia prowadzono przy użyciu komercyjnego barwnika N719. Barwnik N719 wybrano ze względu na fakt, że zapewnia on wysokie sprawności ogniw [149–151]. Mając na uwadze kierunki rozwoju tematyki związanej z urządzeniami typu DSSC, czyli nurtu dotyczącego zastosowania barwników organicznych bez atomów metali, kolejny etap polegał na przygotowaniu ogniw zawierających tego typu związki zdolne do absorpcji światła i generacji elektronów. Barwniki do badań wybrano z szeregu syntezowanych związków o odpowiedniej budowie chemicznej na podstawie analizy ich kluczowych właściwości decydujących o możliwości zastosowania w DSSCs. Analizowano (i) właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis zarówno w roztworze oraz po zakotwiczeniu na TiO<sub>2</sub>, wpływające na natężenie generowanego prądu zwarcia przez urządzenie, (ii) położenie poziomów HOMO i LUMO, które wyznaczono z pomiarów elektrochemicznych metodą

woltamperometrii cyklicznej celem określenia ich przerwy energetycznej oraz dopasowania ich odpowiednio do potencjału redoks elektrolitu oraz pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$ , co bezpośrednio jest związane z napięciem obwodu otwartego ogniwa, oraz (iii) właściwości termiczne badane metodą DSC lub/i TGA z uwagi, na działanie ogniwa w zmiennych warunkach temperaturowych. Wyniki uzyskane na pierwszym etapie pracy (ustalona grubość  $\text{TiO}_2$ , warunki przygotowania fotoanody i dodatek koadsorbenta) zastosowano do wytworzenia ogniw zawierających wybrane barwniki. Przeprowadzone badania ogniw przygotowanych z wyselekcjonowanych barwników pozwoliły na wytypowanie związku chemicznego, który stosowano przy dalszych modyfikacjach struktury ogniwa DSSC. Barwnik ten, czyli kwas 3,3'-(10-etylo-10*H*-fenotiazyna-3,7-ylo)bis(2-cyjanoakrylowy) oznaczony w pracy jak **D-10** wybrano biorąc pod uwagę sposób jego syntezy i jej wydajność oraz zapewnienie odpowiednio wysokiej sprawności ogniwa. Kolejny etap pracy polegał na dalszych modyfikacjach ogniw (zawierających barwnik **D-10** lub/i N719), wśród których można wyróżnić (i) zastosowanie dodatkowych nanostruktur  $\text{TiO}_2$  w warstwie mezoporowatej, (ii) wykorzystanie warstwy blokującej, (iii) zmianę elektrolitu oraz (iv) zastąpienie platynowej przeciwelektrody polimerową przygotowaną z PEDOT:PSS.

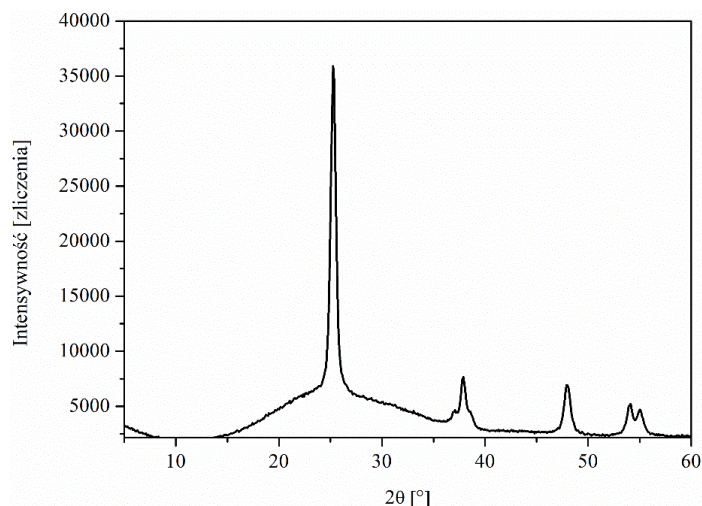
Wyniki uzyskane z przeprowadzonych badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej pozwoliły na sformułowanie wniosków dotyczących wpływu warunków, metod przygotowania ogniwa słonecznego oraz zależności struktury chemicznej użytego barwnika na odpowiedź fotowoltaiczną urządzeń. Część z prezentowanych w niniejszej pracy rezultatów opublikowano w 11 artykułach [104,148,233–239].

### **3.1. Modyfikacja fotoanody zawierającej barwnik N719**

#### **3.1.1. Grubość warstwy $\text{TiO}_2$**

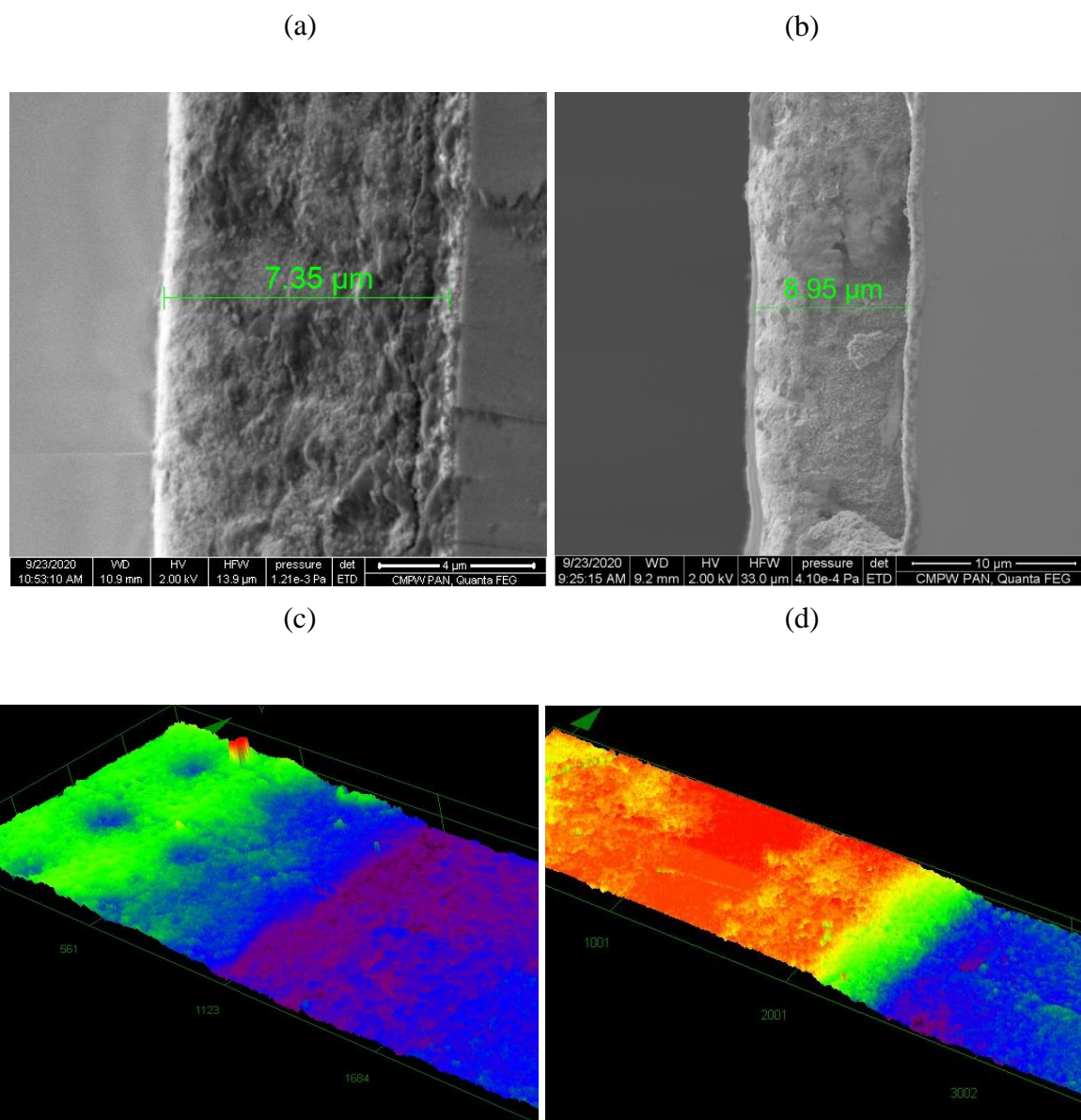
Jednym z podstawowych czynników, od których rozpoczęto badania ogniw DSSC było określenie optymalnej grubości warstwy półprzewodzącego tlenku. Badania te motywowano faktem, iż dane literaturowe nie dostarczają wystarczających informacji w tym przypadku, a ponadto jak już zostało to wcześniej zauważone, wręcz sobie przeczą (tabela 2). Stąd uznano, że będzie to istotny element wpływający na zmianę parametrów fotowoltaicznych ogniw. W tym celu przygotowano serię podłoży szklanych z FTO, na które naniesiono różną liczbę warstw  $\text{TiO}_2$  czym zmieniano grubość półprzewodzącego tlenku. Wytworzono odpowiednio podłoża tlenkowe składające się z jednej, dwóch, trzech i czterech warstw  $\text{TiO}_2$ .

Następnie określono strukturę krystalograficzną otrzymanych warstw tlenkowych. Dyfraktogram dla podłoża tlenkowego o grubości około 8,5  $\mu\text{m}$  przedstawia rysunek 10. Na podstawie dyfraktogramu XRD stwierdzono, że głównie występuje odmiana anatazu, na co wskazują piki zlokalizowane przy następujących wartościach kąta  $2\theta$ : 25,28  $^\circ$ , 36,94  $^\circ$ , 37,79  $^\circ$ , 38,57  $^\circ$ , 48,04  $^\circ$ , 53,87  $^\circ$  i 55,06  $^\circ$  [71,240]. Określono również średnią wielkość nanocząstek  $\text{TiO}_2$ , która wynosiła 150  $\text{\AA}$ , co w przeliczeniu wynosiło 15 nm. Jak podaje literatura, najkorzystniejszy jest wysoki udział procentowy anatazu w mieszaninie [241].



Rysunek 10. Dyfraktogram XRD wybranej warstwy półprzewodzącego tlenku tytanu(IV) otrzymanej przez trzykrotne naniesienie pasty  $\text{TiO}_2$  na podłoże szklane z FTO

Biorąc pod uwagę dane literaturowe wybrano temperaturę wypalania pasty wynoszącą 500  $^\circ\text{C}$ . Za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej oraz mikroskopii optycznej wyznaczono i potwierdzono grubości poszczególnych podłoży. Rysunek 11 przedstawia wybrane przekroje SEM oraz zdjęcia z mikroskopu optycznego podłoży przygotowanych przy użyciu dwóch i trzech warstw  $\text{TiO}_2$  osadzonych na podłożu szklanym pokrytym FTO.



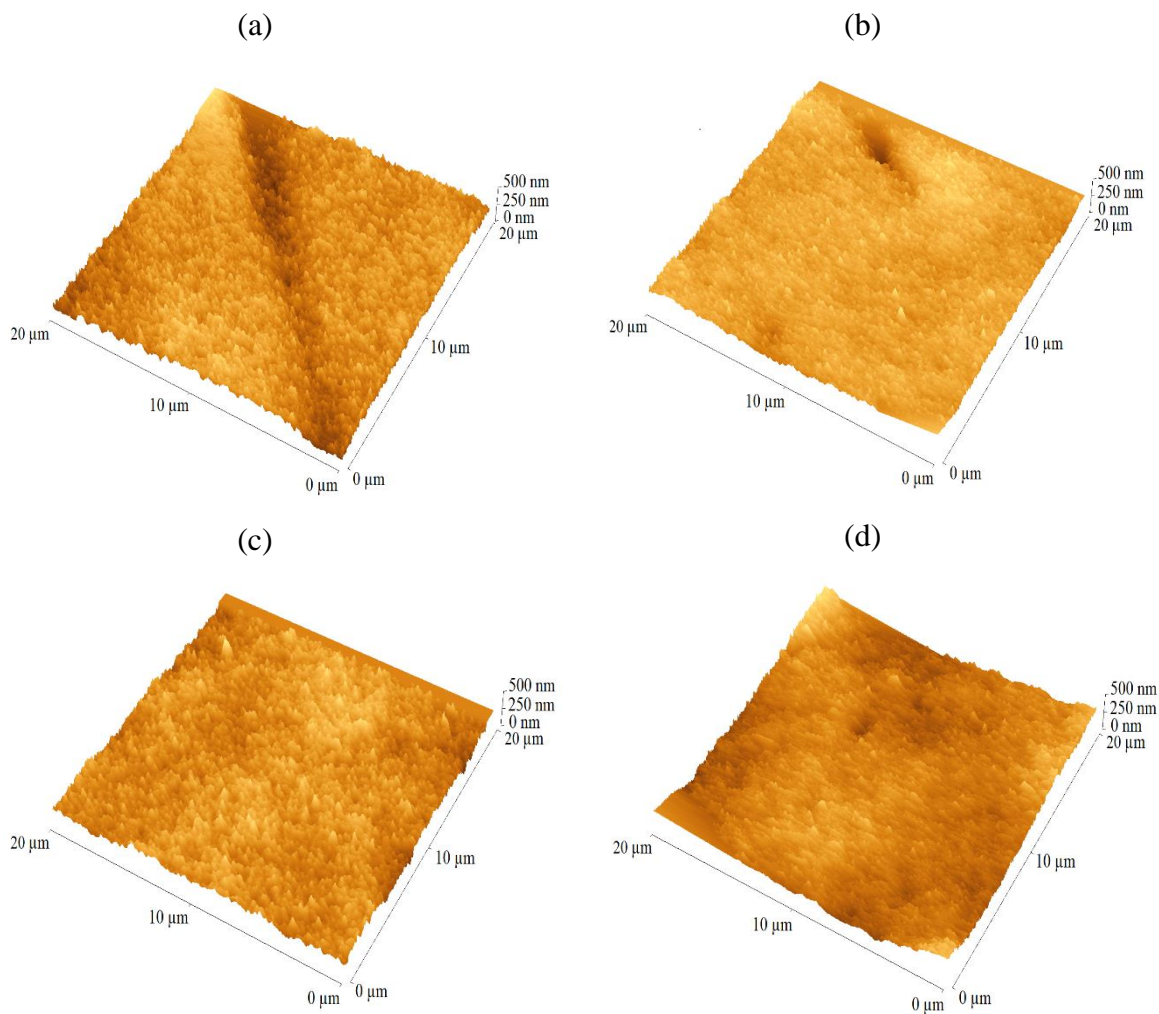
Rysunek 11. Przekroje SEM (a, b) oraz zdjęcia z mikroskopu optycznego (c, d) wybranych podłoży przygotowanych z 2 (a, c) i 3 warstw (b, d)  $\text{TiO}_2$

Kolejnym etapem badań było porównanie morfologii powierzchni  $\text{TiO}_2$  przed zanurzeniem w roztworze barwnika i po jego wyjęciu. W tym celu przygotowano roztwór barwnika N719 o stężeniu  $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , jako rozpuszczalnik wykorzystano mieszaninę acetonitrylu i *tert*-butanolu w stosunku objętościowym 1:1. Parametry opisujące morfologię powierzchni oraz grubości warstwy wyznaczone zarówno za pomocą mikroskopu sił atomowy, skaningowego mikroskopu elektronowego oraz mikroskopu optycznego zestawiono w tabeli 12.

Tabela 12. Grubości i parametry morfologiczne podłoży tlenkowych o różnych grubościach TiO<sub>2</sub>

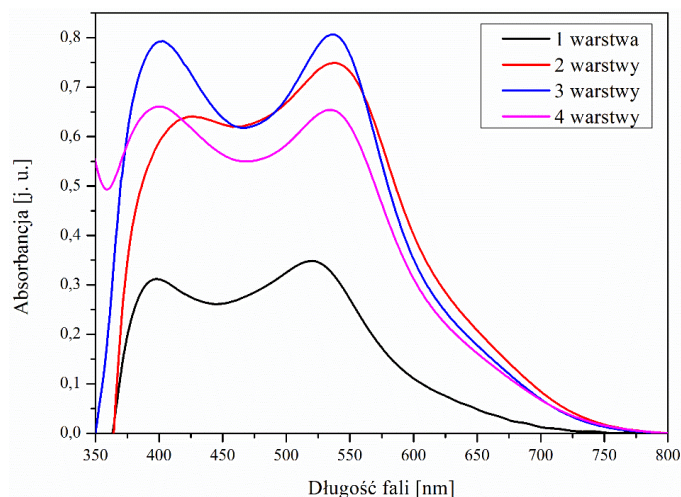
Liczba warstw TiO <sub>2</sub>		AFM	Mikroskop optyczny	SEM
		RMS [nm]	Grubość [μm]	Grubość [μm]
1	z N719	27	4,50	4,39
	bez N719	36	–	–
2	z N719	35	7,30	7,35
	bez N719	45	–	–
3	z N719	48	8,50	8,95
	bez N719	68	–	–
4	z N719	65	15	14,50
	bez N719	86	–	–

Obecność zakotwiczonych molekuł barwnika do podłoża TiO<sub>2</sub> nie wpływa w znaczący sposób na mierzoną grubość fotoanody. Warto zwrócić uwagę, że wyznaczone wartości grubości za pomocą dwóch niezależnych technik były do siebie zbliżone, a największa różnica wynosiła 0,5 μm dla najgrubszej warstwy. Na podstawie badań przeprowadzonych przy użyciu mikroskopu sił atomowych wyznaczono RMS powierzchni TiO<sub>2</sub> z lub bez przyłączonych molekuł barwnika N719. Analizując otrzymane wyniki, stwierdzono, że wraz ze wzrostem grubości rosła również wartość RMS badanych warstw TiO<sub>2</sub> zarówno bez zaadsorbowanych molekuł barwnika jak i z zakotwiczonymi cząsteczkami N719. Na podstawie danych zestawionych w tabeli 12 stwierdzono również, że każdorazowo obecność molekuł barwnika zakotwiczonych do mezoporowatego tlenku powodowała wygładzenie powierzchni w coraz większym stopniu wraz ze wzrostem grubości TiO<sub>2</sub>. Biorąc pod uwagę zmianę chropowatości poszczególnych podłoży można się zastanawiać nad jego wpływem na końcowe parametry fotowoltaiczne urządzenia, ponieważ z jednej strony wysoka wartość RMS może powodować mniejsze odbijanie padającego światła, co prawdopodobnie poprawia wydajność procesów PV. Z drugiej strony, bardziej jednolita i gładka powierzchnia fotoanody może wynikać z wypełnienia niektórych porów cząsteczkami barwnika, co wpływa na wzrost parametrów fotowoltaicznych [242]. Zdjęcia wybranych podłoży otrzymane za pomocą mikroskopii sił atomowych przedstawia rysunek 12. Niemniej jednak konieczne były dalsze badania jak chociażby określenie ilości zakotwiczonych molekuł barwnika do podłoża, co zrobiono na dalszym etapie pracy.



Rysunek 12. Zdjęcia podłoży składających się z dwóch lub trzech warstw  $\text{TiO}_2$  odpowiednio (a, c) bez barwnika oraz (b, d) z zakotwiczonymi molekułami barwnika N719

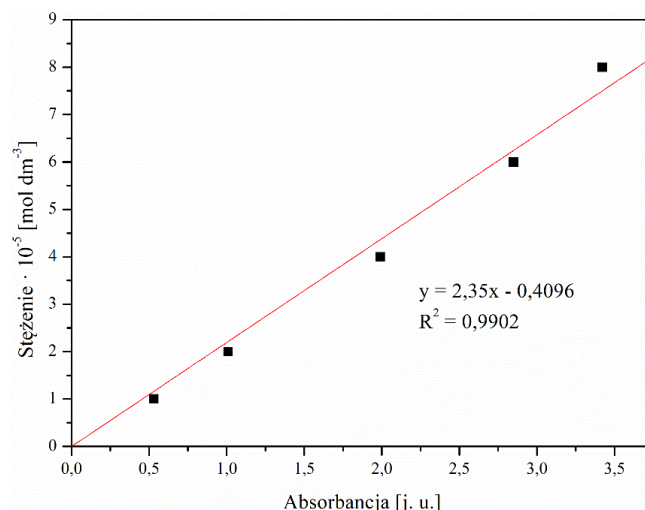
Z uwagi na fakt, iż warstwa  $\text{TiO}_2$  z cząsteczkami barwnika ma za zadanie absorbować promieniowanie padające, niezbędne jest również porównanie właściwości absorpcyjnych barwnika na podłożach o różnej grubości  $\text{TiO}_2$ . Warto pamiętać, że wraz ze wzrostem grubości  $\text{TiO}_2$  będzie zmieniała się ilość światła docierającego do molekuł barwnika z uwagi na odbicie od powierzchni i absorpcję przez  $\text{TiO}_2$  do około 400 nm. Rysunek 13 przedstawia widma absorpcyjne użytego barwnika N719 zaadsorbowanego do podłoży  $\text{TiO}_2$  o różnej grubości.



Rysunek 13. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis barwnika N719 zakotwiczonego do warstw TiO<sub>2</sub> o różnej grubości

Analizując przedstawione widma UV-Vis warstw TiO<sub>2</sub> z zakotwiczonymi molekułami barwnika N719 obserwowano wyraźną zależność między grubością tlenku tytanu(IV) a absorpcją fotoanody. Absorbancja fotoanody stopniowo rosła wraz ze zwiększającą się liczbą warstw TiO<sub>2</sub> od jednej do trzech. Jednak w przypadku czterech warstw TiO<sub>2</sub> absorbancja uległa obniżeniu. Z jednej strony najniższa intensywność absorpcji była obserwowana dla podłoża składającego się z jednej warstwy TiO<sub>2</sub>, co najprawdopodobniej było bezpośrednio związane z najmniejszą liczbą molekuł barwnika, które zakotwiczyły się do podłoża, co potwierdzały dalsze badania desorpcji związku N719. Z drugiej strony spadek intensywności absorpcji dla najgrubszej warstwy, mógł być spowodowany właśnie nadmierną grubością tlenku, co stanowiło fizyczną blokadę dla światła przed dotarciem do cząstek N719. [98] Ponadto dla każdej grubości podłoża określono na podstawie badań desorpcyjnych ilość przyłączonych molekuł barwnika do podłoża. Badania desorpcyjne rozpoczęto od przygotowania serii roztworów barwnika o stężeniach w zakresie  $1 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  i zarejestrowano dla nich widma absorpcyjne UV-Vis. Na podstawie otrzymanych widm wyznaczono prostą kalibracyjną zależności absorbancji od stężenia barwnika (rysunek 14). Dla roztworów barwnika powstałych w wyniku desorpcji z TiO<sub>2</sub> określono zakres absorpcji i na podstawie otrzymanych widm absorpcyjnych i prostej kalibracyjnej wyznaczono ilość zaadsorbowanego barwnika w przeliczeniu na powierzchnię 1 cm<sup>2</sup>. Dokładny opis desorpcji barwnika oraz wyznaczenia liczby molekuł barwnika zakotwiczonych do TiO<sub>2</sub> przedstawiono w części eksperymentalnej.





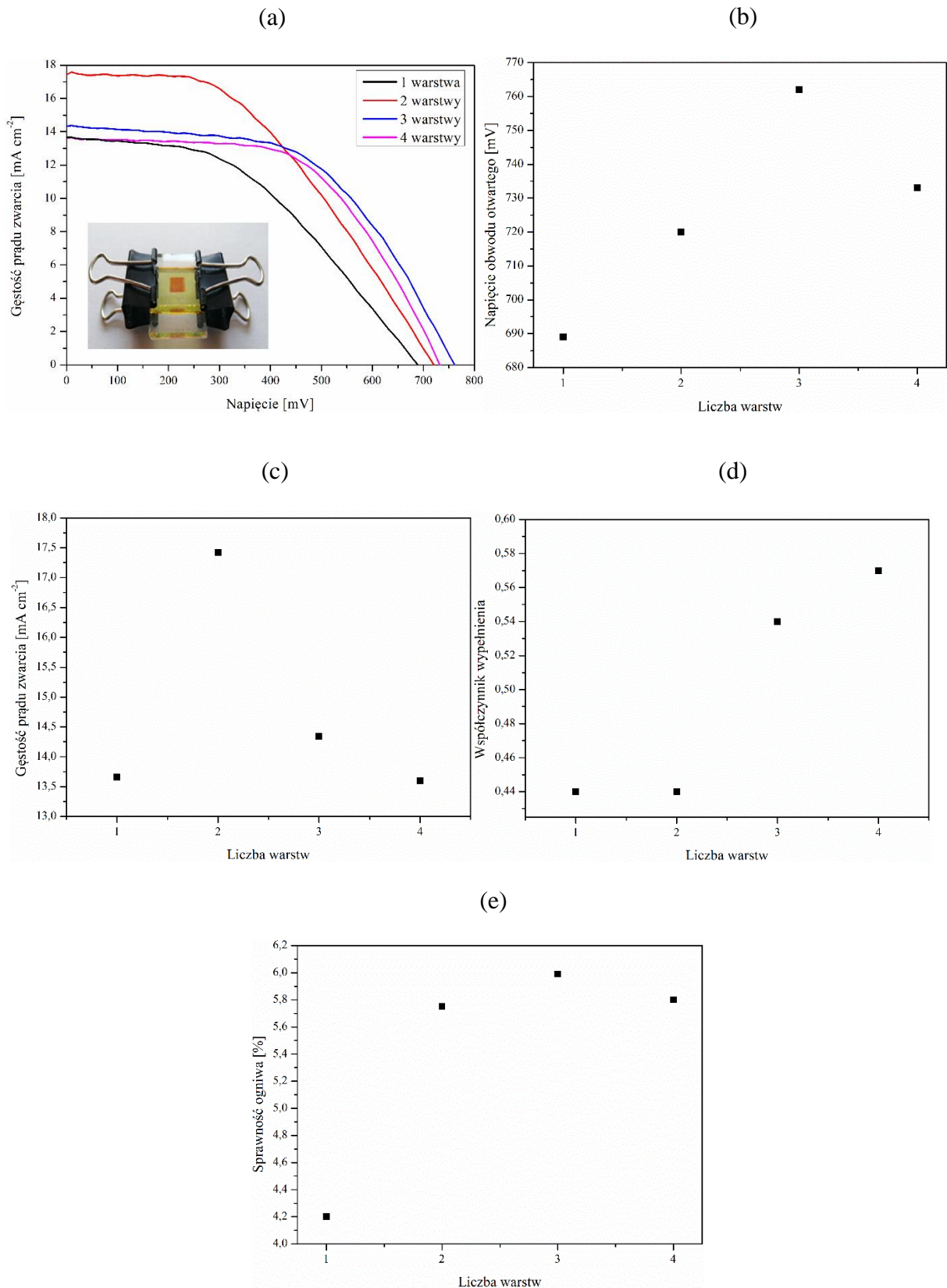
Rysunek 14. Prosta kalibracyjna wyznaczona dla barwnika N719 wyznaczona na podstawie pomiarów widm absorpcyjnych UV-Vis przygotowanych roztworów

Ostatnim elementem prowadzonych badań było określenie wpływu grubości warstwy półprzewodnika w fotoanodzie na parametry fotowoltaiczne przygotowanych ogniw. W tym celu wytworzono urządzenia o strukturze warstwowej zawierające kolejno szkło/FTO/TiO<sub>2</sub>@N719/EL-HSE/Pt/FTO/szkło. Dla tak przygotowanych ogniw słonecznych określono podstawowe parametry fotowoltaiczne, czyli  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF i PCE. Zebrane dane doświadczalne przedstawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Parametry fotowoltaiczne wytworzonych ogniw oraz zawartość barwnika w fotoanodzie o różnej grubości TiO<sub>2</sub>

Liczba warstw TiO <sub>2</sub>	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF	PCE [%]	Liczba moli barwnika [mol cm <sup>-2</sup> ]
1	689	13,66	0,44	4,20	$2,63 \cdot 10^{-7}$
2	720	17,42	0,44	5,75	$2,70 \cdot 10^{-7}$
3	762	14,34	0,54	5,99	$2,84 \cdot 10^{-7}$
4	733	13,60	0,57	5,80	$3,02 \cdot 10^{-7}$

Rysunek 15 przedstawia krzywe prądowo-napięciowe zarejestrowane oraz zależność poszczególnych parametrów fotowoltaicznych opisujących badane ogniwa PV od grubości warstwy półprzewodzącego tlenku tytanu(IV) dla wytworzonych urządzeń.



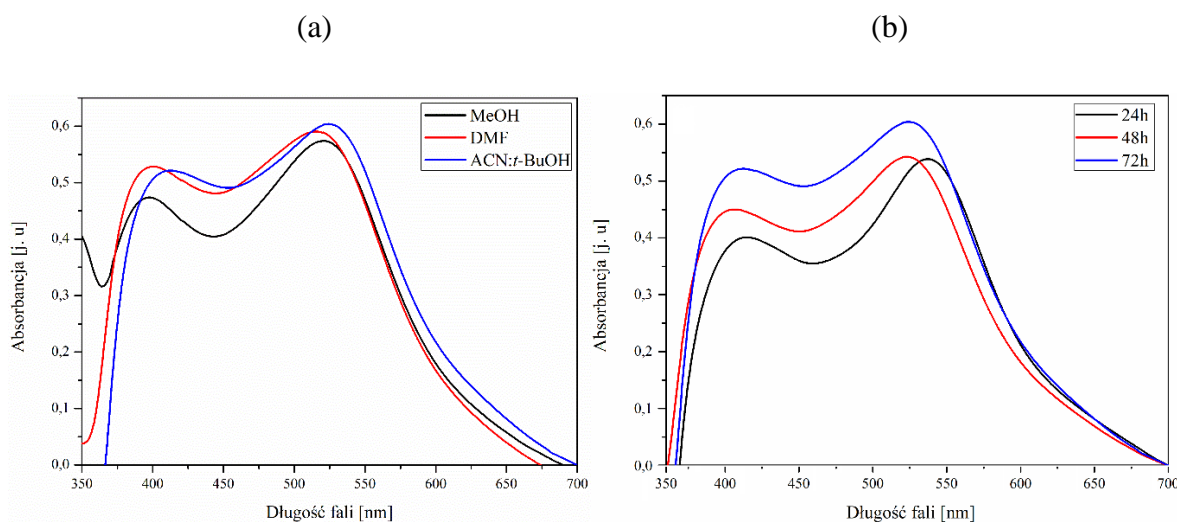
Rysunek 15. (a) Krzywe prądowo-napięciowe ogniw fotowoltaicznych (z przygotowanym ogniwem DSSC), zależność wartości (b) napięcia obwodu otwartego, (c) gęstości prądu zwarcia, (d) współczynnika wypełnienia, (e) sprawności urządzenia od grubości warstw  $\text{TiO}_2$

Analizując wyznaczone parametry fotowoltaiczne ogniw składających się z fotoanod o różnej grubości warstw  $\text{TiO}_2$ , stwierdzono, że pod kątem wydajności optymalna grubość wynosiła około  $8,5 \mu\text{m}$  i było to podłoże wytworzone przez trzykrotne naniesienie pasty  $\text{TiO}_2$ . Wartość PCE dla tego urządzenia była równa 5,99%. Zbliżone wartości PCE wyznaczono dla podłoży otrzymanych z dwóch i czterech warstw  $\text{TiO}_2$ , które wynosiły odpowiednio 5,75 i 5,80%. Najniższą wartością sprawności ogniwa słonecznego charakteryzowało się urządzenie, w którym zastosowano najcieńszą warstwę  $\text{TiO}_2$  (4,20%). Obok PCE warto jednak zwrócić uwagę na pozostałe parametry fotowoltaiczne, napięcie obwodu otwartego zmieniało się w zakresie 689 – 762 mV. Podobnie jak w przypadku PCE, najwyższą wartość  $V_{oc}$  uzyskano dla podłoża o grubości około  $8,5 \mu\text{m}$  (762 mV), natomiast najcieńsza warstwa  $\text{TiO}_2$  charakteryzowała się wartością napięcia obwodu otwartego wynoszącą 689 mV. Omawiając zależność grubości warstwy  $\text{TiO}_2$  od gęstości prądu zwarcia warto odnieść się dodatkowo do właściwości absorpcyjnych fotoanod, a także wyników badań desorpcji barwnika. Gęstość prądu zwarcia będzie w głównej mierze zależała od właściwości absorpcyjnych fotoanody, co jest bezpośrednio związane z ilością zaadsorbowanych molekuł barwnika. Warto jednak pamiętać, że takie porównania będą bardzo dobrze sprawdzały się przy jednakowych grubościach warstw  $\text{TiO}_2$  gdzie pochłanianie i odbijanie padającego światła przez podłoże tlenkowe będzie porównywalne. W tym przypadku porównując podłoża składające się z trzech i czterech warstw  $\text{TiO}_2$ , na podstawie widm absorpcyjnych można by wnioskować, że to właśnie cieńsza z warstw  $\text{TiO}_2$  ( $8,5 \mu\text{m}$ ) będzie posiadała większą liczbę zakotwiczonych molekuł barwnika. Sytuacja jest jednak odwrotna, gdyż liczba zakotwiczonych cząstek barwnika do podłoża  $\text{TiO}_2$  dla tych 3- i 4-warstwowych podłoży wynosi odpowiednio  $2,84 \cdot 10^{-7}$  i  $3,02 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ , co dodatkowo nie przekłada się na wyznaczone wartości  $J_{sc}$  (odpowiednio 14,34 i 13,60  $\text{mA cm}^{-2}$ ) i było najprawdopodobniej związane z fizyczną barierą, która ograniczała ilość światła docierającego do molekuł barwnika w przypadku grubszej warstwy  $\text{TiO}_2$ . W przypadku wartości FF obserwowano wzrost wraz z zastosowaniem grubszej warstwy tlenku tytanu(IV), pomijając najcieńszą warstwę. Tendencja taka również była dostrzegalna w niektórych publikacjach [98,99].

Podsumowując, dzięki przeprowadzonym badaniom stwierdzono, że najwyższą sprawnością (5,99%) charakteryzowało się ogniwo, w którym grubość  $\text{TiO}_2$  wynosiła około  $8,5 \mu\text{m}$ , czyli została otrzymana przez trzykrotne naniesienie pasty zawierającej cząstki  $\text{TiO}_2$  na podłoże szklane z FTO. Dlatego też to taką właśnie grubość  $\text{TiO}_2$  wybrano do prowadzenia dalszych badań.

### 3.1.2. Rodzaj rozpuszczalnika oraz czas zanurzenia anody w roztworze barwnika

Kolejnymi bardzo istotnymi czynnikami wpływającymi na zmianę parametrów absorpcyjnych fotoanod, a w konsekwencji parametrów fotowoltaicznych urządzeń jest rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika oraz czas pozostawienia warstwy TiO<sub>2</sub> w roztworze barwnika. Jak wynika z literatury kwestia wpływu rozpuszczalnika wykorzystywanego do przygotowania roztworu barwnika na właściwości fotoanody i ogniwa jest pomijana. Fakt ten był inspiracją do przeprowadzenia badań, aby poznać zależność między rodzajem rozpuszczalnika i czasem zanurzenia podłoża w roztworze a badanymi parametrami oraz podjęto próbę wyjaśnienia tych zjawisk. Do badań wybrano dwa rozpuszczalniki i jedną mieszaninę. Były nimi metanol (MeOH), *N,N*-dimetyloformamid (DMF) oraz mieszanina acetonitrylu i *tert*-butanolu (v:v, 1:1) (ACN:*t*-BuOH). Wpływ czasu określono przez zanurzenie anody w roztworach barwnika na 24, 48 i 72 h. Po odpowiednim czasie fotoanody wyjęto z roztworów barwnika, przepłukano i pozostawiono do wyschnięcia. Następnie zarejestrowano widma absorpcyjne tak przygotowanych fotoanod w zakresie UV-Vis. Wybrane widma absorpcyjne przedstawiono na rysunku 16.

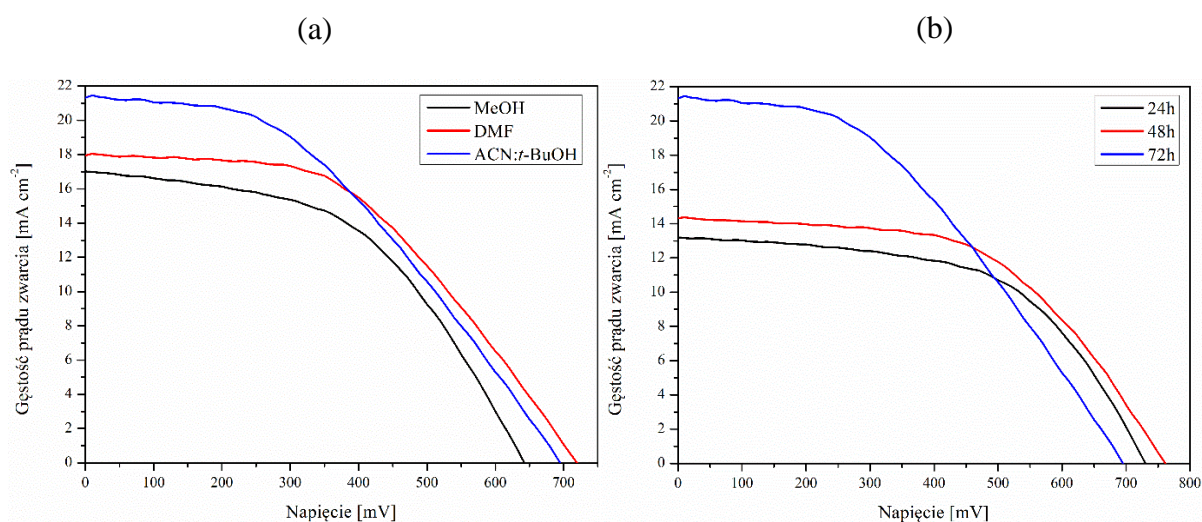


Rysunek 16. Widma absorpcyjne barwnika N719 zaadsorbowanego do TiO<sub>2</sub> dla różnych rozpuszczalników po 72 godzinach zanurzenia w roztworze oraz (b) dla mieszaniny ACN:*t*-BuOH po 24, 48 i 72 godzinach zanurzenia w roztworze

Analizując otrzymane wyniki oraz przedstawione wybrane widma stwierdzono zależność zarówno między rodzajem użytego rozpuszczalnika i czasem zanurzenia anody w roztworze barwnika a właściwościami optycznymi fotoanod. W pierwszej kolejności biorąc pod uwagę wpływ rodzaju użytego rozpuszczalnika do przygotowania roztworu barwnika można było zaobserwować głównie różnice w absorbancji w zakresie od 350 do 700 nm. Rysunek 16a

przedstawia widma absorpcji barwnika N719 zakotwiczonego do  $\text{TiO}_2$ . Najwyższą intensywnością absorpcji charakteryzowała się fotoanoda powstała w wyniku zanurzenia podłoża tlenkowego w roztworze ACN:*t*-BuOH. Dodatkowo zastosowanie tej mieszaniny nieznacznie rozszerzyło zakres absorpcji fotoanody w kierunku dłuższych fal. Mogłoby to sugerować, że w tym przypadku zakotwiczyło się najwięcej molekuł barwnika do podłoża  $\text{TiO}_2$ . Najniższą intensywność wykazywało widmo pochodzące od fotoanody przygotowanej przy użyciu metanolu. W celu przedstawienia wpływu czasu procesu adsorpcji wybrano jako rozpuszczalnik mieszaninę acetonitrylu i *tert*-butanolu (Rysunek 16b), ponieważ zapewniał najwyższą intensywność absorpcji w poprzednim badaniu, natomiast tendencja dla pozostałych fotoanod otrzymanych z metanolu i DMF-u była identyczna. Obserwowano wzrost absorbancji wraz z wydłużaniem czasu zanurzenia w roztworze barwnika. Jedynie w przypadku metanolu nie zaobserwowano zmian absorbancji wydłużając czas z 48 do 72 godzin.

Na dalszym etapie badań przygotowano ogniwa słoneczne z każdej z badanych fotoanod oraz zarejestrowano krzywe prądowo-napięciowe (rysunek 17), na podstawie których wyznaczono odpowiedź PV urządzeń. W tabeli 14 zebrano parametry fotowoltaiczne ogniw słonecznych, które przedstawiały wpływ rodzaju rozpuszczalnika oraz czasu zanurzenia podłoża tlenkowego w roztworze barwnika, a ponadto dla fotoanod o najdłuższym czasie przebywania w roztworze N719 wyznaczono liczbę moli barwnika zaadsorbowaną do  $\text{TiO}_2$ .



Rysunek 17. Krzywe prądowo-napięciowe zarejestrowane dla ogniw (a) otrzymanych przy użyciu różnych rozpuszczalników (po 72 h) oraz (b) przy zastosowaniu różnego czasu zanurzenia anody w roztworze barwnika

Tabela 14. Parametry fotowoltaiczne wytworzonych urządzeń DSSC

Rozpuszczalnik	Czas [h]	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF	PCE [%]	Liczba moli barwnika [mol cm <sup>-2</sup> ]
MeOH	24	562	14,73	0,36	3,20	–
	48	628	18,45	0,45	5,05	–
	72	642	17,29	0,50	5,32	1,64 · 10 <sup>-7</sup>
DMF	24	664	12,22	0,55	4,45	–
	48	696	16,64	0,50	5,70	–
	72	719	17,96	0,48	6,24	2,26 · 10 <sup>-7</sup>
ACN: <i>t</i> -BuOH	24	730	13,19	0,56	5,46	2,69 · 10 <sup>-7</sup>
	48	762	14,34	0,54	5,99	2,75 · 10 <sup>-7</sup>
	72	696	21,34	0,41	6,30	2,95 · 10 <sup>-7</sup>

W pierwszej kolejności analizując otrzymane parametry fotowoltaiczne pod kątem wpływu czasu zanurzenia w roztworze barwnika stwierdzono, że w większości przypadków wraz ze wzrastającym czasem rośnie również napięcie obwodu otwartego badanych urządzeń. Wyjątek stanowi ogniwo słoneczne otrzymane przez zanurzenie w mieszaninie ACN:*t*-BuOH w czasie 72 godzin (696 mV) względem identycznego ogniwa, dla którego ten czas wynosił 48 godzin (762 mV) i to właśnie dla niego wartość V<sub>oc</sub> była najwyższa spośród wyznaczonych. W pozostałych przypadkach (MeOH i DMF) wartości V<sub>oc</sub> rosły odpowiednio o 80 i 55 mV w zakresie czasowym między 24 a 72 godzinami. Porównując wartości J<sub>sc</sub> w zależności od czasu można wyciągnąć podobne wnioski jak w przypadku V<sub>oc</sub>, czyli wraz z wydłużaniem czasu zanurzenia w roztworze N719 rosła wartość J<sub>sc</sub> ogniwa. Jedynie w przypadku metanolu nastąpił spadek wartości gęstości prądu zwarcia o 1,16 mA cm<sup>-2</sup> podczas wydłużania czasu z 48 do 72 godzin. Największy wzrost wartości J<sub>sc</sub> stwierdzono stosując ACN:*t*-BuOH, gdzie różnica między 24 a 72 h wynosiła 8,15 mA cm<sup>-2</sup>. Odnosząc się do współczynnika wypełnienia (FF) zauważono, że przy zastosowaniu metanolu jako rozpuszczalnika wartość FF rosła wraz ze wzrostem czasu zanurzenia podłoża z poziomu 0,36 do 0,50 w badanym zakresie czasowym, natomiast w przypadku dwóch pozostałych roztworów i uzyskanych z nich fotoanod trend był odwrotny. Zarówno w przypadku wydłużania czasu zanurzenia w roztworach DMF i ACN:*t*-BuOH uzyskane z nich fotoanody, które służyły do wytworzenia ogniw powodowało obniżenie wartości FF o odpowiednio o 0,07 i 0,15. Jednakże biorąc pod uwagę całokształt wyznaczonych parametrów stwierdzono, że w każdym z badanych przypadków wydłużenie czasu powodowało wzrost sprawności ogniw słonecznych. To znaczy, że najwyższe sprawności dla każdego rozpuszczalnika uzyskano po 72 godzinach zanurzenia podłoża tlenkowego w roztworze barwnika i wynosiły one 5,32, 6,24 i 6,30% odpowiednio dla

MeOH, DMF-u i ACN:*t*-BuOH. Najwyższy wzrost sprawności obserwowano dla metanolu i wynosił on aż 2,12 punktu procentowego, a najniższy dla ACN:*t*-BuOH (0,84 punktu procentowego). Należy mieć jednakże na uwadze, że wpływ czasu zanurzenia w roztworze będzie zależał także od zastosowanego rozpuszczalnika oraz wykorzystanego barwnika, a tendencja nie zawsze będzie identyczną z tą opisaną, co ukazano między innymi w pracach [180,243–245].

Po omówieniu wpływu czasu zanurzenia w roztworze należy przejść do części poświęconej określeniu zależności między rodzajem zastosowanego rozpuszczalnika a wydajnością procesu PV badanych urządzeń DSSC. Podjęto próbę omówienia nie tylko wpływu rozpuszczalnika, ale również wyjaśnienie tego zjawiska, których to informacji w literaturze jest niewiele. Porównując wpływ rozpuszczalnika po czasie zanurzenia w roztworze barwnika wynoszącym 72 godziny, co dawało najwyższe sprawności. Stwierdzono, że ogniwo przygotowane przy użyciu DMF-u charakteryzowało się najwyższą wartością  $V_{oc}$  (719 mV) w porównaniu do pozostałych rozpuszczalników, dla których były to odpowiednio wartości 696 mV (ACN:*t*-BuOH) i 642 mV (MeOH). Wartości gęstości prądu w zależności od rozpuszczalnika zmieniały się następująco MeOH<DMF<ACN:*t*-BuOH w zakresie 17,29 – 21,34 mA cm<sup>-2</sup>. Wyznaczone wartości  $J_{sc}$  dobrze korelowały zarówno z widmami absorpcji przedstawionymi na rysunku 16a oraz z wyznaczoną liczbą moli barwnika zakotwiczonych do podłoża TiO<sub>2</sub> w zależności od użytego rozpuszczalnika. Najwięcej molekuł barwnika zaadsorbowało się w przypadku zastosowania mieszaniny ACN:*t*-BuOH ( $2,95 \cdot 10^{-7}$  mol cm<sup>-2</sup>) a najmniej dla MeOH ( $1,64 \cdot 10^{-7}$  mol cm<sup>-2</sup>). Dodatkowo warto zauważyć, że wydłużanie czasu w przypadku ACN:*t*-BuOH powodowało nieznaczny wzrost liczby zakotwiczonych molekuł, co świadczyło, że najważniejsze są początkowe godziny przebywania anody w roztworze, bo w tym czasie najintensywniej zachodzi proces kotwiczenia molekuł barwnika. W przypadku FF tendencja była dokładnie odwrotna, ponieważ najwyższą wartością charakteryzowało się ogniwo, którego fotoanodę otrzymano przy użyciu metanolu (0,50) a najniższą – ACN:*t*-BuOH (0,41). Tendencja zmian PCE ponownie dobrze opisywała zależność jak w przypadku  $J_{sc}$ , czyli MeOH<DMF<ACN:*t*-BuOH. To właśnie analizując sprawności poszczególnych ogniw najlepiej można zaobserwować wpływ rozpuszczalnika. W szczególności obserwując różnicę między najniższą wartością PCE dla metanolu i najwyższą dla ACN:*t*-BuOH, która wynosi blisko 1 punkt procentowy. Istotny jest fakt, że jedynie zmiana rozpuszczalnika powodowała wzrost wydajności urządzenia o 15,5%, a co należy zaznaczyć nie wynikało to z różnicy rozpuszczalności barwnika, ponieważ w każdym przypadku barwnik dobrze się rozpuszczał. Obserwowany efekt rozpuszczalnika starano się wyjaśnić biorąc pod uwagę reakcję

donor-akceptor pomiędzy rozpuszczalnikami a powierzchniowymi grupami hydroksylowymi  $\text{TiO}_2$  [182]. Stwierdzono, że tzw. liczba donorowa (DN, z ang. *Donor Number*) rozpuszczalnika ma szczególne znaczenie dla oddziaływania pomiędzy rozpuszczalnikiem a grupami hydroksylowymi  $\text{TiO}_2$ . Liczba donorowa została zdefiniowana jako ujemna entalpia reakcji kompleksowania zasad Lewisa z referencyjnym kwasem Lewisa ( $\text{SbCl}_5$ ) w 1,2-dichloroetanie [246]. Liczba donorowa MeOH, DMF, ACN i *t*-BuOH wynosiła odpowiednio 19, 26,6, 14,1 i 38 kcal mol<sup>-1</sup> [247]. Można zatem wnioskować, że rozpuszczalniki charakteryzujące się wyższą wartością DN (większą zasadowością Lewisa) oddziaływały silniej z powierzchnią  $\text{TiO}_2$ , która jest kwasem Lewisa. Zatem rozpuszczalniki o wyższej wartości DN będą powodowały zakotwiczenie większej ilości cząsteczek barwnika do powierzchni  $\text{TiO}_2$  [182]. Przedstawione wyniki wskazują, że wraz ze wzrostem wartości DN rozpuszczalnika wzrastała liczba cząsteczek barwnika zakotwiczonych na powierzchni  $\text{TiO}_2$ .

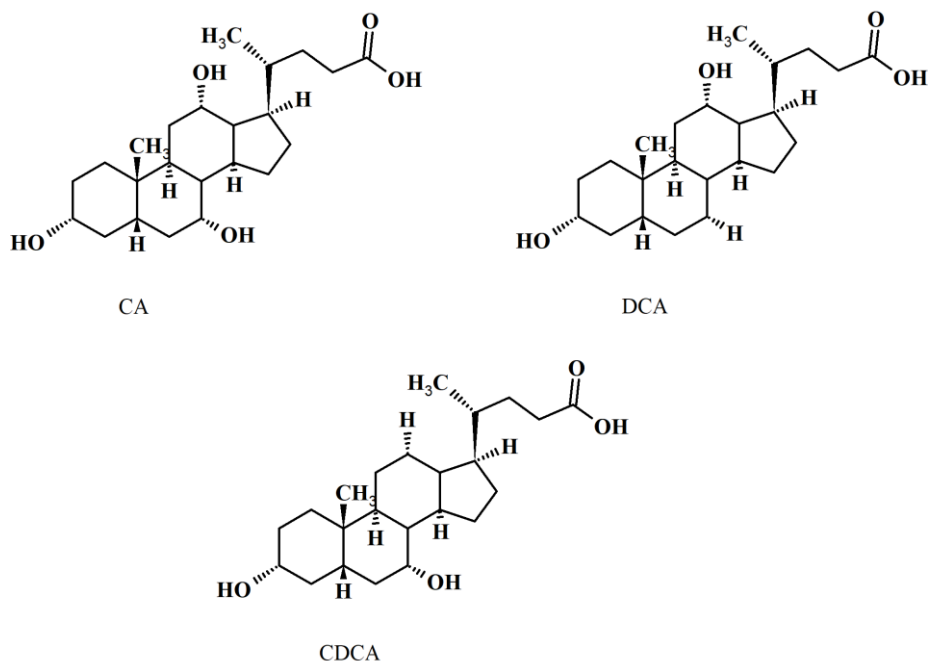
Podsumowując, na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdzono, że wraz ze wzrostem czasu zanurzenia podłoża tlenkowego w roztworze barwnika wzrastała sprawność w przypadku każdego z trzech rozważanych rozpuszczalników, czyli najkorzystniejszym czasem były 72 godziny jednak nie jest to stała zależność i może się zmienić w zależności od użytego barwnika. Dodatkowo określono wpływ rozpuszczalnika na wydajność urządzenia i liczbę kotwiczonych molekuł barwnika do podłoża  $\text{TiO}_2$ . Wykazano, że najkorzystniejszy efekt daje zastosowanie mieszaniny ACN:*t*-BuOH, natomiast najniższą sprawność wyznaczono dla urządzenia otrzymanego z metanolu. Dlatego też w dalszych badaniach stosowano mieszaninę ACN:*t*-BuOH.

### 3.1.3. Zastosowanie koadsorbentów

Dodatek koadsorbentu do roztworu barwnika wpływa na obniżenie stopnia agregacji molekuł związku chemicznego, a w konsekwencji obniża udział niekorzystnego procesu rekombinacji ładunków. Działanie koadsorbentu polega na zakotwiczeniu się do powierzchni  $\text{TiO}_2$  w miejsce cząsteczek barwnika, a tym samym odseparowuje je od siebie. [129,248–250] Jednymi z najczęściej stosowanych koadsorbentów są pochodne kwasu cholowego. Wyróżnia się wśród nich trzy związki, a mianowicie sam kwas cholowy (CA), kwas deoksycholowy (DCA) oraz kwas chenodeoksycholowy (CDCA). Najczęściej w publikacjach znajdowano badania dotyczące zastosowania jednego z tych związków, natomiast bardzo rzadko występowało ich porównanie, jak na przykład w jednej z nielicznych prac [249], gdzie jednak zastosowano inny barwnik (SJW-E1) niż N719. Stąd właśnie stwierdzono, że warto podjąć próbę określenia najkorzystniejszego koadsorbenta dla barwnika N719 i wyjaśnienia tego

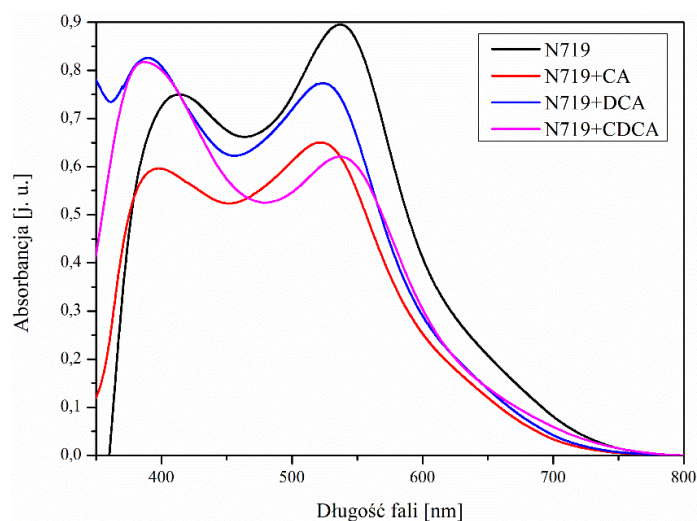


zjawiska wspomagając się obliczeniami DFT. Struktury omawianych związków przedstawiono na rysunku 18.



Rysunek 18. Struktury chemiczne zastosowanych koadsorbentów

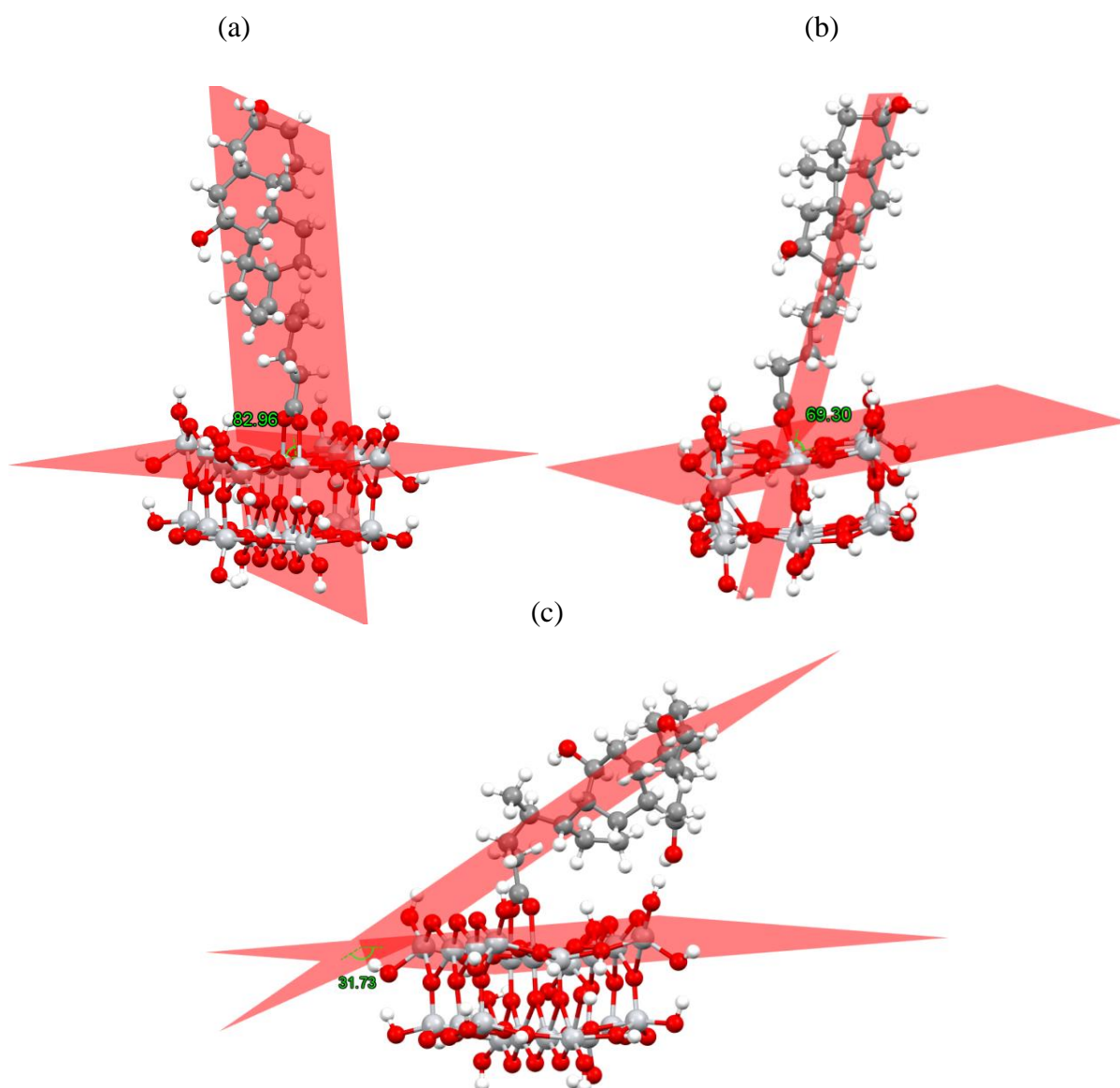
Koadsorbenty kotwiczą się do podłoża  $\text{TiO}_2$  poprzez grupy karboksylowe, podobnie jak barwniki. Badanie wpływu zastosowania CA, DCA i CDCA rozpoczęto od określenia właściwości absorpcyjnych UV-Vis fotoanod. Przyjęto stężenie koadsorbentów w roztworze barwnika wynoszące 10 mM. Widma absorpcyjne fotoanod zawierających zaadsorbowane molekuly barwnika N719 oraz odpowiednich koadsorbentów przedstawiono na rysunku 19. W celu przygotowania fotoanod wykorzystano mieszaninę  $\text{ACN}:t\text{-BuOH}$ .



Rysunek 19. Widma absorpcyjne fotoanod z N719 oraz badanymi koadsorbentami

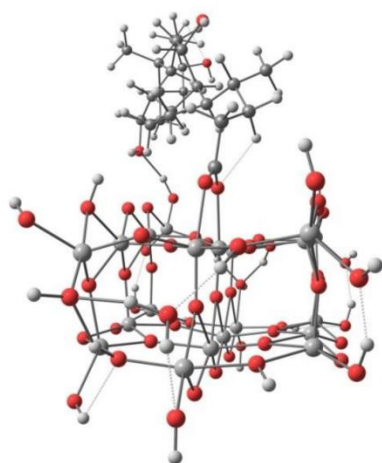
Analizując widma absorpcyjne fotoanod zawierających barwnik N719 z i bez koadsorbentów, zauważono, że użycie każdego z badanych koadsorbentów powodowało obniżenie intensywności absorpcji głównie przy niższych energiach. Natomiast zastosowanie kwasu chenodeoksycholowego powodowało największy spadek intensywności absorpcji, co mogło być bezpośrednio związane z zakotwiczeniem się największej liczby molekuł CDCA do podłoża.

Wśród wymienionych i badanych koadsorbentów w literaturze głównie wskazuje się kwas chenodeoksycholowy i jego znaczący wpływ na parametry fotowoltaiczne urządzeń. Ponadto CDCA nie tylko stabilizuje cały układ barwnik podłoża, ale także zapobiega powierzchniowym naprężeniom rozciągającym wywołanym przez monowarstwę barwnika. [251,252] Biorąc pod uwagę strukturę chemiczną CA, DCA i CDCA różnią się one podstawnikami. W literaturze brak jest wyjaśnienia wpływu właśnie struktury chemicznej tych koadsorbentów na właściwości fotowoltaiczne ogniw słonecznych. Dlatego też, aby wyjaśnić tę zależność zaproponowano obliczenia DFT. Optymalizacje geometryczne i obliczenia teoretyczne przeprowadzono z wykorzystaniem funkcji B3LYP z 6-31G(d) i wyniki opisano w [148]. Obliczenia wykazały, że zaadsorbowana cząsteczka CDCA jest prawie prostopadła ( $82,96^\circ$ ) do powierzchni  $\text{TiO}_2$ . Nachylenie szkieletu węglowego dla DCA i CA wynosi odpowiednio  $69,30$  i  $31,73^\circ$  (rysunek 20).



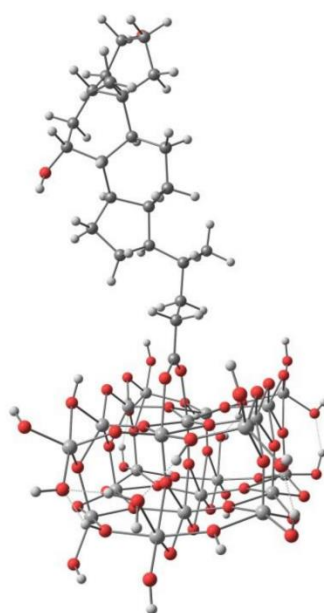
Rysunek 20. Wyznaczone kąty między powierzchnią TiO<sub>2</sub> a szkieletem (a) CDCA, (b) DCA i (c) CA

W ramach obliczeń DFT wyznaczono również energie adsorpcji koadsorbentów do powierzchni TiO<sub>2</sub>. Stwierdzono, że wysoka energia adsorpcji, najwyższe wartości energii swobodnej Gibbsa ( $G_{\text{ads}}$ ) i wygięta geometria szkieletu węglowego zaadsorbowanej cząsteczki CA wskazywały na najmniejszą przydatność do zastosowania w ogniwach słonecznych spośród badanych cząsteczek (rysunek 21). Energie adsorpcji cząsteczek CDCA i DCA są zbliżone, jednak biorąc pod uwagę prawie prostopadłe ułożenie cząsteczki CDCA i nieco wyższą wartość  $G_{\text{ads}}$ , można przyjąć, że CDCA jest lepszym koadsorbentem niż DCA. Korzyścią wynikającą z prostopadłego ułożenia CDCA względem TiO<sub>2</sub> jest możliwość zakotwiczenia większej liczby molekuł koadsorbentu, co zostało potwierdzone w badaniach desorpcyjnych barwnika i wpływa to na ograniczenie procesów konkurencyjnych w ogniwie [253].

Ti<sub>21</sub>O<sub>54</sub>H<sub>24</sub>··CA

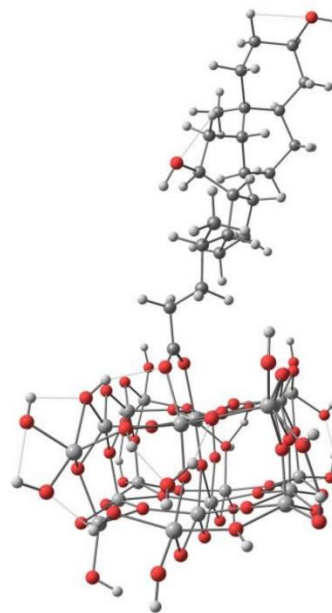
$$G_{\text{ads}} = -22.41 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\text{ads}} = -44.82 \text{ kcal/mol}$$

Ti<sub>21</sub>O<sub>54</sub>H<sub>24</sub>··CDCA

$$G_{\text{ads}} = -18.23 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\text{ads}} = -35.92 \text{ kcal/mol}$$

Ti<sub>21</sub>O<sub>54</sub>H<sub>24</sub>··DCA

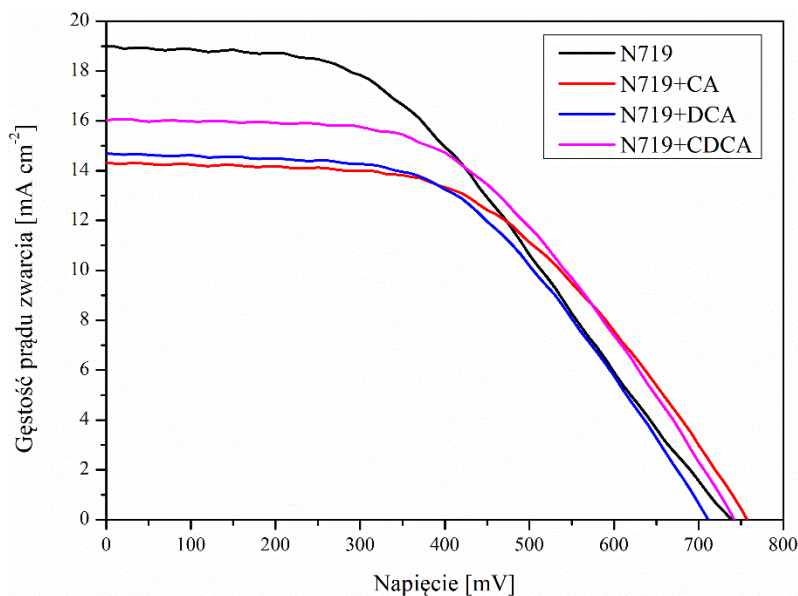
$$G_{\text{ads}} = -17.18 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\text{ads}} = -36.77 \text{ kcal/mol}$$

Rysunek 21. Modele koadsorbentów zaadsorbowanych do podłoża TiO<sub>2</sub>

Wyniki badań właściwości absorpcyjnych oraz obliczeń teoretycznych zostały poparte przez wytworzenie ogniw fotowoltaicznych, zarejestrowanie krzywych prądowo-napięciowych oraz wyznaczenie parametrów PV.

Przeprowadzono również badania fotoanod z różnymi koadsorbentami wykorzystując mikroskopię AFM. Porównując RMS fotoanod z różnymi koadsorbentami nie stwierdzono znaczących różnic. Wyznaczone wartości RMS zawierały się w zakresie 44 – 50 nm w odniesieniu do elektrody zawierającej tylko N719 (55 nm). Nieznaczące różnice między fotoanodami z koadsorbentami a fotoanodą zawierającą tylko N719 mogły być spowodowane faktem, iż kwas cholowy i jego pochodne również kotwiczyły się do powierzchni TiO<sub>2</sub>, a z racji mniejszych rozmiarów powodowały w większym stopniu wygładzenie powierzchni. Na podstawie badań desorpcyjnych stwierdzono, że zastosowanie koadsorbentów obniża liczbę przyłączanych molekuł barwnika w odniesieniu do fotoanody referencyjnej. W najmniejszym stopniu obserwowano to dla DCA ( $2,63 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ ), a w największym dla CDCA ( $2,49 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ ). Krzywe prądowo-napięciowe zarejestrowane dla badanych ogniw DSSC przedstawiono na rysunku 22 a parametry fotowoltaiczne zebrano w tabeli 15.



Rysunek 22. Krzywe prądowo-napięciowe ogniw słonecznych zawierających N719 i koadsorbenty

Tabela 15. Parametry fotowoltaiczne ogniw barwnikowych zawierających badane koadsorbenty i N719

Koadsorbent	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF	PCE [%]	Liczba moli barwnika [mol cm <sup>-2</sup> ]
brak	738	18,98	0,43	5,97	$2,71 \cdot 10^{-7}$
CA	758	14,31	0,52	5,82	$2,57 \cdot 10^{-7}$
DCA	712	14,63	0,52	5,57	$2,63 \cdot 10^{-7}$
CDCA	742	16,04	0,51	6,22	$2,49 \cdot 10^{-7}$

Analizując dane zawarte w tabeli 15 stwierdzono, że zgodnie z obliczeniami DFT użycie koadsorbentu CDCA powodowało korzystny wpływ na sprawność ogniwa słonecznego. Obserwowano nieznaczny wzrost wartości  $V_{oc}$  względem ogniwa referencyjnego (niezawierającego koadsorbentu) o 4 mV. Warto zauważyć, że to w przypadku CA wzrost napięcia obwodu otwartego był najwyższy i wynosił 20 mV. Użycie DCA spowodowało spadek wartości  $V_{oc}$  do poziomu 712 mV. Spadek wartości  $J_{sc}$  w przypadku każdego z ogniw DSSC względem urządzenia referencyjnego było spowodowane przyłączeniem się mniejszej liczby molekuł barwnika, co zresztą potwierdzały wyznaczone wartości liczby moli barwnika zakotwiczonego do  $TiO_2$  na podstawie badań desorpcyjnych. Dodatkowo wyniki te dobrze korelują z widmami absorpcyjnymi (rysunek 19) oraz wartościami gęstości prądu. Co prawda ogniwo z CDCA charakteryzowało się najniższą absorbancją i najniższą liczbą przyłączonych

molekuł barwnika, ale najwyższym  $J_{sc}$ , co najprawdopodobniej było związane z faktem, iż ten koadsorbent powodował w największym stopniu obniżenie udziału procesów rekombinacji ładunków. Wniosek ten jest poparty wzrostem wartości FF względem ogniwa referencyjnego (o 0,08). Warto zauważyć, że zastosowanie każdego z koadsorbentów powodowało wzrost wartości FF. Biorąc pod uwagę wydajności konwersji energii stwierdzono, że największy wzrost odnotowano dla urządzenia zawierającego koadsorbent CDCA (6,22%) o 0,25 punktu procentowego w stosunku do ogniwa referencyjnego. Natomiast w przypadku zastosowania koadsorbentów CA i DCA obserwowano obniżenie wartości PCE względem ogniwa referencyjnego (5,97%) odpowiednio o 0,15 i 0,40 punktu procentowego.

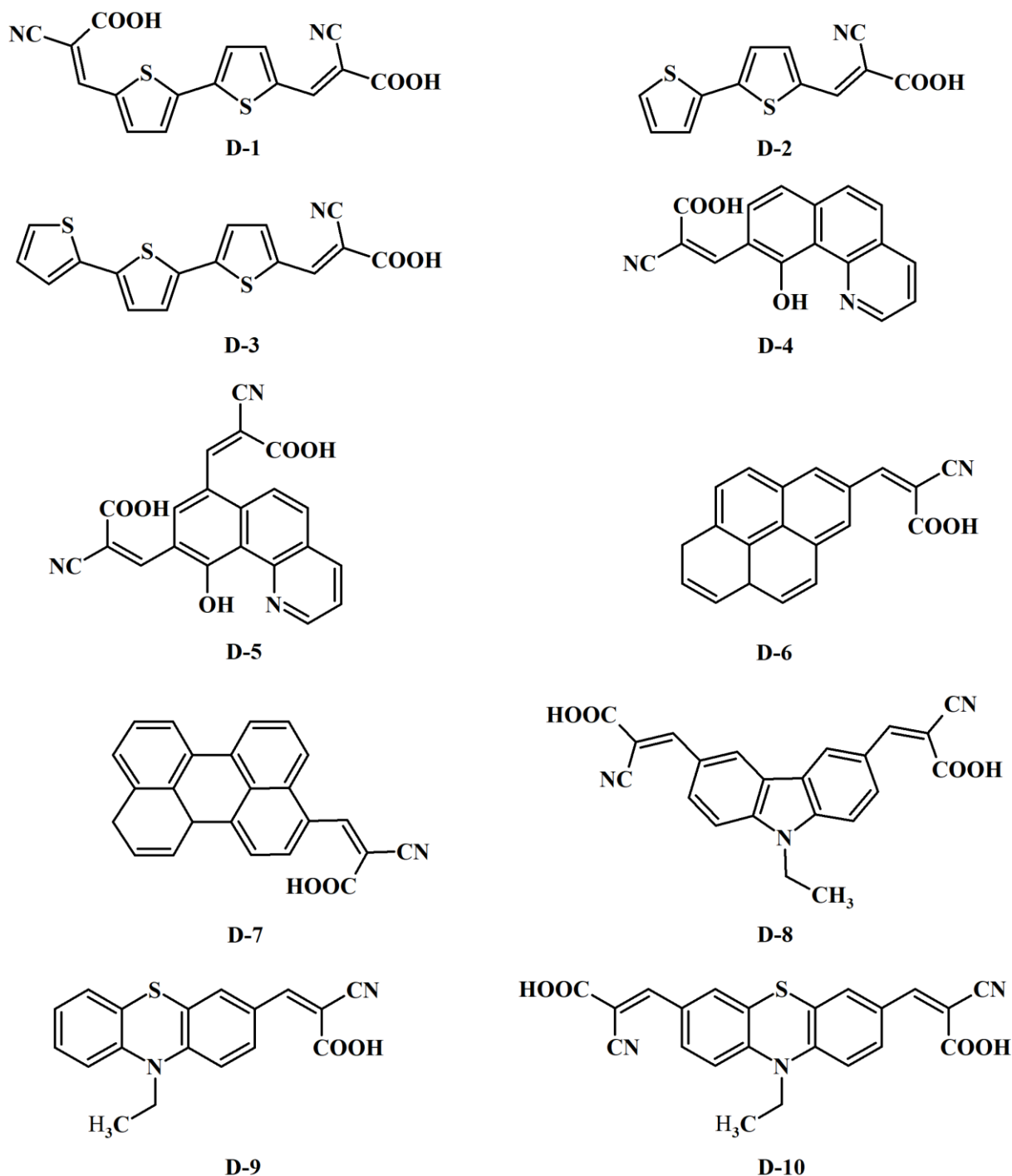
Podsumowując, przeprowadzono badania w celu określenia wpływu trzech koadsorbentów (CA, DCA i CDCA) na parametry fotowoltaiczne ogniw słonecznych z N719. Stwierdzono, że najkorzystniejszy wpływ na wydajność ogniwa miało zastosowanie kwasu chenodeoksycholowego, co pozwoliło na osiągnięcie sprawności wynoszącej 6,22%. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki, do dalszych badań wybrano koadsorbent CDCA.

Kolejną modyfikacją było ogrzanie podłoża tlenkowego do temperatury 80 °C przed zanurzeniem w roztworze barwnika. Zmianę w metodzie przygotowania testowano na barwniku N719. Ogrzanie warstwy  $TiO_2$  miało za zadanie aktywację powierzchniowych grup hydroksylowych, a w konsekwencji przyspieszenie procesu kotwiczenia oraz zwiększenie stopnia tworzenia się wiązań między grupą kotwiczącą w barwniku a podłożem. Efektem tego było zwiększenie ilości barwnika zaadsorbowanego do podłoża, co potwierdzono na podstawie badań absorpcyjnych w zakresie UV-Vis. Następnie skonstruowano ogniwa barwnikowe i zarejestrowano krzywe prądowo-napięciowe na podstawie których wyznaczono parametry fotowoltaiczne wynoszące odpowiednio 738 mV, 18,98 mA  $cm^{-2}$ , 0,43 i 5,97% (bez ogrzewania) oraz 723 mV, 20,19 mA  $cm^{-2}$ , 0,42 i 6,29% (ogrzewając do temp. 80 °C).

### **3.2. Zastosowanie nowych barwników organicznych w ogniwach**

Kompleksy metali szczególnie rutenu (II) (N719 i N3) są najczęściej wykorzystywanymi barwnikami, jak to wykazano w części literaturowej niniejszej dysertacji. Zapewniają one stosunkowo wysoką sprawność ogniw DSSCs, aczkolwiek ze względu na wysokie koszty produkcji, trudności syntetyczne, kwestie środowiskowe oraz niskie molowe współczynniki absorpcji poszukiwane są barwniki niezawierające atomów metali [53]. Badania związane z DSSC w znacznej mierze koncentrują się na poprawie sprawności i obniżeniu kosztów przygotowania, co często wynika właśnie z zastosowanego barwnika. Za najbardziej obiecujące barwniki uważane są związki organiczne niezawierające atomów metalu o strukturze

donor(D)- $\pi$ -akceptor(A), w których część akceptorowa zakotwicza barwnik do powierzchni tlenku metalu. Taki układ jest kluczowy dla uzyskania silnej absorpcji światła widzialnego, wydajnego procesu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku oraz sprzyja wstrzykiwaniu elektronów do warstwy półprzewodnikowej. Do badań wybrano barwniki spośród serii związków o strukturze A- $\pi$ -D syntezowanych w zespole promotora niniejszej pracy, zawierających, jako jednostkę kotwiczącą grupę kwasu cyjanoakrylowego i różne elementy donorowe. Związki wytypowano po przeprowadzeniu analizy ich kluczowych właściwości dla zastosowań, jako barwniki w DSSCs. Budowę chemiczną wybranych do badań związków przedstawia rysunek 23.



Rysunek 23. Budowa chemiczna wybranych barwników zastosowanych w ogniwach DSSC

Z grupy związków opisanych w pracach [144, 229, 233] do przygotowania ogniw wyselekcjonowano kwas 5,5'-bis(2-cyjanobitiofenoakrylowy) (**D-1**), kwas 2-cyano-3-tiofen-2-yloakrylowy (**D-2**), kwas 2-cyano-3-(2,2',5,2''-tertiofen-5-yloakrylowy) (**D-3**), kwas 10-hydroksybenzo[*h*]chinolino-9-cyjanoakrylowy (**D-4**), kwas 10-hydroksybenzo[*h*]chinolino-7,9-di(cyjanoakrylowy) (**D-5**), kwas 2-cyano-1-pirenoakrylowy (**D-6**), kwas 2-cyano-1-perylenoakrylowy (**D-7**), kwas 9-etylokarbazol-3,6-bis-2-cyano-1-akrylowy (**D-8**), kwas 2-cyano-3-(10*H*-etylo-fenotiazyn-3-ylo)akrylowy (**D-9**) i kwas 3,3'-(10-etylo-10*H*-fenotiazyna-

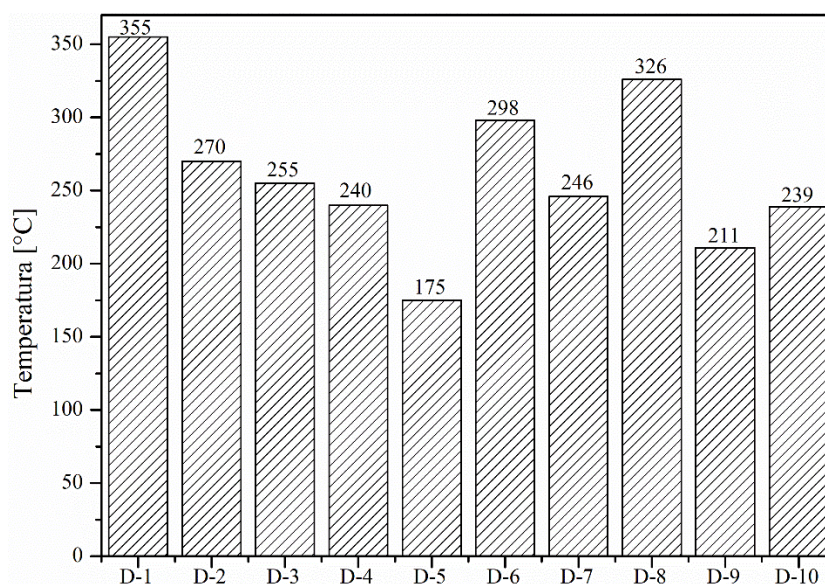


3,7-ylo)bis(2-cyjanoakrylowy) (**D-10**). Związki **D-6** i **D-9** są opisane w literaturze [254,255] oraz były badane pod kątem wykorzystania w DSSCs. Natomiast **D-7** jest związkiem nowym jeszcze nieopublikowanym.

O wyborze związków mogących pełnić rolę barwnika prezentowanych na rysunku 23 zdecydowały ich właściwości termiczne, absorpcyjne z zakresu UV-vis, przerwa energetyczna i poziomy HOMO i LUMO, które zostaną omówione w kolejnym podrozdziale.

### 3.2.1. Właściwości wybranych związków (D-1 – D-10)

Rozważając zastosowanie nowych barwników w ogniwach słonecznych istotnym elementem jest określenie ich stabilności termicznej, gdyż będą wystawione na działanie zmiennych warunków temperaturowych. W tym celu za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej określono temperatury topnienia ( $T_m$ ). Na rysunku 24 przedstawiono wyznaczone temperatury topnienia wyselekcjonowanych związków.

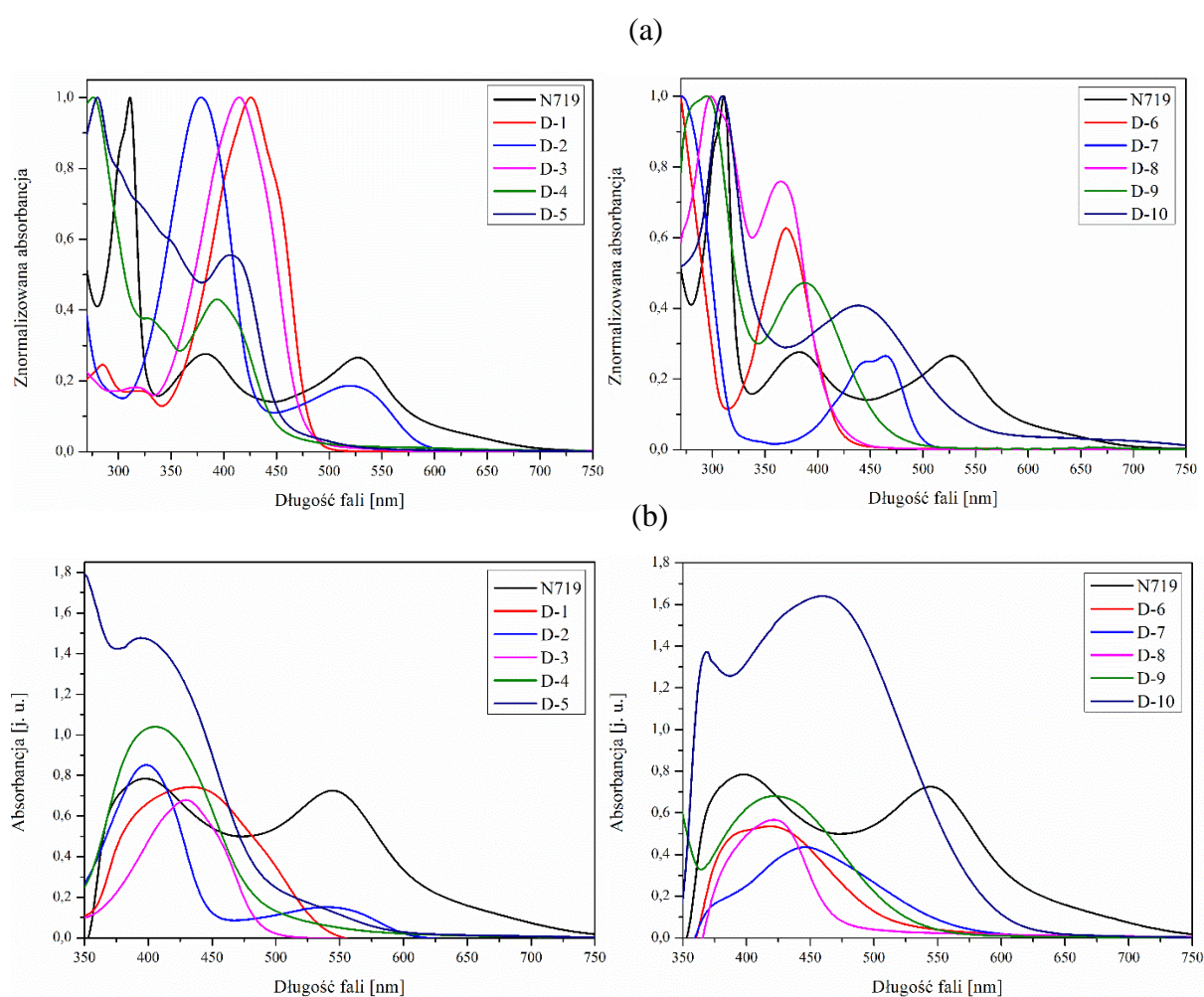


Rysunek 24. Diagram przedstawiający temperatury topnienia wybranych związków

Temperatury topnienia wybranych związków chemicznych dla zastosowania jako barwniki w ogniwach DSSC mieściły się w zakresie 175 – 355 °C. Najwyższa wartość  $T_m$  była charakterystyczna dla barwnika bitiofenowego z dwiema grupami kwasu cyjanoakrylowego (**D-1**), ponadto również wysoką wartością temperatury topnienia charakteryzował się barwnik będący pochodną karbazolu z dwiema grupami kotwiczącymi (**D-8**). Najniższą wartość  $T_m$  wykazywał barwnik będący pochodną chinoliny z dołączonymi w pozycji 7 i 9 dwiema grupami kwasu cyjanoakrylowego (**D-5**). Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że

wszystkie badane związki charakteryzowały się odpowiednimi właściwościami termicznymi pod kątem zastosowania w ogniwach barwnikowych.

Właściwości absorpcyjne były jednymi z najistotniejszych parametrów charakteryzujących związki chemiczne pod kątem zastosowania jako barwniki w tego typu ogniwach fotowoltaicznych. Z uwagi na ich dobrą rozpuszczalność roztwory przygotowano przy użyciu DMF-u. Zakresy absorpcji wyznaczono dla roztworów o stężeniu  $3 \cdot 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  oraz fotoanod, czyli podłoży szklanych pokrytych FTO i  $\text{TiO}_2$  z zakotwiczonymi molekułami poszczególnych barwników. Zebrane widma absorpcyjne dla roztworów i fotoanod otrzymanych przy wykorzystaniu DMF-u przedstawiono na rysunku 25.



Rysunek 25. Widma absorpcyjne UV-Vis (a) roztworów barwników oraz (b) fotoanod po 24 godzinach zanurzenia podłoża w roztworach wybranych barwników

Wartości maksimów absorpcji oraz molowe współczynniki absorpcji dla roztworów zebrano w tabeli 16.

Tabela 16. Właściwości absorpcyjne UV-vis wybranych związków do przygotowania ogniw barwnikowych

Barwnik	Roztwór	TiO <sub>2</sub>
	$\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	$\lambda_{\max}$ [nm]
N719	311 (49 667), 383 (16 667), 527 (16 000)	398, 544
D-1	425 (37 000)	435
D-2	378 (32 667), 520 (5 667)	398, 540
D-3	415 (26 000)	430
D-4	276 (16 000), 330 (6 000), 394 (6 667)	406
D-5	280 (18 000), 302 <sup>ug</sup> (14 000), 350 (10 667), 406 (10 000)	348, 395
D-6	270 (47 667), 370 (30 000)	419
D-7	271 (54 000), 448 (13 333), 464 (14 333)	316, 446
D-8	298 (12 333), 314 <sup>ug</sup> (11 333), 365 (9 333)	421
D-9	295 (7 333), 388 (3 667)	314, 422
D-10	309 (19 333), 438 (8 000)	369, 460

<sup>ug</sup> – ugięcie

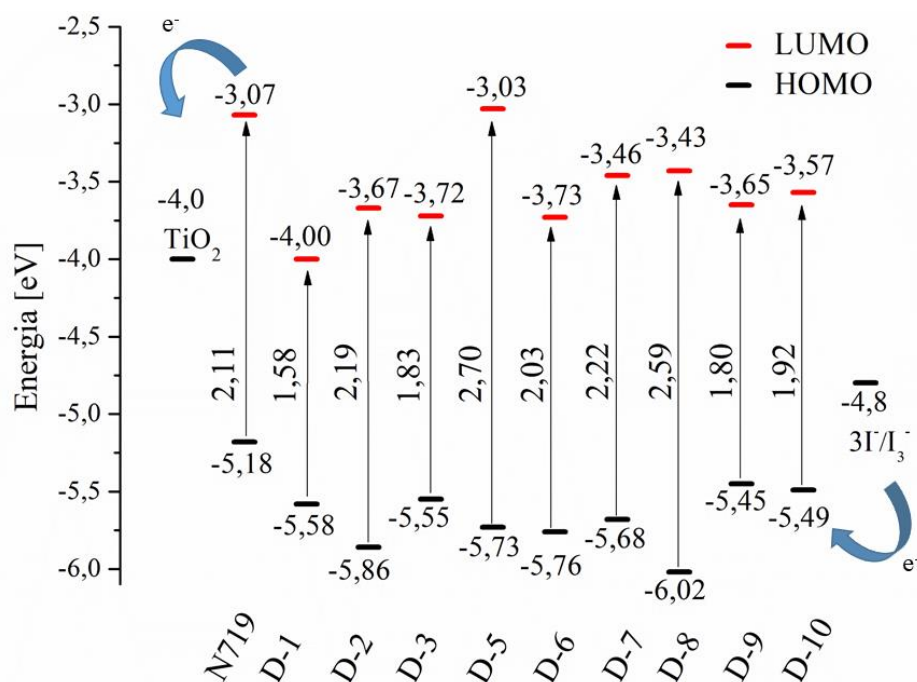
Z punktu widzenia zastosowania badanych związków chemicznych jako materiałów absorbujących promieniowanie słoneczne, istotny był w szczególności zakres 425 – 750 nm, ponieważ to właśnie w tym zakresie jego natężenie jest największe. Zakres absorpcji dla badanych związków był szeroki od 270 do 600 nm. Porównując widma absorpcyjne barwników w roztworze DMF-u stwierdzono, że głównie w rozważany zakres absorpcji dobrze wpisywały się barwniki **D-1**, **D-2**, **D-7** i **D-10**. Barwniki **D-2** i **D-7** będące pochodnymi odpowiednio bitiofenu oraz perylenu wykazywały największe przesunięcie batochromowe  $\lambda_{\max}$  (520 i 464 nm). Dodatkowo w przypadku **D-7** warto zwrócić uwagę na wysoką wartość molowego współczynnika absorpcji, która dla tego maksimum wynosiła ponad 14333 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Jednakże zdecydowanie istotniejsze były właściwości absorpcyjne

fotoodiod z uwagi na różną zdolność kotwiczenia się molekuł do podłoża TiO<sub>2</sub>. Z tego powodu w głównej mierze porównań właściwości optycznych barwników dokonuje się w postaci stałej na podłożu TiO<sub>2</sub>. Zaobserwowano, że barwnik będący pochodną fenotiazyny z dwiema grupami kotwiczącymi (**D-10**) na TiO<sub>2</sub> wykazywał zarówno szeroki zakres absorpcji jak i wysoką absorbancję, ale również przesunięcie w kierunku niższych energii. Stąd właśnie wniosek dotyczący porównań właściwości absorpcyjnych w roztworach, które często mogą różnić się od absorpcji fotoodiod. Wśród pozostałych barwników za obiecujące pod kątem zapewnienia wysokich parametrów fotowoltaicznych ogniw uznano również **D-1**, **D-4**, **D-5** i **D-9** z uwagi zarówno na szeroki zakres absorpcji, a także wysoką absorbancję, co mogło wskazywać na większą niż w innych przypadkach liczbę zakotwiczonych molekuł barwnika do podłoża tlenkowego. Porównując wpływ liczby grup kwasu cyjanoakrylowego na położenie maksimum absorpcji stwierdzono, że obecność drugiej grupy kotwiczącej powodowała batochromowe przesunięcie  $\lambda_{\max}$  w przypadku odpowiednio par **D-1** i **D-2**, **D-4** i **D-5** oraz **D-9** i **D-10**.

Zważywszy na zasadę działania ogniw fotowoltaicznych typu DSSC ważną rolę odgrywa odpowiednie dopasowanie poziomów HOMO i LUMO do pozostałych elementów urządzenia. Stąd dla badanych związków analizowano potencjał redukcji i utleniania stosując woltamperometrię cykliczną, z których wyznaczono odpowiednio położenie poziomów HOMO i LUMO oraz przerwę energetyczną. Poziomy energetyczne wyznaczono za pomocą następujących równań:  $\text{HOMO} = -5,1 - E_{\text{utl}}(\text{onset})$  oraz  $\text{LUMO} = -5,1 - E_{\text{red}}(\text{onset})$  [233,237].

Badanie właściwości elektrochemicznych pozwoliło również określić odwracalność procesów redukcji i utleniania poszczególnych barwników. Stąd stwierdzono, że barwniki zawierające w swojej strukturze pierścienie tiofenowe (**D-1**, **D-2** i **D-3**) ulegały nieodwracalnym procesom redukcji i utleniania. W przypadku dwóch pochodnych chinoliny zawierających jedną (**D-4**) lub dwie (**D-5**) grupy kotwiczące nie zarejestrowano potencjałów redukcji. LUMO dla **D-5** wyznaczono przez wyliczenie optycznej przerwy energetycznej ( $1240/\lambda$ ). Dla **D-4** nie było również możliwe zarejestrowanie potencjału utleniania, co całkowicie uniemożliwiło wyznaczenie HOMO i LUMO wraz z przerwą energetyczną. **D-5** charakteryzował nieodwracalny proces utleniania. Barwniki będące pochodnymi pirenu (**D-6**) i perylenu (**D-7**) wykazywały nieodwracalne procesy utleniania natomiast quasi-odwracalną redukcję. Odwrotna sytuacja była w przypadku pochodnej karbazolu (**D-8**) gdzie obserwowano nieodwracalny proces redukcji, a jednocześnie quasi-odwracalny proces utleniania. Testowane pochodne fenotiazyny zawierające jedną (**D-9**) lub dwie (**D-10**) grupy kwasu cyjanoakrylowego charakteryzowały się nieodwracalnymi procesami zarówno utleniania jak

i redukcji. Nieodwracalność procesów elektrochemicznych w przypadku związków chemicznych zawierających dołączone grupy cyjanoakrylowe jest znanym zjawiskiem [256–258]. Dodatkowo na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że w przypadku barwnika N719 obserwowano nieodwracalne procesy zarówno redukcji jak i utleniania. Ułożenie orbitali HOMO i LUMO oraz wartości przerwy energetycznej przedstawiono na rysunku 26.



Rysunek 26. Diagram energetyczny wybranych barwników wraz z pasmem przewodnictwa  $\text{TiO}_2$  i potencjałem redoks elektrolitu [254]

Na podstawie wyznaczonych wartości HOMO i LUMO badanych barwników stwierdzono, że każdy z nich wykazywał odpowiednie ułożenie orbitali względem pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$  (-4,0 eV) oraz potencjału redoks elektrolitu (-4,8 eV). Obecność dwóch grup kwasu cyjanoakrylowego w barwniku tiofenowym (**D-1**) powodowała zmniejszenie przerwy energetycznej w porównaniu z barwnikiem z jedną grupą kotwiczącą (**D-2**) o 0,61 eV przez zmianę położenia HOMO odpowiednio z -5,86 do -5,58 eV oraz LUMO z -3,67 do -4,00 eV. Dodanie pierścienia tiofenowego powodowało (**D-3**) zmniejszenie  $E_g$  o 0,36 eV względem **D-2**. Zarówno wprowadzenie dodatkowej grupy kwasu cyjanoakrylowego (**D-1**) lub pierścienia tiofenowego (**D-3**) powodowało lepsze dopasowanie poziomów energetycznych do pozostałych elementów składowych ogniwa słonecznego. Zamiana pirenu (**D-6**) na perylen (**D-7**) skutkowałą wzrostem przerwy energetycznej z poziomu 2,03 do 2,22 eV co było spowodowane zmianą położenia orbitali HOMO odpowiednio z -5,76 do -5,58 eV oraz LUMO

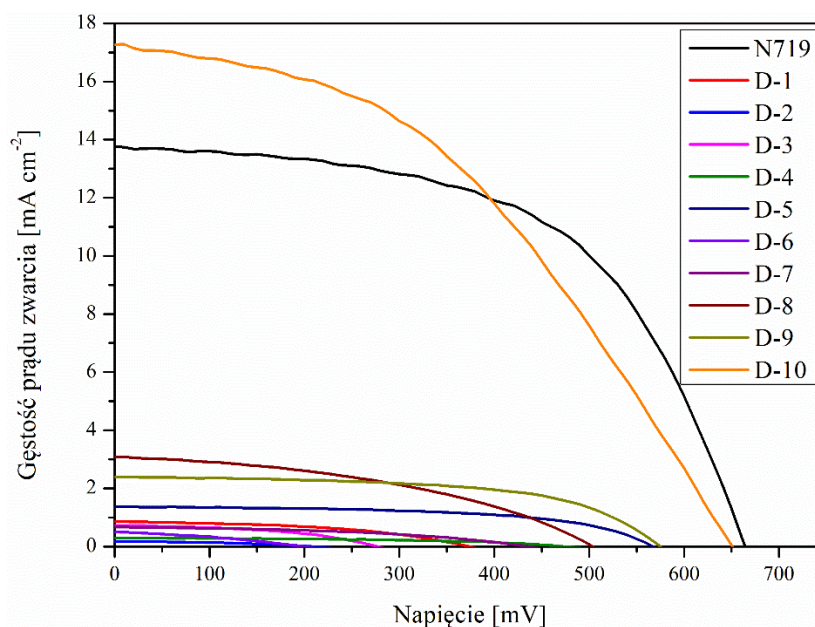
z -3,73 do -3,46 eV. Barwnik będący pochodną chinoliny z dwiema grupami kotwiczącymi (**D-5**) charakteryzował się największą przerwą energetyczną wynoszącą 2,70 eV. Zastosowanie rdzenia fenotiazynowego skutkowało dobrym dopasowaniem poziomów w urządzeniu. Odwrotnie niż w przypadku barwników **D-1** i **D-2** dodanie drugiej grupy kotwiczącej do fenotiazyny (**D-10**) powodowało wzrost wartości  $E_g$  o 0,12 eV. W pracach [168,169] obserwowano zależność między wartością przerwy energetycznej a wydajnością ogniwa DSSC. Stwierdzono, że wraz z obniżeniem wartości  $E_g$  wzrastała wartość PCE urządzeń. Na podstawie przytoczonych prac, można by stwierdzić, że zastosowanie barwników **D-1**, **D-3** i **D-9** powinno skutkować wyznaczeniem wysokich wydajności konwersji energii. Należy jednak pamiętać, że na sprawność ogniwa wpływ mają również inne właściwości barwnika.

Barwniki zastosowano do przygotowania fotoanod (DMF, 24 h). Z uwagi na fakt, że na parametry fotowoltaiczne w dużej mierze wpływ ma również morfologia powierzchni fotoanod jakość powierzchni określono przez wyznaczenie współczynnika chropowatości za pomocą AFM-u. Dla porównania wyznaczono wartość RMS dla fotoanody zawierającej komercyjny barwnik N719 oraz  $TiO_2$  bez barwnika osadzone na FTO. Wyznaczone wartości RMS fotoanod, które mieściły się w zakresie 18 – 45 nm. Zastosowanie barwników zawierających pierścienie tiofenowe do przygotowania fotoanod skutkowało otrzymaniem RMS w zakresie 25 – 30 nm. Pochodna bitiofenu zawierająca jedną grupę kwasu cyjanoakrylowego (**D-2**) odpowiadała za uzyskanie najgładziej powierzchni spośród pochodnych tiofenu, natomiast obecność molekuł związku **D-3** powodowało uzyskanie wartości RMS równej 30 nm. Porównując wpływ pochodnych chinoliny na chropowatość powierzchni nie obserwowano znaczących różnic z uwagi na fakt, że wartości RMS dla tych barwników wynosiły 32 nm (**D-4**) i 33 nm (**D-5**). Najwyższymi wartościami RMS charakteryzowały się podłoża z zaadsorbowanymi molekułami pochodnych pirenu (**D-6**) i perylenu (**D-7**), które wynosiły odpowiednio 45 i 40 nm. Zastosowanie barwnika będącego pochodną karbazolu (**D-8**) pozwoliło na uzyskanie gładkiej powierzchni, dla której wyznaczono wartość RMS na poziomie 21 nm. Większe różnice obserwowano w przypadku zastosowania pochodnych fenotiazyny zawierających jedną (**D-9**) i dwie (**D-10**) grupy kwasu cyjanoakrylowego. Obecność barwnika **D-10** pozwalała uzyskać bardzo gładką warstwę o wartości RMS równej 18 nm, co mogło świadczyć o dobrym wypełnieniu porów  $TiO_2$  molekułami barwnika, natomiast fotoanoda z zakotwiczonymi molekułami **D-9** charakteryzowała się chropowatością o RMS wynoszącym 27 nm. Otrzymane wartości współczynnika chropowatości odniesiono do podłoża z zaadsorbowanymi cząstkami N719, dla którego RMS wynosił 60 nm. Stwierdzono zatem, że wszystkie rozważane barwniki bardzo dobrze wypełniały pory  $TiO_2$  i kotwiczyły się do powierzchniowych grup

hydroksylowych. Niższe wartości RMS mogły być również spowodowane mniejszymi rozmiarami cząsteczek badanych barwników względem N719. Dodatkowo określono RMS  $\text{TiO}_2$  bez barwnika na poziomie 75 nm, co potwierdziło, iż każdy z barwników kotwiczy się do podłoża wygładzając powierzchnie przez wypełnienie porów.

### 3.2.1.1. Ogniwa DSSC z wybranymi barwnikami

Finalnym etapem było wytworzenie ogniw DSSC i wyznaczenie parametrów fotowoltaicznych. Otrzymane fotoanody posłużyły do przygotowania serii urządzeń o strukturze szkło/FTO/ $\text{TiO}_2$ @barwnik/EL-HSE/Pt. W przypadku wszystkich barwników w tej grupie zastosowano DMF do przygotowania roztworów z uwagi na ich ograniczoną rozpuszczalność w innych rozpuszczalnikach. Na podstawie krzywych prądowo-napięciowych (rysunek 27) wytworzonych urządzeń wyznaczono podstawowe parametry PV. Otrzymane wartości zebrano w tabeli 17.



Rysunek 27. Charakterystyki prądowo-napięciowe zarejestrowane dla urządzeń zawierających molekuly wybranych barwników

Tabela 17. Parametry fotowoltaiczne ogniw słonecznych zawierających wyselekcjonowane barwniki

<b>Barwnik</b>	<b>V<sub>oc</sub></b> <b>[mV]</b>	<b>J<sub>sc</sub></b> <b>[mA cm<sup>-2</sup>]</b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b> <b>[%]</b>
N719	664	13,73	0,56	5,35
D-1	226	0,40	0,63	0,04
D-2	211	0,24	0,40	0,02
D-3	278	0,73	0,45	0,09
D-4	475	0,30	0,49	0,07
D-5	567	1,38	0,57	0,44
D-6	201	0,70	0,24	0,03
D-7	437	0,67	0,44	0,13
D-8	504	3,09	0,41	0,65
D-9	574	2,39	0,42	0,81
D-10	697	14,57	0,46	4,71

Biorąc pod uwagę przedstawione wyniki możliwa była analiza wpływu struktury chemicznej barwnika na parametry PV wytworzonych ogniw. Wszystkie z testowanych urządzeń charakteryzowały się identyczną strukturą oraz metodami przygotowania, co umożliwiało porównanie wyznaczonych parametrów PV. W pierwszej kolejności analizowano wpływ liczby grup kwasu cyjanoakrylowego oraz pierścieni tiofenowych na odpowiedź PV ogniw DSSC. Obecność dwóch grup kwasu cyjanoakrylowego (**D-1**) powodowała wzrost V<sub>oc</sub> o 15 mV względem **D-2**, co było bezpośrednio związane z lepszym dopasowaniem poziomów HOMO i LUMO barwnika do pasma przewodnictwa TiO<sub>2</sub> oraz potencjału redoks elektrolitu i zostało potwierdzone przez wcześniej omawiane właściwości elektrochemiczne. Dodatkowo w przypadku **D-2** odnotowano wzrost wartości J<sub>sc</sub> o 0,16 mA cm<sup>-2</sup>, co najpewniej było efektem batochromowego przesunięcia maksimum absorpcji względem **D-1**. Analizując współczynnik wypełnienia stwierdzono zdecydowany wzrost (o 0,23) przy dołączeniu drugiej grupy kotwiczącej do rdzenia bitiofenowego. Wartości PCE urządzeń z omawianymi barwnikami były niskie 0,02 – 0,04%, natomiast ponownie wprowadzenie drugiej grupy kwasu cyjanoakrylowego skutkowało wzrostem sprawności. Biorąc pod uwagę wpływ liczby pierścieni tiofenowych porównano otrzymane wartości parametrów fotowoltaicznych dla urządzeń zawierających barwniki **D-2** i **D-3**. Dodatkowy pierścień (**D-3**) powodował wzrost wszystkich wyznaczonych parametrów o 67 mV, 0,49 mA cm<sup>-2</sup>, 0,05 i 0,07% odpowiednio w przypadku V<sub>oc</sub>, J<sub>sc</sub>, FF i PCE względem **D-2**. Obecność dodatkowego pierścienia tiofenowego miała zdecydowany wpływ na zmianę położenia poziomu HOMO z -5,86 do -5,55 oraz LUMO z -3,67 do -3,72 co pozwoliło odpowiednio na wydajniejszy transport elektronów z elektrolitu na barwnik i jego regenerację, a z drugiej strony wstrzykiwanie elektronów do pasma



przewodnictwa tlenku tytanu(IV). Wzrost gęstości prądu był najprawdopodobniej skutkiem batochromowego przesunięcia maksimum absorpcji względem  $\lambda_{\max}$  charakterystycznego dla barwnika **D-2**. Identyczną zależność między liczbą grup kotwiczących a wartościami parametrów fotowoltaicznych obserwowano w przypadku pochodnych chinoliny zawierających jedną (**D-4**) oraz dwie (**D-5**) grupy cyjanoakrylowe. Przyłączenie drugiej grupy kotwiczącej powodowało wzrost wartości  $V_{oc}$  o 92 mV do 567 mV, niestety nie było możliwe wprost stwierdzenie, że miało na to wpływ dopasowanie poziomów energetycznych z uwagi na brak możliwości wyznaczenia potencjałów redukcji i utleniania dla **D-4**. Wzrost gęstości prądu zwarcia o  $0,37 \text{ mA cm}^{-2}$  w głównej mierze był spowodowany zwiększeniem zakresu absorpcji fotoanody z zakotwiczonymi molekułami barwnika **D-5** oraz batochromowym przesunięciem maksimum absorpcji względem **D-4**. Porównując układ pirenowy (**D-6**) z perylenowym (**D-7**) główne różnice stwierdzono w przypadku napięcia obwodu otwartego, którego wartość była o 236 mV wyższa dla barwnika zawierającego układ perylenowy i wynosiła 437 mV. Dodatkowo dla urządzenia z barwnikiem **D-7** wyznaczono wyższą o 0,20 wartość FF względem ogniwa słonecznego zawierającego pochodną pirenu. Nieznaczną zmianę obserwowano w przypadku gęstości prądu zwarcia, dla którego różnica wynosiła zaledwie  $0,03 \text{ mA cm}^{-2}$  z przewagą dla układu perylenowego (**D-7**). Wyznaczone parametry z krzywych prądowo-napięciowych przełożyły się na następujące wartości sprawności urządzeń wynoszące 0,03 i 0,13% odpowiednio dla barwników **D-6** i **D-7**. Związek **D-6** był opisany w literaturze pod kątem zastosowania jako barwnik w urządzeniach DSSC. Ogniwo barwnikowe zawierające **D-6** uzyskało wyższe niż opisane w niniejszej pracy, wartości parametrów fotowoltaicznych wynoszące  $V_{oc} = 630 \text{ mV}$ ,  $J_{sc} = 2,11 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $FF = 0,53$  i  $PCE = 0,84\%$ . Ogniwo przygotowano stosując metanol. [254] Trzy ostatnie barwniki (**D-8**, **D-9** i **D-10**) opisano w jednej pracy [237] porównując wpływ struktury rdzenia związku na właściwości urządzeń. Spośród większej grupy potencjalnych barwników wybrano właśnie omawiane trzy związki chemiczne: pochodną karbazolu z dwiema grupami kwasu cyjanoakrylowego (**D-8**) oraz pochodne fenotiazyny z jedną (**D-9**) lub dwiema (**D-10**) grupami kotwiczącymi z uwagi na ich właściwości optyczne i elektrochemiczne. Najlepszymi parametrami charakteryzował się barwnik **D-10**, dla którego wartość  $V_{oc}$  wyznaczono na poziomie 697 mV, o 123 i 193 mV więcej odpowiednio od **D-9** i **D-8**. Dodatkowo dzięki szerokiemu zakresowi absorpcji oraz wysokiej absorbancji ogniwo z tym barwnikiem charakteryzowało się wysoką wartością  $J_{sc}$  wynoszącą  $14,57 \text{ mA cm}^{-2}$ , praktycznie nieporównywalną z pozostałymi urządzeniami opisywanymi w tym podrozdziale. Podobnie jak w przypadku pozostałych parametrów tak i dla wartości FF obecność barwnika **D-10** zapewniała wzrost o 0,05 i 0,04 względem odpowiednio

**D-8 i D-9.** Biorąc pod uwagę całość wyznaczonych parametrów znaczne różnice obserwowano przy wyliczeniu sprawności przygotowanych urządzeń. Ogniwo zawierające molekuly barwnika **D-10** odznaczało się najwyższą wydajnością konwersji energii spośród wszystkich omawianych w tej grupie (4,71%). Obserwowano tu zdecydowanie wyraźniej wpływ liczby grup kotwiczących na poszczególne parametry niż w przypadku barwników **D-1** i **D-2**, jednakże tendencja była identyczna. Dodatkowo zastąpienie karbazolu fenotiazyną również powodowało znaczącą poprawę wydajności procesu PV biorąc pod uwagę tę samą liczbę grup kwasu cyanoakrylowego. W literaturze opisano zastosowanie pochodnej fenotiazyny **D-9** w ogniwie o innej strukturze niż w niniejszej pracy (dodatkowa warstwa TiO<sub>2</sub>) oraz jako rozpuszczalnik zastosowano mieszaninę acetonitrylu z izopropanolem. Dla tak przygotowanego urządzenia wyznaczono, wyższe niż otrzymane i opisane pod kątem tej pracy doktorskiej, wartości parametrów PV:  $V_{oc} = 669 \text{ mV}$ ,  $J_{sc} = 13,35 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $FF = 0,62$  i  $PCE = 5,53\%$ . [255]

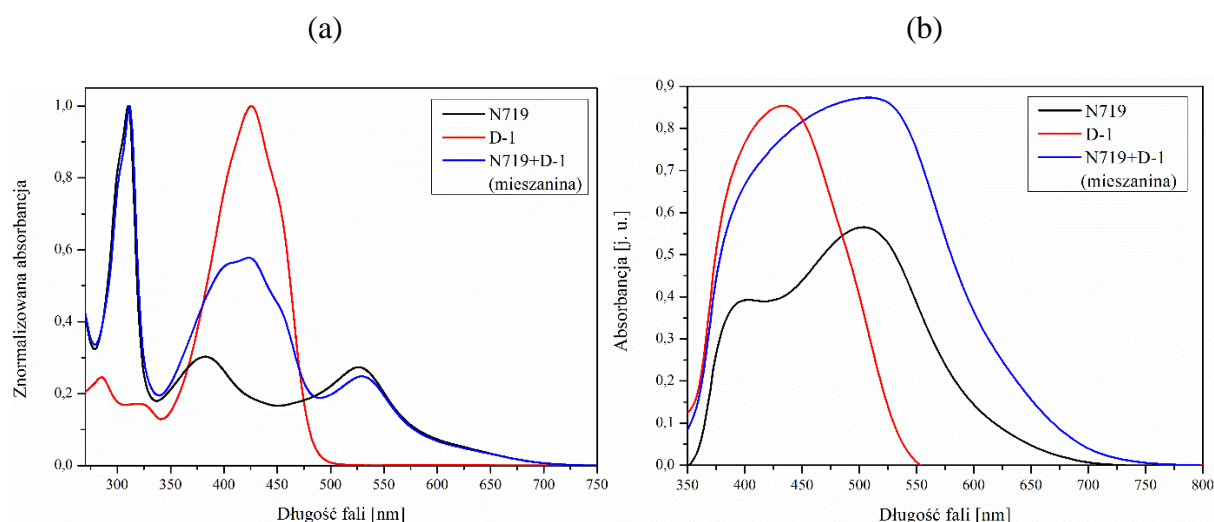
Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki wybrano barwnik (**D-10**) będący pochodną fenotiazyny jako najbardziej obiecujący do dalszych badań. Przeprowadzono modyfikację struktury **D-10** w celu dalszej poprawy właściwości fizykochemicznych, co w konsekwencji miało się bezpośrednio przełożyć na poprawę parametrów PV. Dodatkowo określono wpływ czasu zanurzenia anody w roztworze barwnika **D-10** (ACN:*t*:BuOH). Pomiarów parametrów PV dokonano po 24, 48 i 72 godzinach. Stwierdzono, że wraz z wydłużeniem czasu spadała wartość PCE urządzenia z 6,25% (24 godziny) do 6,00% (72 godziny). Była to odwrotna zależność w porównaniu do N719. Zatem wpływ czasu zanurzenia na parametry PV, co już zostało wspomniane, zależy również od struktury chemicznej stosowanego barwnika. Z tego powodu do przygotowania ogniw zawierających bezrutenowe barwniki stosowano najkrótszy rozpatrywany czas zanurzenia elektrody w roztworze barwnika (24 godziny).

Z uwagi na niskie wydajności ogniw zawierających wybrane barwniki, stwierdzono, że zastosowanie mieszaniny barwników może wpłynąć na poprawę wydajności procesu PV ogniw DSSC, co sprawdzono na kolejnym etapie prowadzonych badań.

### **3.2.2. Opracowanie sposobu przygotowania fotoanody z mieszaniną barwników**

Koncepcja wytworzenia ogniwa zawierającego mieszaninę barwników zakłada w teorii dobranie barwników w taki sposób, aby ich zakresy absorpcyjne się uzupełniały. Ma to wpłynąć bezpośrednio na poprawę parametrów fotowoltaicznych urządzenia, zwłaszcza powodować wzrost wartości gęstości prądu zwarcia, a w konsekwencji sprawności. Badania dotyczące ogniw DSSC zawierających mieszaninę barwników rozpoczęto od określenia

najkorzystniejszej metody przygotowania fotoanody z mieszaniną komercyjnego barwnika N719 oraz kwasu 5,5'-bis(2-cyjanobitiofenoakrylowego) oznaczonego jako **D-1** (rysunek 23). Badania te opisano w pracy [233]. Wybrano następujące metody otrzymania fotoanody z zakotwiczonymi molekułami dwóch barwników: (i) zanurzenie kolejno w roztworze jednego barwnika, a następnie w roztworze drugiego barwnika lub (ii) w roztworze mieszaniny barwników. Z racji, że zastosowano dwa barwniki o różnej wielkości cząsteczek metodę pierwszą podzielono na dwie części, gdzie w jednej pierwszym barwnikiem był N719 a drugim **D-1**, a w drugiej zamieniono ich kolejność. Jako rozpuszczalnik zastosowano DMF (z uwagi na ograniczoną rozpuszczalność **D-1** w mieszaninie ACN:*t*-BuOH). Przygotowano roztwory badanych barwników oraz ich mieszaninę. Zarejestrowano widma UV-Vis. Strukturę chemiczną barwnika **D-1** przedstawiono na rysunku 23, a zarejestrowane widma absorpcyjne przedstawiono na rysunku 28.



Rysunek 28. Widma absorpcyjne UV-Vis (a) roztworów N719, **D-1** i ich mieszaniny w DMF-ie oraz (b) molekuł barwników zakotwiczonych do powierzchni TiO<sub>2</sub> (48 h)

Widmo absorpcji N719 charakteryzuje się trzema pasmami absorpcji. Pasma zlokalizowane przy długości fali wynoszącej 310 nm odpowiada przejściu  $\pi$ - $\pi^*$ . Dwa kolejne (382 i 525 nm) przypisano przejściom ładunku z metalu na ligand. [259] Określenie właściwości absorpcyjnych roztworów wykazało, że słuszne jest zastosowanie mieszaniny barwników N719 i **D-1**, gdyż uzupełniają swoje widma absorpcyjne, co potwierdza widmo UV-Vis mieszaniny. Następnie zarejestrowano widma UV-Vis badanych barwników i mieszaniny na TiO<sub>2</sub>. Porównując widma absorpcyjne pojedynczych barwników zaadsorbowanych do TiO<sub>2</sub> z ich mieszaniną stwierdzono zarówno wzrost intensywności absorpcji jak i rozszerzenie zakresu pochłaniania fotonów.

Następnie przygotowano DSSC i w tabeli 18 zestawiono ich parametry fotowoltaiczne. Wskazano kolejność zanurzania w odpowiednich roztworach, a także czasy zanurzenia. Dodatkowo jako odniesienie dodano parametry fotowoltaiczne dla ogniw zawierających tylko barwnik N719 lub **D-1**. Przedstawione wyniki opisano w pracach [100, 229]

Tabela 18. Parametry fotowoltaiczne skonstruowanych ogniw DSSC z warunkami przygotowania fotoanody

<b>Barwnik/mieszanina</b>	<b>Czas [h]</b>	<b>V<sub>oc</sub> [mV]</b>	<b>J<sub>sc</sub> [mA cm<sup>-2</sup>]</b>	<b>FF</b>	<b>PCE [%]</b>
D-1	24	226	0,40	0,63	0,04
	48	366	1,12	0,43	0,14
	72	248	0,34	0,54	0,04
Kolejno D-1+N719	12+12	599	10,57	0,52	3,28
	12+36	650	10,35	0,51	3,43
	12+60	677	17,35	0,44	5,16
	12+84	690	16,84	0,48	5,61
	12+144	695	16,49	0,48	5,42
Kolejno D-1+N719	48+24	594	10,00	0,50	2,96
	48+48	602	11,37	0,47	3,20
	48+108	658	14,49	0,46	4,41
	48+132	679	17,71	0,41	4,89
	48+204	723	14,65	0,45	4,79
Kolejno N719+D-1	48+24	585	9,29	0,48	2,61
	48+48	584	7,98	0,49	2,27
	48+108	576	7,02	0,46	1,85
N719+D-1 mieszanina	8	614	9,59	0,48	3,30
	24	641	16,24	0,46	5,54
	48	665	17,33	0,45	6,04
	72	675	17,98	0,45	6,35
	96	690	17,82	0,47	6,70
	156	685	15,10	0,49	5,85

Analizując uzyskane dane, stwierdzono, że sposób przygotowania ogniwa słonecznego zawierającego zakotwiczone molekuly dwóch barwników miał zdecydowany wpływ na rejestrowane krzywe prądowo-napięciowe, a tym samym – wyznaczone parametry fotowoltaiczne. Zanurzając kolejno w roztworze barwnika **D-1**, a następnie N719 badano różny okres przebywania podłoża tlenkowego w roztworze barwnika **D-1** (12 i 48 h), ponieważ wcześniej zauważono, że w przypadku 48 h urządzenie wykazało najwyższą sprawność (0,14%). Oczywiście, zarówno czas zanurzenia w poszczególnym roztworze barwnika jak i kolejność użytych barwników miało znaczący wpływ na odpowiedź PV urządzeń. Zanurzenie podłoża TiO<sub>2</sub> w roztworze **D-1** na 48 godzin, a następnie na odpowiedni czas w roztworze N719 dawało zdecydowanie lepsze rezultaty niż w przypadku zamienienia kolejności barwników.

Różnice te przy identycznych czasach zanurzenia w roztworach poszczególnych barwników mieściły się w zakresie 0,35 – 2,56 punktu procentowego. Warto zauważyć, że zanurzenie anody w roztworze barwnika **D-1** na 12 godzin a następnie w roztworze N719 skutkowało uzyskaniem wyższych wartości PCE. Dodatkowo w obydwu przypadkach obserwowano podobną zależność między wartościami poszczególnych parametrów. Wraz z wydłużaniem czasu zanurzenia w roztworze N719 następował stały wzrost wartości  $V_{oc}$  w zakresach 599 – 695 mV (**D-1** - 12 h) oraz 594 – 723 mV (**D-1** - 48 h). Ponadto obserwowano również początkowy wzrost  $J_{sc}$  do wartości odpowiednio 17,35 i 17,71 mA cm<sup>-2</sup>, a następnie spadek do 16,49 i 14,65 mA cm<sup>-2</sup>. Analizując zmiany FF również obserwowano podobną tendencję dla dwóch analizowanych przypadków. Natomiast, odwrotnie niż w przypadku  $J_{sc}$ , w pierwszej kolejności następował spadek wartości, a następnie jego wzrost. Mimo zmiany czasu zanurzenia (12 h) w roztworze barwnika **D-1** i faktu, iż otrzymano lepsze rezultaty wciąż wartości PCE były znacząco niższe niż w przypadku zanurzenia podłoża TiO<sub>2</sub> w mieszaninie dwóch barwników. Najwyższą wartość PCE dla mieszaniny barwników uzyskano wybierając metodę, w której zanurzono anodę w mieszaninie dwóch barwników. Fakt ten jest dodatkowo zaskakujący, ponieważ zmierzono również ogniwo N719 po 96 godzinach zanurzenia w roztworze i stwierdzono spadek sprawności (6,10%) względem 72 godzin (6,30%). Ponadto warto zwrócić uwagę, że zastosowanie mieszaniny N719 ze stosunkowo „słabym” barwnikiem, dla którego najwyższa sprawność wynosiła 0,14% pozwoliło uzyskanie lepszego rezultatu niż w przypadku wcześniej badanych ogniwi zawierających tylko molekuly N719 (5,70% - 72 h). Ponadto różnica ta po 72 godzinach zanurzenia w roztworach barwników wynosiła 0,65 punktu procentowego. Było to również bardzo istotne z innej perspektywy, a mianowicie przygotowując mieszaninę barwników zużywa się ich o połowę mniej względem roztworu zawierającego jeden barwnik. Ważne to jest przy wykorzystaniu N719, ponieważ redukuje się jego ilość przez zastosowanie innego, tańszego i prostszego w otrzymaniu, barwnika, a dodatkowo zyskuje się wyższą lub zbliżoną sprawność. Poprawia się dzięki temu w znacznym stopniu stosunek wytworzonej energii przez urządzenie do kosztów jego przygotowania.

Na kolejnym etapie wybrano cztery związki będące pochodnymi chinoliny **D-4** (0,07%) i **D-5** (0,44 %), pochodną perylenu **D-7** (0,13%) oraz pochodną fenotiazyny **D-10** (4,71%). Stwierdzono, że zastosowanie **D-4**, **D-5** i **D-10** z N719 w ogniwie DSSC powodowało wzrost parametrów PV i uzyskano odpowiednio dla urządzeń o fotoanodzie: szkło/FTO/TiO<sub>2</sub>@**D-4**+N719  $V_{oc}$  = 680 mV,  $J_{sc}$  = 16,12 mA cm<sup>-2</sup>, FF = 0,51, PCE = 6,02%, szkło/FTO/TiO<sub>2</sub>@**D-5**+N719  $V_{oc}$  = 670 mV,  $J_{sc}$  = 17,57 mA cm<sup>-2</sup>, FF = 0,53, PCE = 6,38% oraz szkło/FTO/TiO<sub>2</sub>@**D-10**+N719  $V_{oc}$  = 709 mV,  $J_{sc}$  = 17,28 mA cm<sup>-2</sup>, FF = 0,51, PCE = 6,46%, co przewyższało

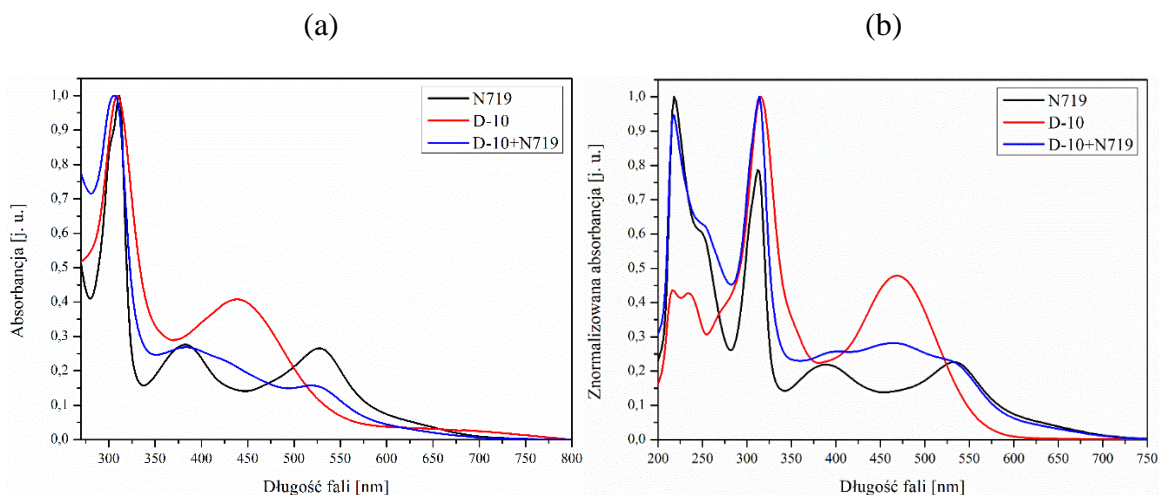
wartość sprawności ogniwa referencyjnego – N719 (5,35%). Z drugiej strony ogniwo barwnikowe z zakotwiczonymi molekułami barwników **D-7** i N719 (4,67%) charakteryzowało się niższą sprawnością od urządzenia wzorcowego mimo wyższego  $V_{oc}$  (703 mV). Niższa wartość PCE była głównie spowodowana spadkiem  $J_{sc}$  (12,34 mA cm<sup>-2</sup>) oraz FF (0,53). Niemniej warto jednak zauważyć, że do przygotowania ogniwa DSSC wykorzystano mniejszą ilość rutenowego barwnika, zastępując jego część związkiem charakteryzującym się prostszą syntezą.

Podsumowując, po zbadaniu ogniw słonecznych zawierających zaadsorbowane molekuły dwóch barwników wybrano jedną z trzech metod, która dawała najlepsze rezultaty, czyli najwyższe wartości PCE. Metoda polegała na otrzymaniu roztworu barwników i zanurzenie w nim podłoża tlenkowego. W tym roztworze zachodziła jednoczesna adsorpcja molekuł dwóch barwników. Dzięki zastosowaniu mieszaniny barwników i tej metody do przygotowania urządzeń możliwe było uzyskanie wyższych sprawności (5,54% - 24h) niż w przypadku ogniwa referencyjnego zawierającego molekuły barwnika N719 (4,45% - 24h). Dodatkowo istotny również był fakt, że metoda ta w zdecydowany sposób pozwalała ograniczyć ilość wykorzystywanych barwników bez spadku wydajności ogniwa. Dzięki tym zaletom właśnie ta metoda będzie stosowana w dalszych badaniach do przygotowania ogniw słonecznych z zaadsorbowanymi molekułami dwóch barwników. Na podstawie przeprowadzenia badań związanych z zastosowaniem **D-4**, **D-5**, **D-7** i **D-10** w mieszaninę z N719 stwierdzono, że do dalszych badań wybrano pochodną fenotiazyny (**D-10**) z uwagi, że zastosowanie samodzielnie jak i w mieszaninie z N719 w ogniwie PV skutkowało otrzymaniem najwyższych sprawności wynoszących odpowiednio 4,71% i 6,46%.

### 3.2.3. Zastosowanie mieszaniny **D-10** i N719 w DSSC

Na podstawie wcześniejszych badań nad sposobem przygotowania fotoanody z zakotwiczonymi molekułami dwóch barwników (N719 i **D-1**) stwierdzono, że najkorzystniejsze zarówno pod kątem wydajności urządzenia jak i ilością potrzebnego barwnika i rozpuszczalnika było zanurzenie anody w roztworze zawierającym mieszaninę barwników. Stąd właśnie tę metodę zastosowano do przygotowania fotoanod z zaadsorbowanymi molekułami **D-10** oraz N719. Opracowaną metodę przygotowania fotoanod z zakotwiczonymi molekułami dwóch barwników zastosowano w celu uzyskania ogniwa słonecznego o wyższych parametrach fotowoltaicznych niż dla pojedynczych barwników.

Przed przystąpieniem do przygotowania ogniwa DSSC z **D-10** i N719 przeprowadzono badania ich właściwości absorpcyjnych w roztworach DMF-u oraz ACN:*t*-BuOH. Zarejestrowane widma przedstawiono na rysunku 29.



Rysunek 29. Widma absorpcyjne N719 i **D-10** w roztworach (a) DMF-u i (b) ACN:*t*-BuOH. Wartości  $\lambda_{\max}$  oraz molowe współczynniki absorpcji ( $\epsilon$ ) zebrano w tabeli 19.

Tabela 19. Właściwości absorpcyjne **D-10**, N719 i mieszaniny w badanych rozpuszczalnikach

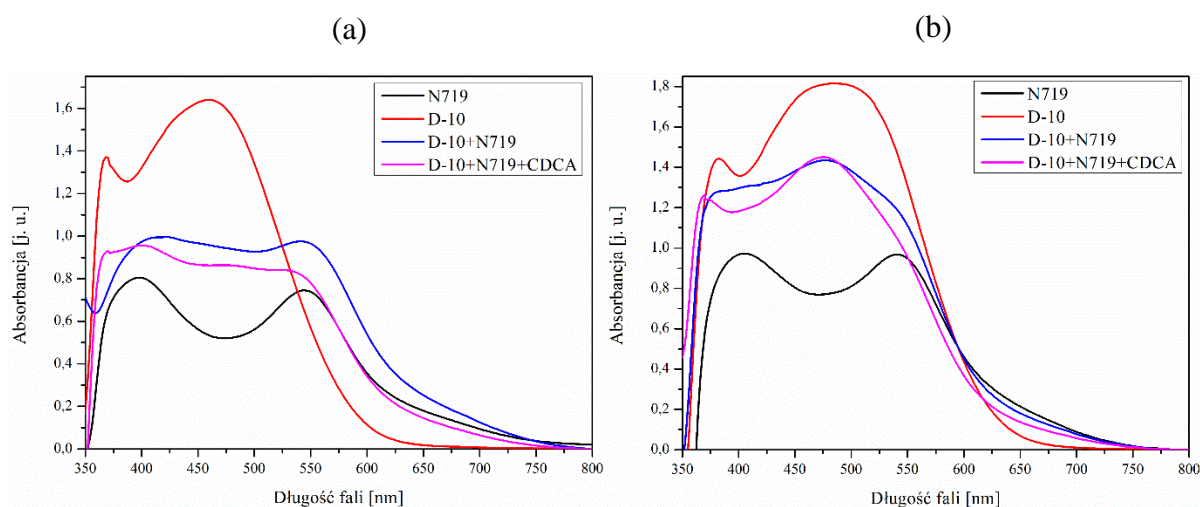
Barwnik	DMF	ACN: <i>t</i> -BuOH
	$\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	
N719	311 (49 667), 383 (16 667), 527 (16 000)	218 (26 333), 250 <sup>ug</sup> (16 000), 312 (20 667), 388 (6 000), 532 (6 333)
D-10	309 (19 333), 438 (8 000)	216 (6 667), 234 (6 500), 316 (15 000), 468 (7 333)
D-10+N719	305 (23 667), 384 (6 667), 429 <sup>ug</sup> (5 667), 519 (4 000)	218 (22 000), 250 <sup>ug</sup> (14 667), 314 (23 333), 404 (6 000), 464 (6 667), 534 (5 333)

<sup>ug</sup> – ugięcie

Analizując poszczególne widma absorpcyjne zaobserwowano, że barwnik **D-10** w każdym przypadku bardzo dobrze wypełniał „lukę” w widmie absorpcyjnym UV-Vis barwnika wzorcowego N719, stąd przypuszczano, że mieszanina tych dwóch barwników poszerzy zakres absorpcji, co pozwoli na zaabsorbowanie większej liczby fotonów, które ulegają konwersji na

elektrony. Dodatkowo wykonano również badania właściwości absorpcyjnych roztworu zawierającego mieszaninę molekuł testowanych barwników i potwierdzono, że w zakresie około 425 – 525 nm obserwowano wzrost molowego współczynnika absorpcji względem N719, a zakres absorpcji był szerszy niż w przypadku **D-10**. Zatem stwierdzono, że zastosowanie tych dwóch barwników jako mieszaniny w celu poprawy parametrów fotowoltaicznych ogniwa jest w pełni uzasadnione.

Następnym etapem było przygotowanie fotoanod zawierających pojedyncze barwniki, a także ich mieszaniny. Do przygotowania roztworów badanych związków jako rozpuszczalników użyto DMF i mieszaninę ACN:*t*-BuOH. Przygotowano roztwory o standardowym stężeniu tj.  $3 \cdot 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>, dodatkowo zastosowano również koadsorbent CDCA (10 mM), ponieważ zarówno w przypadku N719 jak i **D-10** powodował on największy wzrost wydajności wytworzonych ogniw fotowoltaicznych. Badania fotoanod rozpoczęto od zarejestrowania widm absorpcyjnych w zakresie 300 – 800 nm. Otrzymane widma zestawiono na rysunku 30 z podziałem na użyte rozpuszczalniki.



Rysunek 30. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis przygotowanych fotoanod zawierających barwniki N719 i **D-10** przy użyciu (a) DMF-u oraz (b) ACN:*t*-BuOH

Na podstawie przedstawionych widm absorpcyjnych UV-Vis wyznaczono wartości  $\lambda_{\max}$ , które zebrano w tabeli 20.



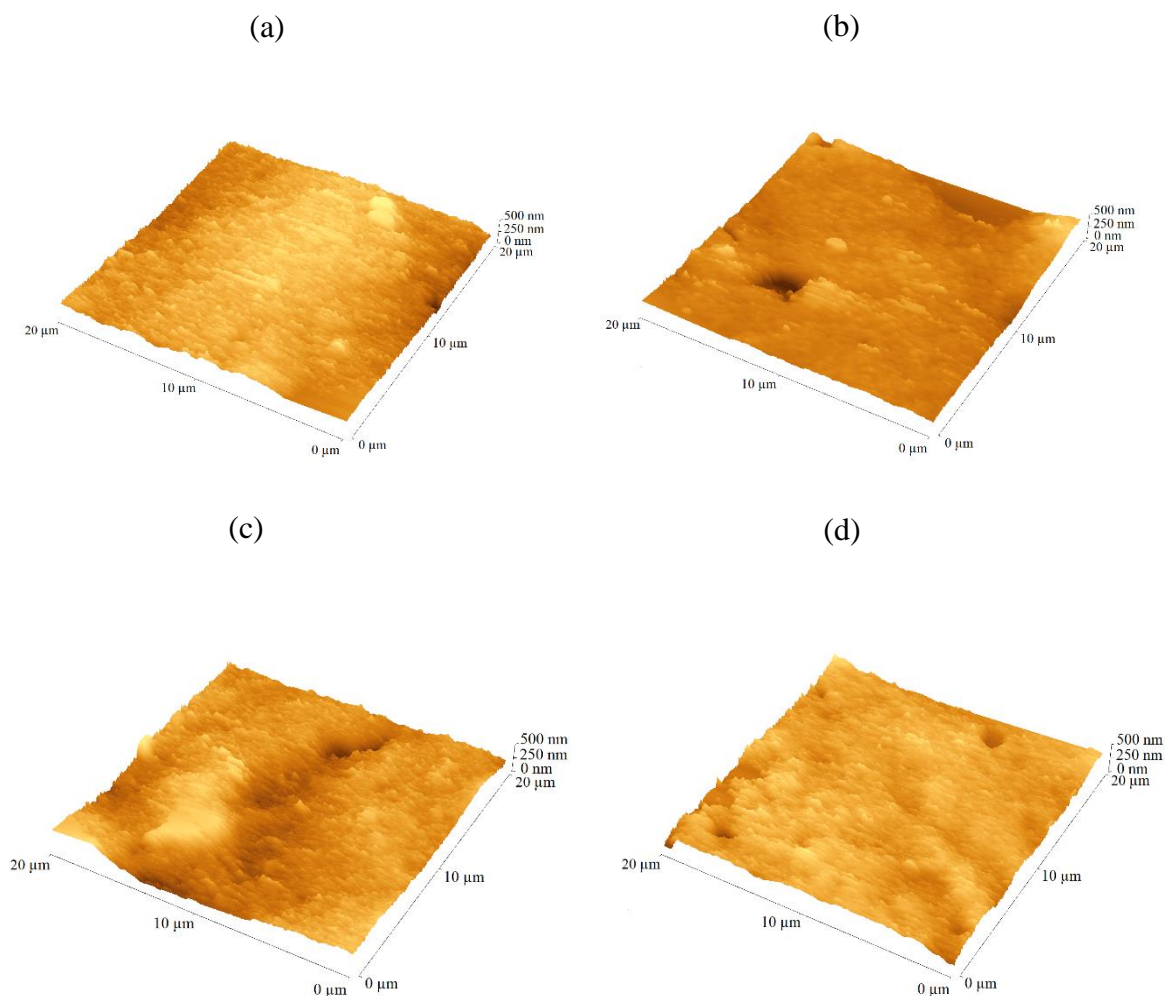
Tabela 20. Właściwości absorpcyjne Uv-vis wytworzonych fotoanod zawierających zakotwiczone molekuly N719 i **D-10** przy użyciu DMF-u i ACN:*t*-BuOH

Fotoanoda	DMF	ACN: <i>t</i> -BuOH
	$\lambda_{\max}$ [nm]	
N719	419, 545	405, 541
D-10	369, 459	382, 485
D-10+N719	415, 541	477, 540 <sup>ug</sup>
D-10+N719+CDCA	418, 472, 532 <sup>ug</sup>	375, 475

<sup>ug</sup> – ugięcie

Analizując przedstawione na rysunku 30 widma absorpcyjne poszczególnych fotoanod stwierdzono, że niezależnie od wykorzystanego rozpuszczalnika osiągnięto zamierzony cel, którym z jednej strony było rozszerzenie zakresu absorpcji względem barwnika **D-10**, a z drugiej strony wzrost absorbancji fotoanod względem N719. Ponadto zwrócono uwagę na zdecydowanie wyższą absorbancję w przypadku wszystkich fotoanod przygotowanych przy użyciu ACN:*t*-BuOH względem DMF-u. Uwagę zwrócono również na batochromowe przesunięcie maksimów absorpcji fotoanody z barwnikiem **D-10** przygotowanej przy użyciu ACN:*t*-BuOH w odniesieniu do fotoanody otrzymanej z roztworu DMF-u.

Dla wszystkich przygotowanych podłoży wyznaczono wartości RMS, co wskazywało na stopień wypełnienia porów przez molekuly barwników. Wybrane zdjęcia wykonane mikroskopem AFM przedstawiono na rysunku 31. Wyznaczone wartości RMS dla poszczególnych fotoanod zostały zebrane w tabeli 21.



Rysunek 31. Wybrane zdjęcia AFM fotoanod z zakotwiczonymi molekułami (a) D-10+N719 (DMF), (b) D-10+N719 (ACN:*t*-BuOH), (c) D-10+N719+CDCA (DMF) i (d) D-10+N719+CDCA (ACN:*t*-BuOH)

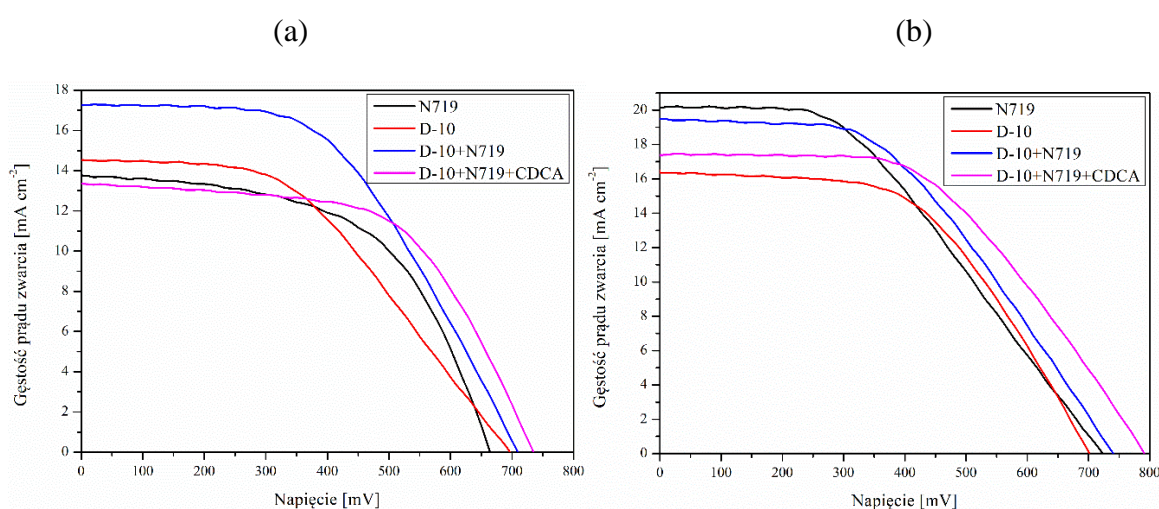
Tabela 21. Wartości RMS dla fotoanod zawierających barwniki **D-10**, N719 oraz ich mieszaniny

Fotoanoda	DMF	ACN: <i>t</i> -BuOH
	RMS [nm]	
N719	55	52
D-10	25	23
D-10+N719	37	35
D-10+N719+CDCA	38	37

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że obecność barwnika **D-10** powodowała otrzymanie warstwy o najniższym RMS, na co wskazywały wyznaczone wartości dla fotoanod przygotowanych przy użyciu DMF-u (25 nm) jak i ACN:*t*-BuOH (23 nm). Najwyższe wartości RMS charakteryzowały elektrody z zakotwiczonymi molekułami N719

(55 i 52 nm). Zastosowanie mieszaniny wpłynęło na obniżenie chropowatości powierzchni względem samego N719, natomiast wzrost w porównaniu do fotoanod zawierających pochodną fenotiazyny (**D-10**). Obecność CDCA powodowała nieznaczny wzrost wartości RMS o 1 – 2 nm względem mieszaniny niezawierającej molekuł koadsorbentu. Była to tendencja odwrotna niż w przypadku badań chropowatości N719 lub **D-10** z koadsorbentami opisanymi wcześniej w tej pracy.

Fotoanody zastosowano do przygotowania ogniw słonecznych, dla których zarejestrowano krzywe prądowo-napięciowe (rysunek 32). Wyznaczone parametry fotowoltaiczne zebrano w tabeli 22.



Rysunek 32. Charakterystyki I-V urządzeń zawierających barwniki **D-10**, N719 i ich mieszaninę przygotowane z (a) DMF-u oraz (b) ACN:*t*-BuOH

Tabela 22. Zebrane parametry fotowoltaiczne ogniw zawierających pojedyncze barwniki oraz ich mieszaniny

Barwnik	Rozpuszczalnik	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF	PCE [%]
N719	DMF	664	13,73	0,56	5,35
	ACN: <i>t</i> -BuOH	723	20,19	0,42	6,29
D-10	DMF	697	14,57	0,46	4,71
	ACN: <i>t</i> -BuOH	701	16,84	0,50	6,25
D-10+N719	DMF	709	17,28	0,51	6,46
	ACN: <i>t</i> -BuOH	740	19,49	0,46	6,87
D-10+N719+CDCA	DMF	735	15,21	0,59	6,73
	ACN: <i>t</i> -BuOH	791	17,44	0,51	7,10

Zarejestrowane krzywe prądowo-napięciowe oraz wyznaczone na ich podstawie parametry PV potwierdziły wcześniejsze założenia i przypuszczenia dotyczące poprawy sprawności urządzeń zawierających mieszaninę barwników. Dodatkowo wykazano wpływ rodzaju

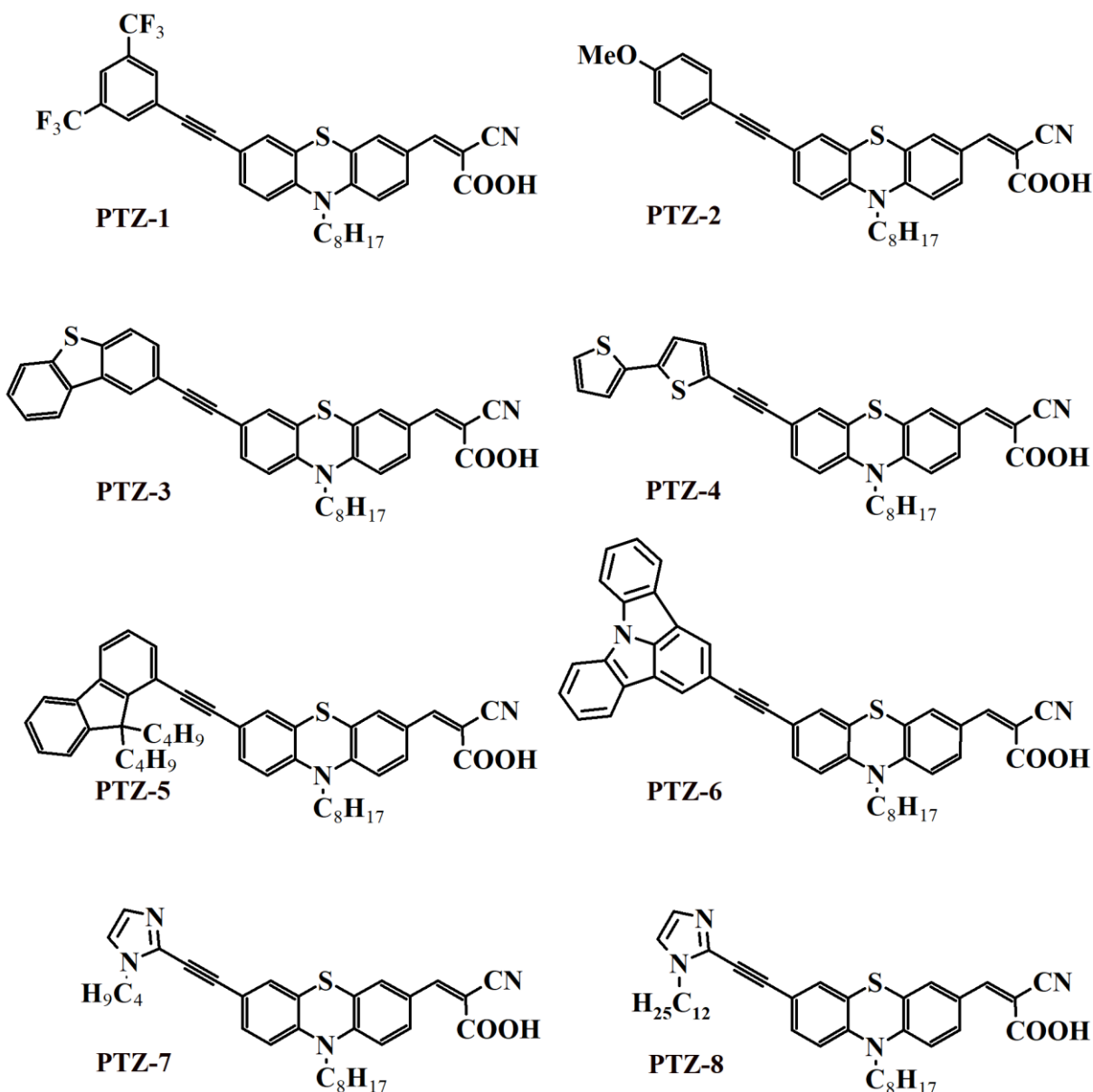
rozpuszczalnika już nie tylko na pojedyncze barwniki, ale również na ich mieszaniny. W przypadku napięcia obwodu otwartego zarówno dla urządzeń przygotowanych przy użyciu DMF-u jak i ACN:*t*-BuOH obserwowano tę samą zależność wzrostu wartości  $V_{oc}$  dla mieszaniny bez i z koadsorbentem względem ogniów z pojedynczymi barwnikami. Warto zwrócić uwagę, że zastosowanie koadsorbentu do mieszaniny powodowało wzrost wartości  $V_{oc}$  względem układu dwóch barwników bez CDCA co było zgodne z zależnością opisaną dla N719, **D-10** i wpływem koadsorbentu w poprzednich rozdziałach pracy. Wyższy przyrost  $V_{oc}$  obserwowano dla mieszaniny barwników rozpuszczonych w ACN:*t*-BuOH niż DMF-ie. Obecność CDCA powodowała wzrost wartości napięcia obwodu otwartego o 26 i 51 mV odpowiednio dla DMF-u i ACN:*t*-BuOH. Identyczną tendencję obserwowano dla kolejnego parametru, którym była gęstość prądu zwarcia dla ogniów słonecznych przygotowanych przy użyciu DMF-u, gdzie urządzenia zawierające mieszaninę barwników wykazywały wyższe wartości względem pojedynczych barwników. Obecność molekuł dwóch barwników (**D-10**+N719) powodowała otrzymanie o 3,55 i 2,71 mA cm<sup>-2</sup> wyższych wartości  $J_{sc}$  względem odpowiednio ogniów z N719 i **D-10**. Natomiast zastosowanie dodatku CDCA powodowało obniżenie wartości  $J_{sc}$  o 2,07 mA cm<sup>-2</sup> względem mieszaniny bez koadsorbentu, co było najprawdopodobniej związane z zakotwiczeniem mniejszej liczby molekuł barwników do TiO<sub>2</sub> i potwierdzono to na widmie absorpcyjnym (rysunek 30a). Analizując zmiany wartości współczynnika wypełnienia mieszanin nie obserwowano jednoznacznej tendencji względem urządzeń zawierających molekuły pojedynczych barwników, natomiast dodatek CDCA powodował wzrost FF o 0,08 i 0,05 (odpowiednio dla DMF-u i ACN:*t*-BuOH) względem ogniwa **D-10**+N719. Porównując PCE badanych urządzeń dla obydwu rozpuszczalników obserwowano identyczną tendencję. Zastosowanie mieszaniny pozwoliło z jednej strony na ograniczenie wykorzystania drogiego barwnika N719 i obniżenie kosztów przygotowania urządzenia, a z drugiej wzrost sprawności do poziomu 6,46% (DMF) i 6,87% (ACN:*t*-BuOH). Dodatek koadsorbentu przyczynił się do dalszego wzrostu wydajności konwersji promieniowania słonecznego na energię elektryczną o 0,23 i 0,27 punktu procentowego odpowiednio dla DMF-u i ACN:*t*-BuOH osiągając tym samym w przypadku ACN:*t*-BuOH wysoką wartość 7,10%.

Podsumowując, zastosowanie mieszaniny barwników N719 i **D-10** przyniosło oczekiwany i zamierzony skutek podobnie jak w przypadku wcześniej badanej mieszaniny z barwnikiem **D-1**. Przygotowanie ogniów słonecznych z zaadsorbowanymi molekułami barwników o szerokich i komplementarnych widmach absorpcji skutkowało otrzymaniem wysokich sprawności, przewyższających wartości PCE urządzeń zawierających pojedyncze barwniki.

Zastosowanie innych niż **D-1** i **D-10** związków do przygotowania ogniwa z mieszaniną barwników powodowało wzrost sprawności urządzenia nawet względem ogniwa wzorcowego N719 w przypadku **D-4** i **D-5** lub lekki spadek (**D-7**) kompensując to jednak możliwością zastosowania mniejszej ilości N719. Badano również, podobnie jak w przypadku N719 i **D-10** wpływ czasu zanurzenia w roztworze barwników. Stwierdzono, że wraz z wydłużeniem czasu zanurzenia z 24 przez 48 do 72 godzin spadała wartość PCE ogniw i wynosiła odpowiednio 6,87, 6,78 i 6,76%. Dlatego właśnie w prowadzonych dalszych badaniach wybrano czas 24 godziny zanurzenia anody w roztworze barwnika.

#### **3.2.4. Właściwości pochodnych fenotiazyny (PTZ-1 – PTZ-8)**

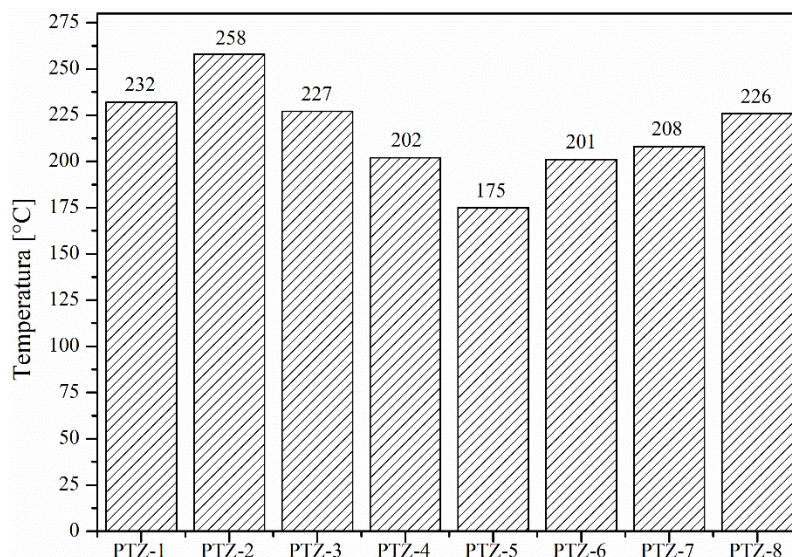
Biorąc pod uwagę parametry fotowoltaiczne urządzeń wytworzonych z udziałem wybranych barwników (**D-1** – **D-10**) stwierdzono, że najbardziej perspektywnymi są barwniki będące pochodnymi fenotiazyny. Dlatego modyfikacjom, prowadzonym w zespole promotora na Uniwersytecie Śląskim, poddano jedną z grup kotwiczących w pozycji 7 w związku **D-10**, zastępując wybranym podstawnikiem, a także zgodnie z doniesieniami literaturowymi zastąpiono łańcuch etylowy na oktylowy, co miało w głównej mierze wpłynąć na zmniejszenie stopnia tworzenia się agregatów na powierzchni  $TiO_2$  oraz poprawę rozpuszczalności [161]. Każdy z tych związków zawierał jedną grupę kotwiczącą (grupę kwasu cyjanoakrylowego) w pozycji 3 oraz łańcuch oktylowy w pozycji 10*H*. Otrzymane związki opisano w następujących pracach [234,235,238,239] Budowę chemiczną omawianych związków, które zastosowano do wytworzenia ogniwa barwnikowych w celu określenia wpływu ich struktury na odpowiedź PV, przedstawiono na rysunku 33.



Rysunek 33. Struktury chemiczne pochodnych fenotiazyny różniących się podstawnikiem w pozycji 7

### 3.2.4.1. Wybrane właściwości pochodnych fenotiazyny

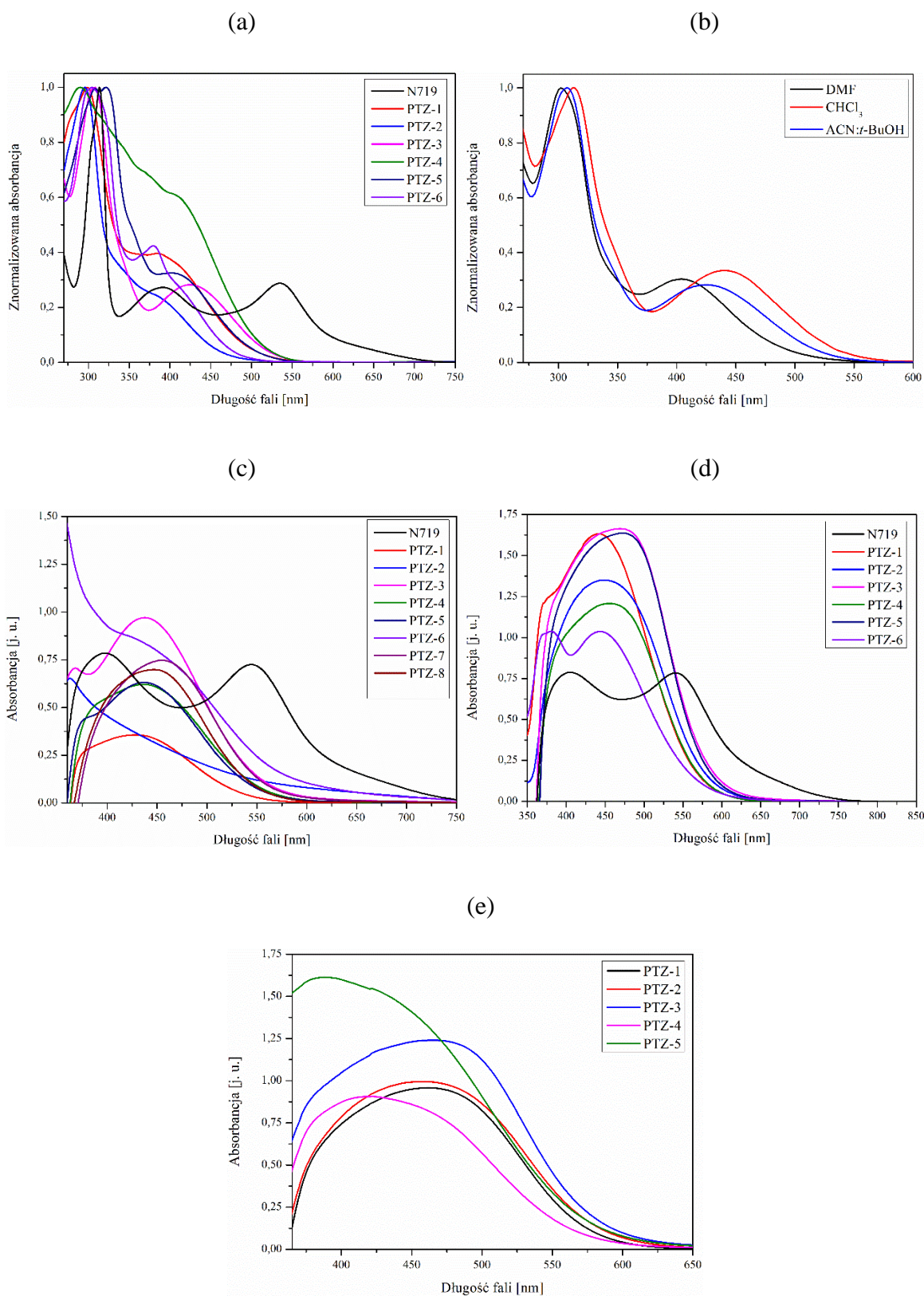
Przeprowadzone analiza termogravimetryczna (TGA) oraz skaningowa kalorymetria różnicowa pozwoliły na określenie odpowiednio temperatury 5% ( $T_5$ ) ubytku masy przyjmowanej za początek rozkładu termicznego określającego stabilność termiczną oraz temperatury topnienia ( $T_m$ ) pochodnych fenotiazyny (rysunek 34).



Rysunek 34. Diagram temperatur 5% ubytku masy pochodnych fenotiazyny

Badane związki charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną z uwagi na fakt, że wartości  $T_5$  przekraczały 200 °C, za wyjątkiem **PTZ-5** (175 °C). Dodatkowo wyniki badań DSC wskazywały, że temperatury topnienia odczytane z pierwszego biegu mieściły się w zakresie 56 – 230 °C. Najniższą wartością  $T_m$  charakteryzował się **PTZ-4** z dołączoną grupą bitiofenową, natomiast podstawnik 4-metoksyfenylowy (**PTZ-2**) zapewnił osiągnięcie najwyższej wartości temperatury topnienia (230 °C). Dodatkowo barwnik **PTZ-7** nie wykazywał temperatury topnienia.

Następnym etapem było porównanie właściwości absorpcyjnych badanych barwników. Określono zakresy absorpcji UV-Vis pochodnych fenotiazyny w roztworze jak również zakotwiczonych molekuł do powierzchni  $TiO_2$ . Roztwory służące do określenia właściwości optycznych badanych związków o stężeniu  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  przygotowano w DMF-ie z uwagi na fakt, że jako jedyny z rozważanych rozpuszczalników zapewniał bardzo dobrą rozpuszczalność w przypadku wszystkich badanych związków, natomiast dla wybranych barwników (**PTZ-1 – PTZ-5**) określono właściwości absorpcyjne w chloroformie oraz dla **PTZ-1 – PTZ-6** w mieszaninie ACN:*t*-BuOH. Na rysunku 35 przedstawiono znormalizowane widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis wybranych pochodnych fenotiazyny w roztworze, a także na  $TiO_2$  po 24 godzinach zanurzenia w ich roztworach. Natomiast maksima pasm absorpcji oraz molowe współczynniki absorpcji zebrano w tabeli 23.



Rysunek 35. Znormalizowane widma UV-Vis badanych pochodnych fenotiazyny w roztworach (a) ACN:*t*-BuOH, (b) **PTZ-3** w badanych rozpuszczalnikach oraz zakotwiczonej na TiO<sub>2</sub> z roztworu (c) DMF i (d) ACN:*t*-BuOH



Wszystkie badane pochodne fenotiazyny wykazywały dobrą rozpuszczalność w DMF-ie w stężeniu odpowiednim do przygotowania fotoanody ( $3 \cdot 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>) i stąd też przez rozcieńczenie uzyskano roztwory do badań absorpcyjnych. W przypadku mieszaniny ACN:*t*-BuOH związki **PTZ-7** i **PTZ-8** nie rozpuszczały się całkowicie w wymaganym stężeniu pozwalającym na przygotowanie fotoanody, stąd nie rozpatrywano ich właściwości optycznych w tym rozpuszczalniku. Widma absorpcyjne UV-Vis zarejestrowano dla wybranych pochodnych fenotiazyny w postaci roztworów i fotoanod.

Tabela 23. Właściwości absorpcyjne UV-vis badanych pochodnych fenotiazyny w roztworze DMF-u i mieszaninie ACN:*t*-BuOH

Barwnik	Roztwór			TiO <sub>2</sub>		
	DMF	ACN: <i>t</i> -BuOH	CHCl <sub>3</sub>	DMF	ACN: <i>t</i> -BuOH	CHCl <sub>3</sub>
	$\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])			$\lambda_{\max}$ [nm]		
N719	311 (49 667), 383 (16 667), 527 (16 000)	313 (39 000), 391 (10 667), 534 (14 667)	—*	398, 544	405, 540	—*
PTZ-1	297 (19 000), 387 (8 000)	299 (18 667), 384 (7 333)	268 (16 000), 283 (17 000), 310 (25 000), 439 (11 000)	428	374 <sup>ug</sup> , 442	460
PTZ-2	296 (22 333), 388 (6 000)	296 (21 000), 387 (4 667)	282 (48 000), 302 (42 000), 444 (10 000)	362	449	459
PTZ-3	301 (55 000), 404 (16 667)	308 (66 000), 424 (18 667)	248 (26 000), 265 (23 000), 313 (26 000), 440 (8 700)	368, 437	469	464
PTZ-4	291 (24 667), 341 (19 667), 407 (16 667)	290 (17 667), 343 (14 000), 410 (10 667)	325 (24 000), 453 (14 000)	436	455	388
PTZ-5	310 (43 000), 320 (42 667), 395 (17 667)	308 (26 333), 321 (26 167), 402 (8 667)	284 (21 000), 325 (24 000), 424 (6 300)	376 <sup>ug</sup> , 437	473	420
PTZ-6	304 (33 333), 379 (14 333)	304 (31 667), 380 (13 333)	—	360, 440 <sup>ug</sup>	370, 380, 444	—
PTZ-7	299 (29 000), 385 (11 000)	—*	—	454	—*	—
PTZ-8	300 (26 667), 391 (9 000)	—*	—	447	—*	—

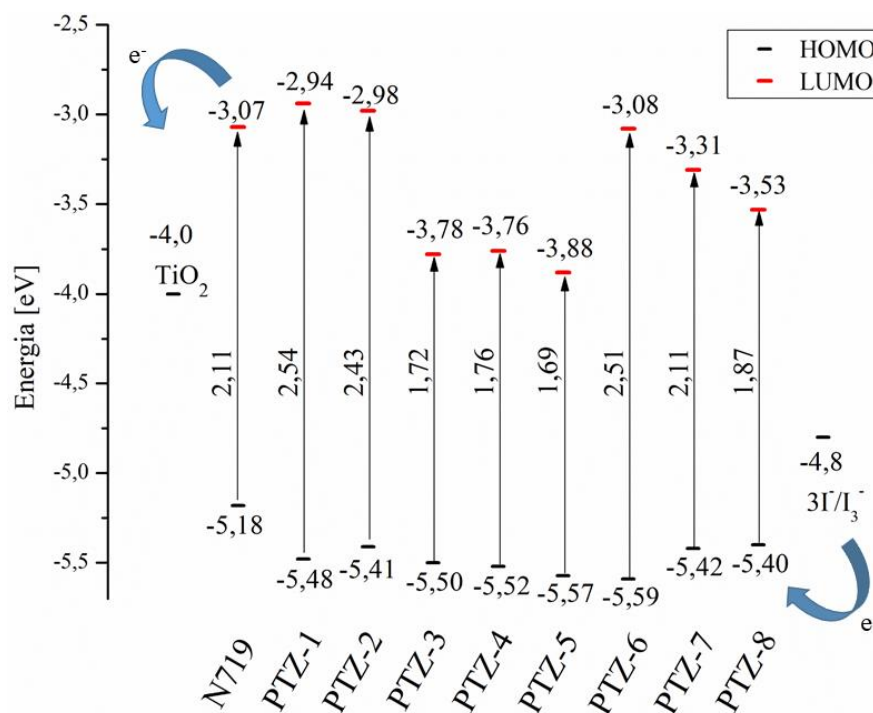
\* – słaba rozpuszczalność w badanym rozpuszczalniku, <sup>ug</sup> – ugięcie

Analizując widma absorpcyjne badanych barwników w roztworach DMF-u i ACN:*t*-BuOH nie zaobserwowano znaczących różnic w położeniach  $\lambda_{\max}$ . Jedynie przesunięcie batochromowe maksimum absorpcji nastąpiło w przypadku **PTZ-3** rozpuszczonego w ACN:*t*-BuOH (424 nm) względem DMF-u o 20 nm. Natomiast zauważono przesunięcia

maksimów absorpcji w kierunku niższych energii w przypadku **PTZ-1** – **PTZ-5** rozpuszczonych w chloroformie względem DMF-u i ACN:*t*-BuOH. W głównej mierze skupiono się na zmianach położenia maksimów absorpcji w zakresie 350 – 550 nm. Porównując  $\lambda_{\max}$  barwników rozpuszczonych w DMF-ie zauważono, że obecność podstawnika bitiofenowego (**PTZ-4**) powodowała największe przesunięcie w kierunku niższych energii, a nieco mniejsze powodowała obecność grupy dibenzotiofenowej (**PTZ-3**). Odwrotną zależność można było zauważyć w przypadku zastosowania mieszaniny ACN:*t*-BuOH. Zastosowanie chloroformu skutkowało największym przesunięciem batochromowym  $\lambda_{\max}$  dla **PTZ-4** (453 nm). Natomiast o wiele istotniejsze były właściwości absorpcyjne fotoanod niż samych roztworów. Dlatego z uwagi na zastosowanie, to na nich skupiono się w głównej mierze. W pierwszej kolejności zauważono różnicę w absorbancji porównując te same barwniki dla różnych rozpuszczalników. Wskazywać to mogło na osiąganie wyższych wartości prądu zwarcia przez ogniwa słoneczne dzięki zakotwiczeniu większej liczby molekuł barwnika do podłoża. Dodatkowo przechodząc do danych tabelarycznych zauważono przesunięcia w stronę fal dłuższych wszystkich maksimów absorpcji dla barwników rozpuszczonych w ACN:*t*-BuOH względem DMF-u. Jednak analizując dane dotyczące fotoanod przygotowanych przy użyciu chloroformu, stwierdzono, że w przypadku **PTZ-1** i **PTZ-2**, maksima absorpcji charakteryzowały się największym przesunięciem w kierunku dłuższych fal w odniesieniu do DMF-u i ACN:*t*-BuOH. Biorąc pod uwagę  $\lambda_{\max}$  fotoanody z **PTZ-3** (464 nm) stwierdzono przesunięcie batochromowe względem elektrody przygotowanej wykorzystując DMF (437 nm), ale hipsochromowe względem fotoanody przygotowanej przy użyciu ACN:*t*-BuOH (469 nm). Przesunięcia hipsochromowe maksimów absorpcji względem odpowiednich fotoanod obserwowano dla **PTZ-4** i **PTZ-5** (CHCl<sub>3</sub>) zakotwiczonych do TiO<sub>2</sub>. Podobnie jak wzrost absorbancji mogło mieć to zdecydowany wpływ na wartości  $J_{sc}$  urządzeń. Stwierdzono, że najwyższymi absorbancjami charakteryzowały się **PTZ-3** i **PTZ-5** zawierające odpowiednio podstawniki dibenzotiofenowy oraz dibutylofluorenowy. Ponadto  $\lambda_{\max}$  wykazywały największe przesunięcie w kierunku fal dłuższych za wyjątkiem fotoanody z **PTZ-5** (CHCl<sub>3</sub>). Zatem na podstawie tej grupy barwników stwierdzono również znaczący wpływ zastosowanego rozpuszczalnika (podobnie jak w przypadku N719), co w zdecydowany sposób przełożyło się na parametry fotowoltaiczne urządzeń.

Obok właściwości optycznych, jak to już zostało wspomniane, bardzo istotne jest położenie poziomów HOMO i LUMO (rysunek 36) barwników. W przypadku barwnika **PTZ-6** poziom LUMO wyznaczono wykorzystując optyczną przerwę energetyczną (1240/λ).

Badane związki chemiczne wykazywały zarówno quasi-odwracalny (**PTZ-1**, **PTZ-4** i **PTZ-5**) jak również nieodwracalny (**PTZ-2**, **PTZ-3**, **PTZ-6**, **PTZ-7** i **PTZ-8**) proces utleniania. W przypadku redukcji większość barwników charakteryzowała się procesem nieodwracalnym, a w przypadku **PTZ-6** nie zaobserwowano go podczas pomiarów.



Rysunek 36. Diagram energetyczny pochodnych fenotiazyny wraz z pasmem przewodnictwa  $\text{TiO}_2$  i potencjałem redoks elektrolitu [254]

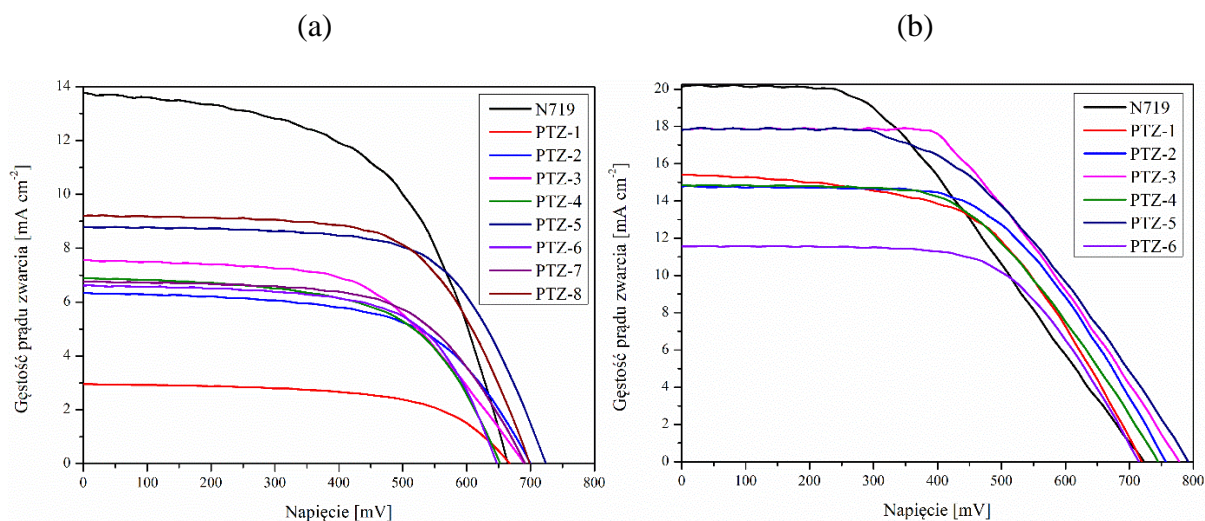
Analizując dane przedstawione na rysunku 36 stwierdzono, że każdy z badanych barwników spełniał warunki dopasowania poziomów energetycznych HOMO i LUMO do pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$  oraz potencjału redoks elektrolitu. Orbitale LUMO wyznaczono w zakresie od -3,88 do -2,94 eV. Biorąc pod uwagę najkorzystniejsze ułożenie poziomów LUMO względem pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$  wyróżniały się pochodne fenotiazyny zawierające podstawniki dibenzotiofenowy (**PTZ-3**), bitiofenowy (**PTZ-4**) oraz dibutylofluorenowy (**PTZ-5**). Dodatkowo zastosowanie podstawnika dibutylofluorenowego (**PTZ-5**) skutkowało otrzymaniem najmniejszej przerwy energetycznej, której wartość wynosiła 1,69 eV, natomiast obecność grupy bis(trifluorometylofenylowej) (**PTZ-1**) powodowała wzrost wartości  $E_g$  do 2,54 eV. Lokalizacja orbitali LUMO barwników **PTZ-3**, **PTZ-4** i **PTZ-5** była korzystniejsza i mogła zapewniać efektywne wstrzykiwanie elektronów do  $\text{TiO}_2$  oraz ograniczyć konkurencyjne procesy. Porównując ułożenie poziomów HOMO pochodnych fenotiazyny nie obserwowano znacznych różnic (od - 5,49 do - 5,40 eV),

a wszystkie z wyznaczonych wartości były niższe niż potencjał redoks elektrolitu jodkowego (- 4,8 eV).

Przeprowadzono badania morfologii powierzchni fotoanod z zakotwiczonymi molekułami pochodnych fenotiazyny z omawianej grupy. Wyznaczono RMS, którego wartości porównano z anodą zawierającą zakotwiczone cząstki N719 oraz z  $\text{TiO}_2$  na FTO bez barwnika. Fotoanody z zaadsorbowanymi molekułami barwników wykazywały wartości RMS w zakresie 18 – 27 nm. Nie obserwowano znacznych różnic wynikających ze struktury chemicznej barwnika, natomiast zdecydowanie zauważono, iż wszystkie z badanych pochodnych fenotiazyny bardzo dobrze wypełniały pory  $\text{TiO}_2$ . Wskazywało na to znaczące obniżenie wartości RMS z poziomu około 75 nm ( $\text{TiO}_2$  bez barwnika). Dodatkowo warto zauważyć, że fotoanoda zawierająca N719 charakteryzowała się wyższą chropowatością (60 nm). Biorąc pod uwagę wpływ rozpuszczalnika obserwowano nieznacznie wyższe (1 – 5 nm) wartości RMS w przypadku zastosowania DMF-u i chloroformu w odniesieniu do ACN:*t*-BuOH.

#### **3.2.4.2. Ogniwa DSSCs z pochodnymi fenotiazyny**

Wytworzono szereg ogniw o strukturze szkło/FTO/ $\text{TiO}_2$ @barwnik/EL-HSE/Pt/FTO/szkło. Wyznaczone parametry fotowoltaiczne ogniw słonecznych zawarto w tabeli 24, a krzywe prądowo-napięciowe przedstawiono na rysunku 37.



Rysunek 37. Krzywe prądowo-napięciowe urządzeń zawierających pochodne fenotiazyny (a) fotoanody przygotowane w DMF-ie i (b) w mieszaninie ACN:*t*-BuOH

Tabela 24. Parametry fotowoltaiczne urządzeń zawierające pochodne fenotiazyny

Barwnik	Rozpuszczalnik	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF	PCE [%]
N719	DMF	664	13,73	0,56	5,35
	ACN: <i>t</i> -BuOH	723	20,19	0,42	6,29
	Chloroform	–	–	–	–
PTZ-1	DMF	667	2,95	0,60	1,55
	ACN: <i>t</i> -BuOH	720	15,44	0,54	6,16
	Chloroform	730	15,38	0,45	5,03
PTZ-2	DMF	700	6,34	0,59	2,63
	ACN: <i>t</i> -BuOH	757	14,76	0,57	6,40
	Chloroform	759	16,74	0,49	6,21
PTZ-3	DMF	691	7,54	0,57	2,94
	ACN: <i>t</i> -BuOH	778	17,87	0,51	7,26
	Chloroform	700	17,96	0,48	6,22
PTZ-4	DMF	652	6,89	0,59	2,71
	ACN: <i>t</i> -BuOH	745	14,87	0,50	6,14
	Chloroform	631	11,87	0,54	4,22
PTZ-5	DMF	724	8,78	0,65	4,19
	ACN: <i>t</i> -BuOH	792	17,85	0,49	7,09
	Chloroform	703	12,08	0,56	4,80
PTZ-6	DMF	647	6,60	0,64	2,87
	ACN: <i>t</i> -BuOH	715	11,58	0,62	5,23
	Chloroform	–	–	–	–
PTZ-7	DMF	692	6,81	0,61	2,96
	ACN: <i>t</i> -BuOH	–	–	–	–
	Chloroform	–	–	–	–
PTZ-8	DMF	699	9,22	0,63	4,19
	ACN: <i>t</i> -BuOH	–	–	–	–
	Chloroform	–	–	–	–

Ogniwa słoneczne przygotowano przy użyciu trzech rozpuszczalników: DMF-u z uwagi na fakt, że wszystkie badane pochodne fenotiazyny dobrze się w nim rozpuszczały, mieszaniny ACN:*t*-BuOH, ponieważ w przypadku N719 zapewniał wyższe wydajności konwersji energii oraz chloroformu z uwagi, że w literaturze nie ma zbyt wielu informacji dotyczących zastosowania tego rozpuszczalnika. W przypadku związków **PTZ-7** i **PTZ-8** nie określono parametrów fotowoltaicznych urządzeń, za wyjątkiem DMF-u, gdyż związki te wykazywały zbyt słabą rozpuszczalność w mieszaninie ACN:*t*-BuOH, co zostało również wspomniane podczas omawiania właściwości optycznych roztworów barwników i fotoanod. W pierwszej kolejności zaobserwowano zdecydowany wpływ zastosowanego rozpuszczalnika do przygotowania roztworu barwnika. Analizując parametry fotowoltaiczne ogniw PV zawierających badane barwniki, stwierdzono, że w każdym przypadku nastąpił wzrost zarówno wartości  $V_{oc}$  jak i  $J_{sc}$  przy zmianie rozpuszczalnika z DMF-u na mieszaninę ACN:*t*-BuOH. Różnice wartości napięcia obwodu otwartego mieściły się w zakresie 53 – 93 mV. Największą różnicę odnotowano dla fenotiazyny z podstawnikiem bitiofenowym (**PTZ-4**). Największe zmiany obserwowano w przypadku  $J_{sc}$ . Różnice w wartościach osiągały nawet 12,49 mA cm<sup>-2</sup> dla pochodnej fenotiazyny z podstawnikiem bis(trifluorometylofenylowym) (**PTZ-1**). Już porównując widma absorpcyjne fotoanod przygotowanych z różnych rozpuszczalników można było wysnuć taki wniosek, który dodatkowo potwierdzono przez przygotowanie urządzeń i określenie ich parametrów fotowoltaicznych. Najprawdopodobniej było to bezpośrednio związane z różnicami w wydajności procesu kotwiczenia się barwnika do podłoża TiO<sub>2</sub> w różnych rozpuszczalnikach, co wyjaśniono w podrozdziale 3.1.2. Analizując zmiany wartości współczynnika wypełnienia obserwowano identyczną tendencję wśród wszystkich wytworzonych urządzeń, gdzie przy zmianie rozpuszczalnika z DMF-u na ACN:*t*-BuOH następował spadek wartości tego parametru w zakresie 0,02 – 0,16. Wyznaczone parametry fotowoltaiczne przygotowanych urządzeń pozwoliły na obliczenie wydajności konwersji światła na energię elektryczną. Pierwsze, na co zwrócono uwagę to znaczące różnice w sprawnościach w zależności od użytego rozpuszczalnika. Efekt ten obserwowano bardzo wyraźnie na przykładzie **PTZ-1** oraz **PTZ-3**, dla których wartości PCE wzrosły odpowiednio o 4,60 i 4,32 punktu procentowego. Analizując wydajności urządzeń przygotowanych z wykorzystaniem mieszaniny ACN:*t*-BuOH, stwierdzono że to właśnie ogniwo zawierające pochodną fenotiazyny z podstawnikiem dibenzotiofenowym (**PTZ-3**) uzyskało najwyższą sprawność (7,26%). Również obecność przyłączonej grupy dibutylofluorenowej (**PTZ-5**) skutkowało uzyskaniem przez ogniwo słoneczne wysokich parametrów fotowoltaicznych oraz wydajności konwersji energii na poziomie 7,09%. Najniższą sprawnością (5,23%)

charakteryzowało się ogniwo fotowoltaiczne zawierające pochodną fenotiazyny z podstawnikiem indolo[3,2,1-jk]karbazolowym (**PTZ-6**). W głównej mierze było to związane z najniższą wartością gęstości prądu zwarcia ( $11,58 \text{ mA cm}^{-2}$ ) najprawdopodobniej spowodowaną przez węższy zakres absorpcji oraz niższą absorbancję względem pozostałych barwników. Jako barwnik odniesienia zastosowano N719 i również dla niego przygotowano ogniwo słoneczne. Zauważono, że zastosowanie wybranych barwników (**PTZ-2**, **PTZ-3**, **PTZ-4** i **PTZ-5**) pozwalało uzyskać wyższe niż w przypadku N719 ( $723 \text{ mV}$ ) napięcie obwodu otwartego odpowiednio o  $34$ ,  $55$ ,  $22$  i  $69 \text{ mV}$ . Dla urządzenia wzorcowego uzyskano najwyższą wartość  $J_{sc}$  ( $20,19 \text{ mA cm}^{-2}$ ). W przypadku FF stwierdzono, że ogniwa słoneczne zawierające pochodne fenotiazyny charakteryzowały się wyższymi wartościami niż urządzenia zawierające N719. Co najważniejsze należy podkreślić, że ogniwa słoneczne zawierające **PTZ-3** i **PTZ-5** wykazywały wyższe sprawności niż urządzenie wzorcowe ( $6,29\%$ ) w identycznych warunkach przygotowania. W pracach [235,260] opisano pięć pierwszych pochodnych fenotiazyny (**PTZ-1** – **PTZ-5**) stosując jako rozpuszczalnik chloroform. Wszystkie urządzenia, do przygotowania, których użyto chloroformu wykazywały wyższe sprawności niż w przypadku użycia DMF-u. Jednakże zastosowanie mieszaniny ACN:*t*-BuOH w każdym przypadku powodowało dalszy wzrost wydajności ogniwa barwnikowego ( $\text{DMF} < \text{CHCl}_3 < \text{ACN} : t\text{-BuOH}$ ). Najwyższe wydajności dla ogniw przygotowanych z chloroformu wykazywały urządzenia zawierające **PTZ-2** ( $6,21\%$ ) i **PTZ-3** ( $6,22\%$ ). W przypadku **PTZ-3** również stosując mieszaninę ACN:*t*-BuOH uzyskano najwyższą sprawność. Dodatkowo w przypadku DSSC z barwnikami **PTZ-1** ( $730 \text{ mV}$ ) i **PTZ-2** ( $759 \text{ mV}$ ) uzyskano wyższe niż dla DMF i ACN:*t*-BuOH wartości  $V_{oc}$ , a zastosowanie **PTZ-2** ( $16,74 \text{ mA cm}^{-2}$ ) i **PTZ-3** ( $17,96 \text{ mA cm}^{-2}$ ) pozwoliło uzyskać wyższe  $J_{sc}$ . Ponadto warto zauważyć, że ogniwa DSSC zawierające barwniki **PTZ-1** – **PTZ-5** przygotowane przy użyciu chloroformu charakteryzowały się zawsze wyższymi wartościami  $J_{sc}$  względem DMF-u, co w głównej mierze przełożyło się na wyższe wartości PCE. Na uwagę również zasługuje fakt, iż dla pozostałych rozpuszczalników obserwowano zależność między wartością DN a PCE. Zatem z uwagi, iż chloroform charakteryzuje się DN o wartości 4 można by wnioskować, że będzie wpływał na uzyskanie najniższych wartości parametrów PV, co jednak nie zostało potwierdzone w prowadzonych badaniach i warte jest dalszej analizy [247]. Reasumując, mimo, iż w literaturze jest niewiele informacji dotyczących zastosowania  $\text{CHCl}_3$  [261] warto zaznaczyć, że rozpuszczalnik ten w pełni nadaje się do użycia w celu przygotowania ogniwa barwnikowego i skutkuje otrzymaniem dobrej odpowiedzi PV. Przechodząc do analizy otrzymanych parametrów PV dla urządzeń wytworzonych z zastosowaniem DMF-u jako rozpuszczalnika, obserwowano znaczne obniżenie wartości

parametrów fotowoltaicznych w przypadku  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  i PCE. Wartości  $V_{oc}$  mieściły się w zakresie 647 – 724 mV. Najwyższą wartość wyznaczono dla barwnika **PTZ-5**, natomiast najniższą dla **PTZ-6**. Porównując do N719 stwierdzono, że większość (za wyjątkiem **PTZ-6**) barwników pozwalała na osiągnięcie wyższej wartości niż referencyjna (664 mV). Sporą rozpiętością wartości charakteryzował się następujący omawiany parametr, czyli  $J_{sc}$ . Najwyższą wartość  $J_{sc}$  wyznaczono dla urządzenia zawierającego pochodną fenotiazyny z przyłączoną grupą dodecyloimidazolową (**PTZ-8**), która wynosiła  $9,22 \text{ mA cm}^{-2}$ , a obecność grupy bis(trifluorometylofenylowej) powodowała znaczący spadek wartości gęstości prądu zwarcia do poziomu  $2,95 \text{ mA cm}^{-2}$ , co mogło być w dużej mierze związane z wąskim zakresem absorpcji oraz niską absorbancją fotoanody. Odnosząc wartości omówionego parametru do przyjętego wzorca, obserwowano, że żadna z pochodnych fenotiazyny nie pozwoliła na osiągnięcie lepszych rezultatów niż N719 ( $13,73 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Natomiast, podobnie jak w przypadku zastosowania mieszaniny ACN:*t*-BuOH stwierdzono, że w przypadku wszystkich wytworzonych urządzeń zawierających molekuły pochodnych fenotiazyny osiągnięto wyższe niż w przypadku N719 (0,56) wartości FF w zakresie 0,57 – 0,65. Omawiając wydajności badanych urządzeń stwierdzono, że żadne z nich nie osiągnęło wyższej wartości PCE niż wzorzec (5,35%), ale najbliższym tego poziomowi były ogniwa zawierające **PTZ-5** lub **PTZ-8**, dla których wyznaczono identyczną wartość wydajności wynoszącą 4,19%. Po przeciwnej stronie zakresu wartości PCE było urządzenie zawierające zakotwiczone molekuły pochodnej fenotiazyny oznaczonej jako **PTZ-1** (1,55%).

Podsumowując, określono na podstawie przeprowadzonych badań możliwość zastosowania jako barwniki osiem związków chemicznych będących pochodnymi fenotiazyny różniących się podstawnikami w pozycji 7. Stwierdzono wpływ rozpuszczalnika na właściwości absorpcyjne fotoanod, podobnie jak w przypadku N719. W konsekwencji przekładało się to na odpowiedź PV, zwłaszcza gęstość prądu zwarcia a dalej na wydajność, którymi charakteryzowały się wytworzone ogniwa słoneczne. Wykazano znaczną poprawę większości parametrów fotowoltaicznych przy zmianie rozpuszczalnika z DMF-u przez chloroform kończąc na mieszaninie ACN:*t*-BuOH, co pozwoliło na uzyskanie wysokich wartości PCE (7,26 i 7,09%), przewyższających nawet ogniwo wzorcowe (N719). Barwniki, dzięki którym możliwe było uzyskanie tak wysokich wydajności procesów PV zawierały w swojej strukturze dołączone grupy dibenzotiofenową (**PTZ-3**) lub dibutylofluorenową (**PTZ-5**). Z uwagi na ograniczoną rozpuszczalność w mieszaninie ACN:*t*-BuOH niemożliwe było dokładne określenie właściwości absorpcyjnych na  $\text{TiO}_2$  oraz parametrów fotowoltaicznych dla dwóch pochodnych fenotiazyny **PTZ-7** i **PTZ-8**.



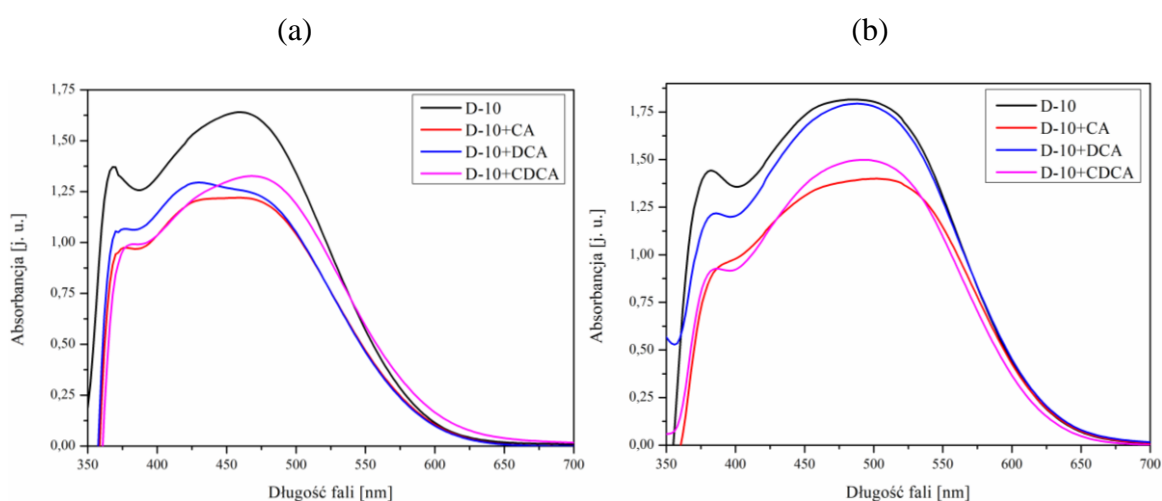
Na podstawie przeprowadzonych badań obejmujących zastosowanie różnych barwników (**D-1** – **D-10** i **PTZ-1** – **PTZ-8**) w ogniwach DSSC biorąc pod uwagę wysokie wydajności ogniw słonecznych zawierających barwnik **D-10** oraz stosunkowo prostą syntezę (mniejszą liczbę etapów syntezy oraz wysokie wydajności), to właśnie ten związek chemiczny wybrano w celu dalszej optymalizacji ogniw w kierunku poprawy parametrów fotowoltaicznych.

### 3.2.5. Modyfikacja metod przygotowania oraz struktury ogniw zawierających barwnik **D-10** oraz **N719**

Przeprowadzono modyfikacje polegające na zastosowaniu koadsorbentów, warstw blokujących, dodatkowych nanostruktur  $\text{TiO}_2$ , elektrolitu zawierającego parę redoks  $\text{Co}^{2+/3+}$  oraz przeciwelektrody polimerowej.

#### 3.2.5.1. Zastosowanie wybranych koadsorbentów

Podobnie jak w przypadku wcześniej opisywanego komercyjnego barwnika **N719**, tak i dla **D-10** badania podzielono na etapy. W pierwszej części badań określono wpływ koadsorbentów na poszczególne właściwości zarówno fotoanody jak i działającego ogniwa. W tym celu wykorzystano, podobnie jak w przypadku **N719**, trzy związki zapobiegające agregacji barwnika, którymi są CA, DCA oraz CDCA (rysunek 18). Do przygotowania fotoanod wykorzystano jako rozpuszczalniki DMF oraz mieszaninę ACN:*t*-BuOH (1:1). Zarejestrowane widma absorpcyjne fotoanod z barwnikiem **D-10** oraz koadsorbentami przedstawiono na rysunku 38, a wartości  $\lambda_{\text{max}}$  zebrano w tabeli 25.



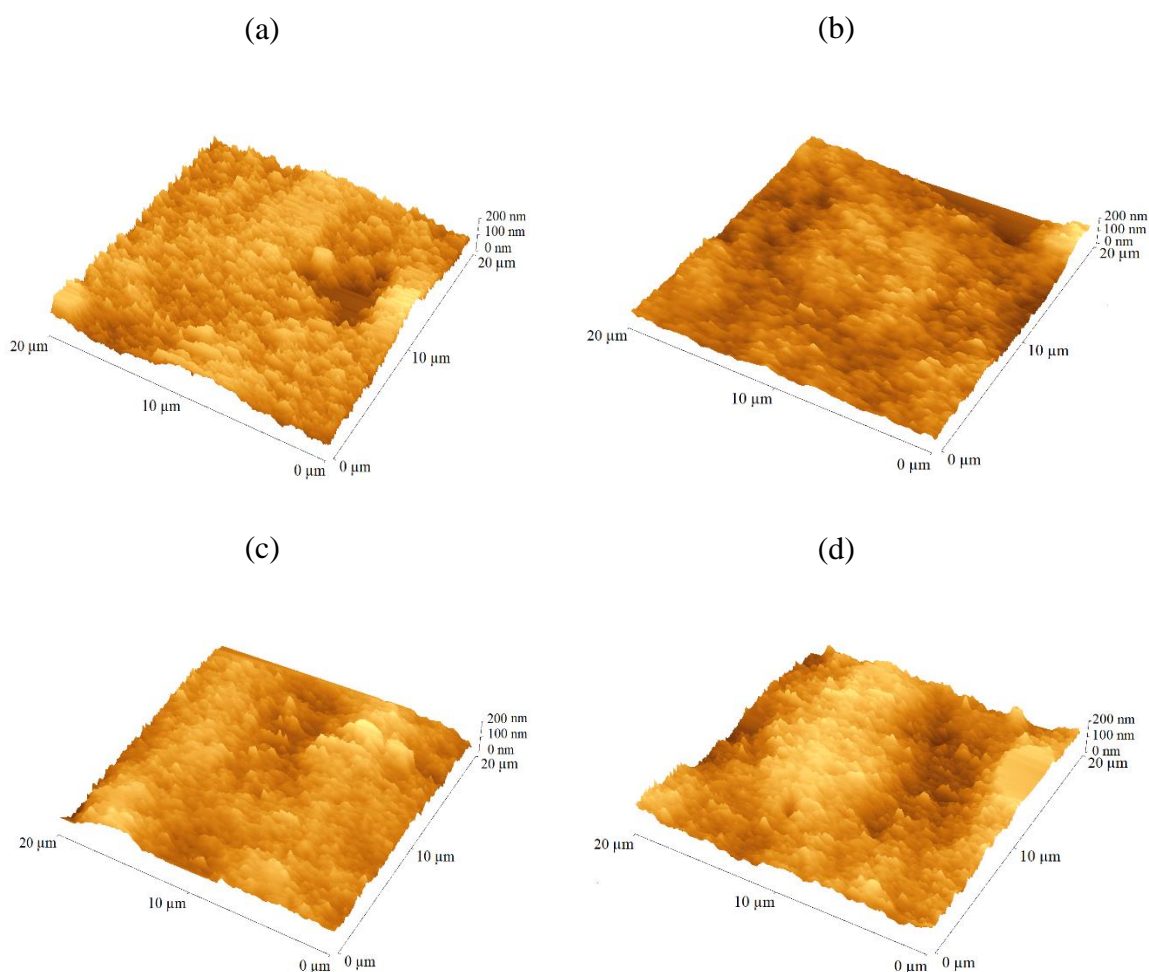
Rysunek 38. Widma absorpcyjne UV-Vis fotoanod z zakotwiczonymi molekułami barwnika **D-10** wraz z badanymi koadsorbentami przygotowane z (a) DMF-u i (b) ACN:*t*-BuOH

Tabela 25. Właściwości absorpcyjne UV-vis fotoanod zawierających barwnik **D-10** oraz koadsorbenty w dwóch wybranych rozpuszczalnikach

Fotoanoda	DMF	ACN: <i>t</i> -BuOH
	$\lambda_{\max}$ [nm]	
D-10	369, 459	382, 485
D-10+CA	375, 458	390, 501
D-10+DCA	376, 430	386, 487
D-10+CDCA	380, 467	386, 492

Analizując zamieszczone widma otrzymane zarówno w przypadku fotoanod przygotowanych z DMF-u jak i ACN:*t*-BuOH zaobserwowano obniżenie absorpcji wraz z dodatkiem koadsorbentu. Identycznie jak wcześniej omawiane dla N719, molekuly koadsorbentów kotwiczyły się do powierzchni TiO<sub>2</sub> dzięki obecności grup karboksylowych, tym samym zmniejszając powierzchnię, do której mogły adsorbować się cząsteczki barwnika. Dlatego właśnie obserwowano obniżenie absorpcji. Dzięki temu możliwe było obniżenie stopnia agregacji molekuł barwnika oraz ograniczenie procesów konkurencyjnych wpływających na odpowiedź PV urządzenia. Obecność molekuł koadsorbentu na powierzchni TiO<sub>2</sub> powodowała nieznaczne przesunięcia maksimów absorpcji w zakresie UV-Vis. Dzięki badaniom absorpcji UV-Vis potwierdzono, że do podłoża TiO<sub>2</sub> zakotwiczyły się zarówno molekuly barwnika jak i koadsorbentów.

Następnym etapem prowadzonych badań było określenie wpływu obecności molekuł koadsorbentów na morfologię powierzchni fotoanody. Wybrane zdjęcia AFM powierzchni fotoanod przedstawiono na rysunku 39, a wartości RMS zebrano w tabeli 26.



Rysunek 39. Zdjęcia AFM fotoanod zawierających (a) D-10, (b) D-10+CA (c) D-10+DCA oraz (d) D-10+CDCA otrzymanych z ACN:*t*-BuOH

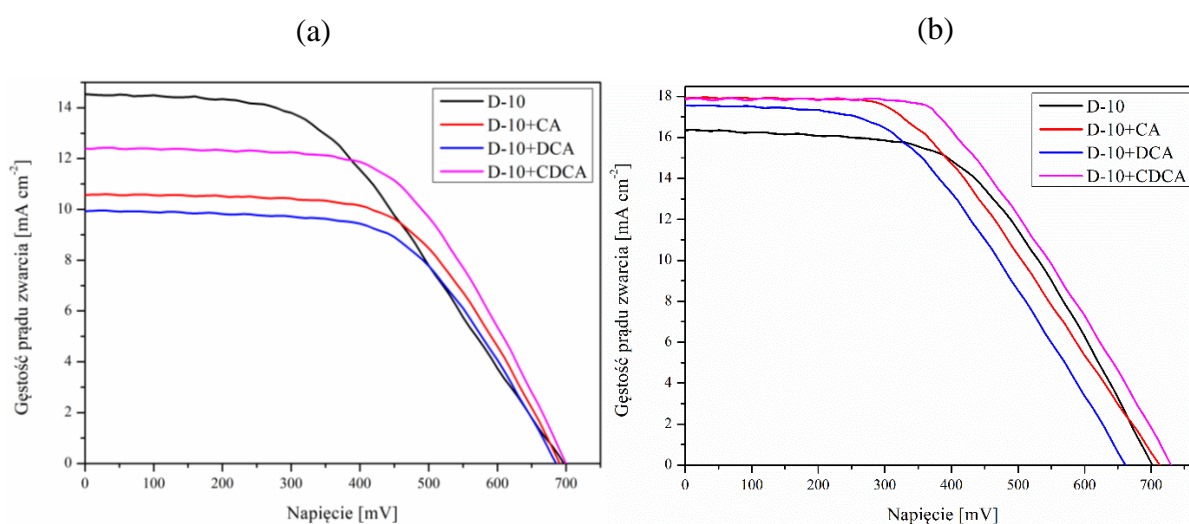
Tabela 26. Współczynnik chropowatości powierzchni fotoanod

Fotoanoda	DMF	ACN: <i>t</i> -BuOH
	RMS [nm]	
D-10	24	22
D-10+CA	20	18
D-10+DCA	19	17
D-10+CDCA	21	18

Analizując dane zebrane w tabeli 26 stwierdzono, że obecność molekuł koadsorbentów powodowała nieznaczne obniżenie chropowatości powierzchni fotoanod. Jednakże nie było możliwe wyznaczenie bezpośredniej zależności między strukturą koadsorbentu

a chropowatością powierzchni. Inaczej niż w przypadku N719, barwnik **D-10** z uwagi na niewielkie rozmiary cząsteczki w wysokim stopniu wypełniał pory podłoża tlenkowego, na co wskazywały niskie wartości RMS wynoszące dla DMF-u i ACN:*t*-BuOH odpowiednio 24 i 22 nm. Co bezpośrednio można było porównać do wartości RMS zmierzonych dla N719 wynoszących około 55 nm. Brak zależności między rodzajem koadsorbentu a chropowatością powierzchni fotoanody również obserwowano w przypadku barwnika N719. Stwierdzono także niewielki wpływ rozpuszczalnika, gdzie dla fotoanod przygotowanych z ACN:*t*-BuOH wartości RMS były niższe od 2 do 3 nm.

Ostatnim etapem prowadzonych badań było wyznaczenie zależności między strukturą koadsorbentu a wydajnościami procesów PV wytworzonych ogniw słonecznych. Dla urządzeń przygotowanych z dwóch rozpuszczalników zarejestrowane krzywe prądowo-napięciowe przedstawiono na rysunku 40. W tabeli 27 zestawiono wartości  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF i PCE. Na podstawie badań desorpcji barwnika z fotoanody określono liczbę molekuł **D-10** zakotwiczonych do  $TiO_2$  w przeliczeniu na  $1\text{ cm}^2$ . W tym celu przygotowano serię roztworów referencyjnych o stężeniach z zakresu  $6 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}\text{ M}$  i wyznaczono zależność absorbancji od stężenia w postaci prostej kalibracyjnej. Następnie przeprowadzono desorpcję stosując mieszaninę NaOH (0,1 M) z THF-em w stosunku objętościowym 1:1. W oparciu o wyznaczoną prostą kalibracyjną dla roztworów referencyjnych określono liczbę moli barwnika zakotwiczonych do podłoża tlenkowego.



Rysunek 40. Charakterystyki prądowo-napięciowe dla urządzeń przygotowanych przy użyciu (a) DMF-u lub (b) mieszaniny ACN:*t*-BuOH

Tabela 27. Parametry fotowoltaiczne ogniw z barwnikiem **D-10** i wybranymi koadsorbentami

Barwnik	Rozpuszczalnik	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF	PCE [%]	Liczba moli barwnika [mol cm <sup>-2</sup> ]
D-10	DMF	697	14,57	0,46	4,71	$2,94 \cdot 10^{-7}$
	ACN: <i>t</i> -BuOH	701	16,84	0,50	6,25	$3,60 \cdot 10^{-7}$
D-10+CA	DMF	691	10,59	0,59	4,62	$2,85 \cdot 10^{-7}$
	ACN: <i>t</i> -BuOH	713	17,95	0,46	6,05	$3,46 \cdot 10^{-7}$
D-10+DCA	DMF	686	9,95	0,59	4,08	$2,73 \cdot 10^{-7}$
	ACN: <i>t</i> -BuOH	662	17,58	0,46	5,51	$3,37 \cdot 10^{-7}$
D-10+CDCA	DMF	700	12,42	0,59	5,12	$2,51 \cdot 10^{-7}$
	ACN: <i>t</i> -BuOH	730	17,87	0,51	6,78	$3,13 \cdot 10^{-7}$

Na podstawie wartości zebranych w tabeli 27 obserwowano wpływ struktury użytego koadsorbentu na parametry fotowoltaiczne przygotowanych urządzeń. Zauważono również znaczący wpływ zastosowanego rozpuszczalnika, co potwierdziło wcześniej opisane zależności podczas omawiania wpływu DN na kotwiczenie się barwnika do TiO<sub>2</sub> oraz wartości PCE ogniwa. Analizując dane dotyczące urządzeń przygotowanych wykorzystując DMF jako rozpuszczalnik stwierdzono, że wartości  $V_{oc}$  były w zakresie 686 – 700 mV. Najwyższą wartość wyznaczono dla urządzenia zawierającego zaadsorbowane molekuly CDCA, natomiast najniższą dla DCA. Zastosowanie koadsorbentu w przypadku gęstości prądu zwarcia powodowało obniżenie wartości o 2,15 – 4,62 mA cm<sup>-2</sup> względem ogniwa odniesienia (14,57 mA cm<sup>-2</sup>). Największy spadek wartości obserwowano stosując DCA, natomiast najmniejsza różnica  $J_{sc}$  wyznaczona była urządzenia zawierającego **D-10**+CDCA. Zależność ta dobrze koreluje z właściwościami absorpcyjnymi odpowiednich fotoanod przedstawionymi na rysunku 38a. Również znaczącą zmianę wartości obserwowano w przypadku współczynnika wypełniania. Zastosowanie dowolnego koadsorbentu powodowało wzrost wartości tego parametru do poziomu 0,59 względem ogniwa odniesienia (0,46). Wzrost wartości FF świadczył o niższych oporach w urządzeniu i na granicy faz oraz lepszej jego jakości. Obecność CA lub DCA zaadsorbowanego do powierzchni TiO<sub>2</sub> wraz z molekułami barwnika **D-10** powodowała obniżenie wartości PCE odpowiednio o 0,09 i 0,63 punktu procentowego w odniesieniu do ogniwa referencyjnego. Jedynie zastosowanie CDCA w zauważalny sposób wpłynęło na wzrost wydajności urządzenia o 0,41 punktu procentowego, które finalnie osiągnęło wartość 5,12%, podobnie jak w przypadku DSSC z N719.

Zmiana rozpuszczalnika na mieszaninę ACN:*t*-BuOH powodowała zmianę wartości poszczególnych parametrów względem DMF-u. Wartości  $V_{oc}$  zmieniały się w zakresie

662 – 730 mV i podobnie jak w przypadku DMF-u najwyższą wartość obserwowano stosując dodatek CDCA, a najniższa była charakterystyczna dla układu **D-10**+DCA. Odwrotną tendencję niż w przypadku DMF-u stwierdzono podczas analizy wartości  $J_{sc}$ . W przypadku gęstości prądu zwarcia nie obserwowano znaczących różnic wartości dla urządzeń z koadsorbentami. Porównując z ogniwem odniesienia stwierdzono, że zastosowanie koadsorbentów w każdym przypadku powodowało wzrost  $J_{sc}$  w zakresie 0,74 – 1,11 mA cm<sup>-2</sup>, odwrotnie niż w przypadku DMF-u oraz inaczej niż wskazywałoby na to właściwości absorpcyjne poszczególnych fotoanod (rysunek 38b). Najprawdopodobniej mogło być to związane z ograniczeniem zachodzących procesów rekombinacji. Analizując dane dotyczące wartości FF zastosowanie zarówno CA jak i DCA powodowało jego obniżenie o 0,04 natomiast obecność molekuł CDCA w nieznacznym sposób przyczyniła się do wzrostu o 0,01 względem ogniwa odniesienia. W przypadku wartości PCE tę samą zależność obserwowano nie tylko dla barwnika **D-10** stosując rozpuszczalnik DMF, ale również w przypadku N719 opisanego wcześniej. Stwierdzono, że tylko obecność CDCA (6,78%) powodowała wzrost sprawności urządzenia względem ogniwa referencyjnego (6,25%) o 0,53 punktu procentowego, natomiast rezultatem zakotwiczenia molekuł CA i DCA obok **D-10** było obniżenie PCE odpowiednio o 0,20 i 0,74 punktu procentowego.

Dodatkowo porównując wpływ rozpuszczalnika w przypadku każdego z rozważanych koadsorbentów obserwowano wzrost wartości  $V_{oc}$  (oprócz DCA),  $J_{sc}$  i PCE przy przejściu z DMF-u na mieszaninę ACN:*t*-BuOH, natomiast spadkowi ulegały wartości FF za wyjątkiem ogniwa referencyjnego.

Podsumowując, stwierdzono, że zastosowanie koadsorbentów w przypadku barwnika **D-10** (podobnie jak dla N719) nie zawsze powodowało wzrost sprawności ogniw słonecznych. Zarówno stosując jako rozpuszczalniki DMF jak też ACN:*t*-BuOH zarejestrowano najwyższe wartości PCE dla urządzeń zawierających dodatek CDCA, które wynosiły odpowiednio 5,12 i 6,78%. Również przy analizie wpływu struktury koadsorbentu obserwowano znaczący wpływ zastosowanego rozpuszczalnika.

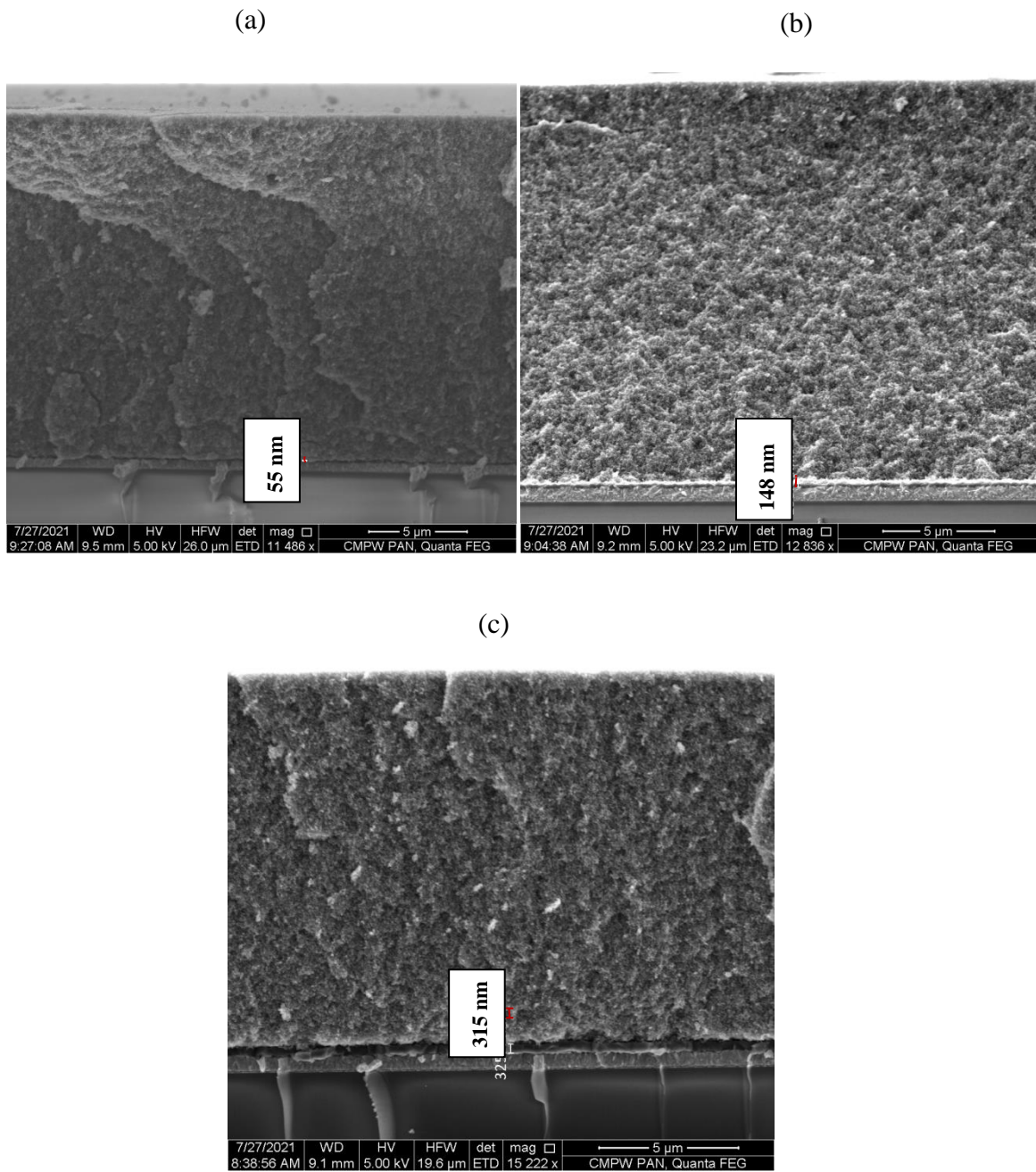
### 3.2.5.2. Zastosowanie warstw blokujących przygotowanych różnymi metodami

W celu poprawy odpowiedzi PV ogniw barwnikowych zastosowano warstwę blokującą naniesioną na FTO mającą ograniczyć procesy konkurencyjne takie jak rekombinacja ładunków wpływająca w głównej mierze na obniżenie wartości natężenia generowanego fotoprądu. Badania rozpoczęto od zastosowania warstw blokujących otrzymanych metodą

rozpylania magnetronowego przez dr Grzegorza Wisza i dr Paulinę Sawicką-Chudy z Uniwersytetu Rzeszowskiego. Przygotowano dwie fotoanody, w których warstwy blokujące składały się z mieszaniny  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  (różniące się zastosowaną temperaturą w procesie przygotowania 100 i 200 °C) i jedną fotoanodę o BL z  $\text{TiO}_2$ . Jako barwnik zastosowano N719 rozpuszczony w  $\text{ACN}:t\text{-BuOH}$ . Najniższe wartości PCE uzyskano dla ogniw zawierających fotoanody z BL  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . Ogniwo zawierające BL  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  (100 °C) charakteryzowało się następującymi wartościami parametrów PV:  $V_{oc} = 749$  mV,  $J_{sc} = 15,31$  mA  $\text{cm}^{-2}$ ,  $\text{FF} = 0,52$  i  $\text{PCE} = 6,09\%$ , natomiast dla urządzenia z warstwą blokującą  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  (200 °C) wyznaczono wartości:  $V_{oc} = 730$  mV,  $J_{sc} = 17,06$  mA  $\text{cm}^{-2}$ ,  $\text{FF} = 0,46$  i  $\text{PCE} = 5,82\%$ . Następnie scharakteryzowano ogniwo DSSC z BL, w skład, której wchodził tylko  $\text{TiO}_2$ . Dla tego urządzenia uzyskano wyższe wartości parametrów PV wynoszące:  $V_{oc} = 686$  mV,  $J_{sc} = 21,84$  mA  $\text{cm}^{-2}$ ,  $\text{FF} = 0,44$  i  $\text{PCE} = 6,74\%$ . Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że korzystniejsze jest zastosowanie warstw blokujących zawierających tylko cząsteczki  $\text{TiO}_2$ , dlatego też na tym materiale prowadzono dalsze badania.

Drugim etapem prowadzonych prac był dobór odpowiedniej grubości warstwy blokującej  $\text{TiO}_2$ . W tym celu zostały wytworzone warstwy  $\text{TiO}_2$  o grubościach 50, 150 i 300 nm metodą osadzania warstw atomowych w zespole prof. dr hab. Marka Godlewskiego w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie. Dzięki tej metodzie możliwa była dokładna kontrola grubości nanoszonych warstw  $\text{TiO}_2$  na powierzchnię podłoża szklanego pokrytego FTO. Badania przeprowadzono dla barwnika wzorcowego N719 rozpuszczonego w DMF-ie. Czas zanurzenia podłoża tlenkowego w roztworze barwnika wynosił 24 godziny. Badania dotyczące zastosowania warstw blokujących otrzymanych metodą ALD opisano w publikacji [238].

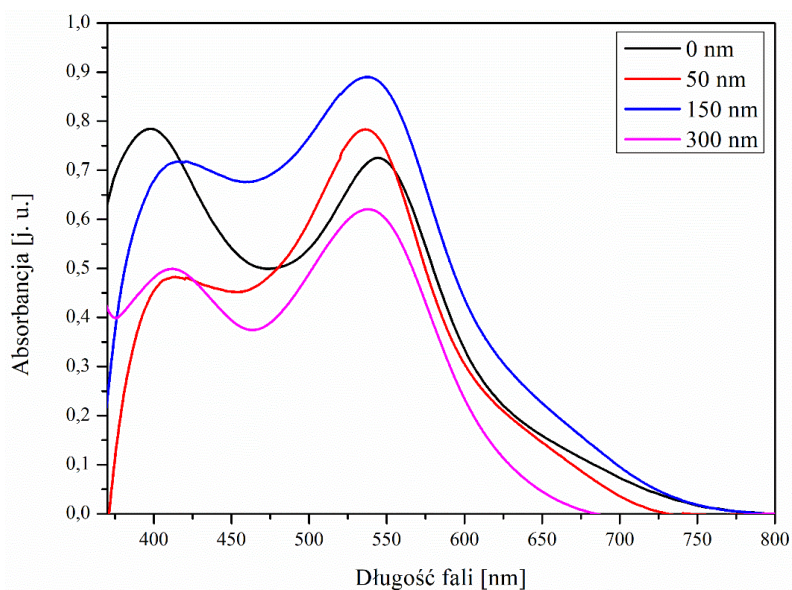
Dzięki zastosowaniu zarówno skaningowej mikroskopii elektronowej jak i mikroskopii sił atomowych możliwe było określenie morfologii powierzchni poszczególnych warstw oraz potwierdzenie ich grubości. Zastosowanie mikroskopii SEM potwierdziło grubości warstw blokujących, które wynosiły 50, 150 i 300 nm, co przedstawiono na rysunku 41. Na podstawie zdjęć AFM stwierdzono, że obecność różnej grubości warstw blokujących nie wpłynęła na chropowatość mezoporowatej warstwy  $\text{TiO}_2$  z molekułami N719 w odniesieniu do fotoanody referencyjnej. Wartości współczynnika RMS omawianych fotoanod mieściły się w zakresie 50 – 55 nm.



Rysunek 41. Przekroje SEM fotoanod z zakotwiczonymi molekułami N719 zawierające warstwy blokujące o grubości (a) 50, (b) 150 i (c) 300 nm

Po naniesieniu na BL warstwy mezoporowatego  $\text{TiO}_2$  i zakotwiczeniu molekuł N719 zarejestrowano widma absorpcyjne fotoanod w zakresie UV-Vis w celu określenia wpływu grubości warstw blokujących na zmianę absorbancji fotoanod. Zarejestrowane widma przedstawiono na rysunku 42.

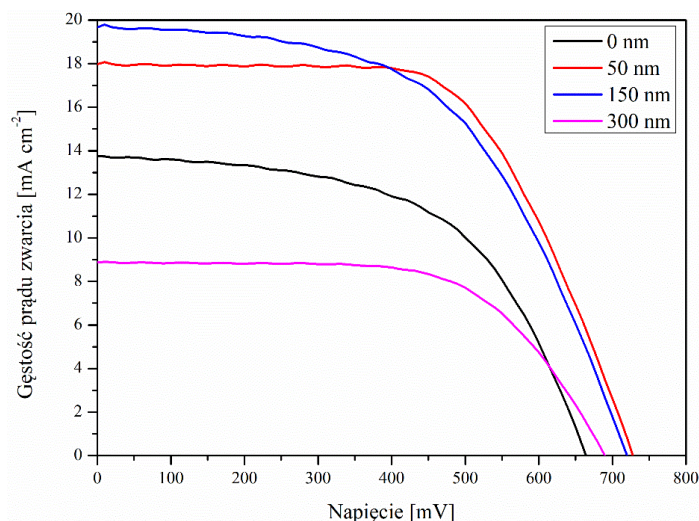




Rysunek 42. Widma UV-Vis fotoanod zawierających warstwy blokujące o różnej grubości

Analizując otrzymane widma absorpcyjne stwierdzono, że najwyższą absorbancją charakteryzowała się elektroda zawierająca BL o grubości 150 nm, co mogło skutkować uzyskaniem najwyższej wartości gęstości prądu zwarcia ogniwa DSSC. Zostało to potwierdzone w dalszych badaniach podczas rejestracji charakterystyk prądowo-napięciowych. Zwrócono również uwagę na znaczny spadek absorbancji elektrody z BL o grubości 300 nm względem pozostałych fotoanod. Zastosowanie zbyt grubej warstwy blokującej mogło najprawdopodobniej spowodować dodatkowe odbicie światła i być dodatkową barierą na drodze światła do molekuł barwnika. W konsekwencji powinno mieć to odzwierciedlenie w obniżeniu wartości  $J_{sc}$  ogniwa barwnikowego, co sprawdzono i potwierdzono na dalszym etapie badań.

Kolejnym krokiem prowadzonych badań było wyznaczenie parametrów fotowoltaicznych przygotowanych urządzeń o strukturze szkło/FTO/b-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>@barwnik/EL-HSE/Pt/FTO/szkło. Na rysunku 43 zestawiono krzywe I-V ogniw z warstwami blokującymi różnej grubości. Jako ogniwo odniesienia zastosowano urządzenie niezawierające warstwy blokującej w fotoanodzie.



Rysunek 43. Krzywe prądowo-napięciowe ogniw słonecznych o różnej grubości warstwach blokujących zawierających barwnik N719

Zebrane parametry fotowoltaiczne dla poszczególnych urządzeń wyznaczone na podstawie powyższych krzywych zebrano w tabeli 28.

Tabela 28. Parametry fotowoltaiczne ogniw DSSC o różnych grubościach warstw blokujących wykonanych metodą ALD zawierających barwnik N719

<b>Grubość warstwy blokującej TiO<sub>2</sub> [nm]</b>	<b>V<sub>oc</sub> [mV]</b>	<b>J<sub>sc</sub> [<math>\text{mA cm}^{-2}</math>]</b>	<b>FF</b>	<b>PCE [%]</b>
0	664	13,73	0,56	5,35
50	728	17,95	0,62	8,49
150	720	19,66	0,54	8,03
300	690	8,87	0,63	4,02

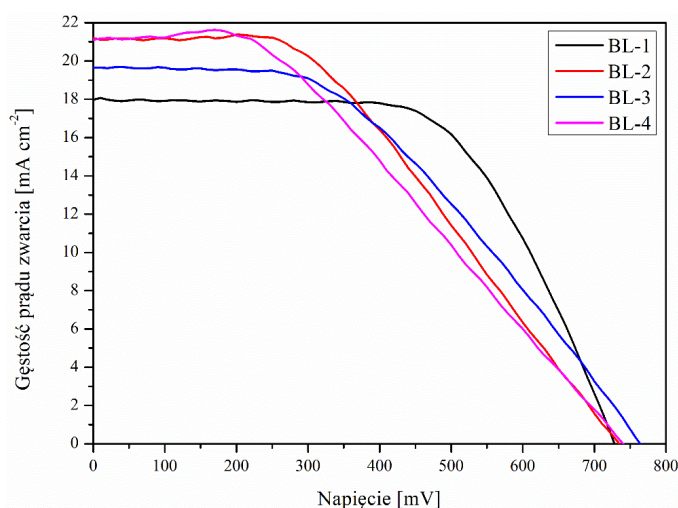
Analizując zebrane wyniki stwierdzono, że wprowadzenie warstw blokujących o różnej grubości skutkowało zauważalnymi zmianami wartości wszystkich rozpatrywanych parametrów. Podobnie jak w danych literaturowych przedstawionych w pierwszej części rozprawy, tak i w przeprowadzonych badaniach obserwowano wpływ grubości na wartość napięcia obwodu otwartego. W każdym przypadku zastosowanie dodatkowo blokującej warstwy TiO<sub>2</sub> powodowało wzrost wartości V<sub>oc</sub> w zakresie 26 – 64 mV w odniesieniu do ogniwa wzorcowego (664 mV). Najwyższą wartością charakteryzowało się urządzenie zawierające warstwę BL o grubości 50 nm (728 mV). Niestety nie jest możliwe określenie jednej zależności między tym parametrem a grubością warstwy blokującej, ponieważ wyniki przeprowadzonych badań oraz dane literaturowe w niektórych przypadkach się pokrywają, a w innych są sprzeczne, co przedstawiono w tabeli 1. Zdecydowany wpływ również obserwowano w przypadku gęstości prądu zwarcia. Na ten właśnie parametr wpływ miały

niekorzystne procesy rekombinacji zachodzące w urządzeniu. Obecność warstw blokujących miała za zadanie ograniczyć procesy rekombinacji, wpływając tym samym na wzrost wartości  $J_{sc}$ . Zamierzony cel osiągnięto dla warstw o grubości 50 i 150 nm, gdzie wzrost wyniósł odpowiednio 4,22 i 5,93 mA cm<sup>-2</sup> względem ogniwa referencyjnego (13,73 mA cm<sup>-2</sup>). Obecność warstwy blokującej o grubości 300 nm powodowała obniżenie gęstości prądu zwarcia do 8,87 mA cm<sup>-2</sup>. Wyznaczone wartości  $J_{sc}$  dla poszczególnych urządzeń w bardzo dobrym stopniu korelowały z zarejestrowanymi widmami absorpcyjnymi UV-Vis, gdzie również obserwowano zauważalny spadek absorbancji w przypadku najgrubszej warstwy TiO<sub>2</sub> względem pozostałych. Mogło być to spowodowane, jak już wspomniano, dodatkowym załamaniem i odbiciem światła, co utrudniało dotarcie fotonów do molekuł barwnika. W przypadku FF obserwowano wzrost wartości dla urządzeń zawierających warstwy TiO<sub>2</sub> o grubości 50 nm (0,62) oraz 300 nm (0,63), nieznaczny spadek odnotowano dla 150 nm (0,54). Zdecydowany wpływ obserwowano również porównując wartości sprawności przygotowanych ogniw słonecznych. Najwyższą wydajność uzyskało urządzenie zawierające warstwę blokującą o grubości 50 nm (8,49%) co było wzrostem o 3,14 punktu procentowego względem ogniwa referencyjnego. Również wysoką wartość PCE wykazywało ogniwo zawierające 150 nm warstwę TiO<sub>2</sub> (8,03%). Natomiast najgrubsza warstwa blokująca powodowała obniżenie sprawności do 4,02%.

Podsumowując, zastosowanie metody ALD pozwoliło uzyskać warstwy o konkretnie założonej grubości z dużą dokładnością. Na podstawie przeprowadzonych badań wykorzystując komercyjny barwnik N719, stwierdzono, że najkorzystniejsze było zastosowanie najcieńszej (50 nm) spośród rozpatrywanych warstw z uwagi z jednej strony na najwyższą wydajność, a z drugiej na najmniejszą ilość użytego materiału. Jednakże metoda ta mimo wielu niepodważalnych zalet wymagała użycia specjalistycznego sprzętu oraz substratów, co podnosi koszt wytworzenia ogniwa fotowoltaicznego. Stąd w dalszej części pracy prowadzono badania dotyczące wytworzenia warstwy blokującej TiO<sub>2</sub> o zbliżonej grubości innymi metodami. Jako odniesienie wykorzystano wyniki otrzymane dla warstwy blokującej wykonanej metodą ALD o grubości 50 nm, którą oznaczono jako BL-1.

Dalsze badania prowadzono stosując warstwy blokujące TiO<sub>2</sub> wytworzone z następujących prekursorów: tetrachlorku tytanu(IV) (BL-2), ortotytanianu(IV) tetraetylu (BL-3) oraz izopropanolanu tytanu(IV) (BL-4). Warto nadmienić, że warstwy BL-2 i BL-4 otrzymywano przez narastanie TiO<sub>2</sub> na FTO podczas zanurzenia w roztworze, natomiast warstwy BL-3 wytwarzano za pomocą powlekania obrotowego. Otrzymano serię podłoży zawierających warstwy blokujące o zbliżonych grubościach wynoszących 70 nm (BL-2), 75 nm (BL-3) oraz

65 nm (BL-4). Różnice w grubościach można uznać za niewielkie biorąc pod uwagę również różne metody przygotowania, a także trudność w dokładnej kontroli tego parametru podczas przygotowania. W pierwszej kolejności wytworzono ogniwa barwnikowe identycznie jak w przypadku warstw BL-1, czyli z barwnikiem N719 w DMF-ie. Obecność warstw blokujących nie wpłynęła w znaczący sposób na zmianę widm absorpcyjnych przygotowanych fotoanod. Podobnie w przypadku chropowatości powierzchni warstwy mezoporowatej. Wpływ warstw blokujących obserwowano rejestrując charakterystyki prądowo-napięciowe działających urządzeń. Otrzymane krzywe dla ogniw zawierających zakotwiczony barwnik N719 zebrano na rysunku 44, na podstawie których wyznaczono parametry fotowoltaiczne wytworzonych urządzeń i zebrano w tabeli 29.



Rysunek 44. Charakterystyki prądowo-napięciowe dla urządzeń z N719 różniące się warstwami blokującymi

Tabela 29. Zebrane parametry fotowoltaiczne urządzeń zawierających barwnik N719 oraz warstwy blokujące

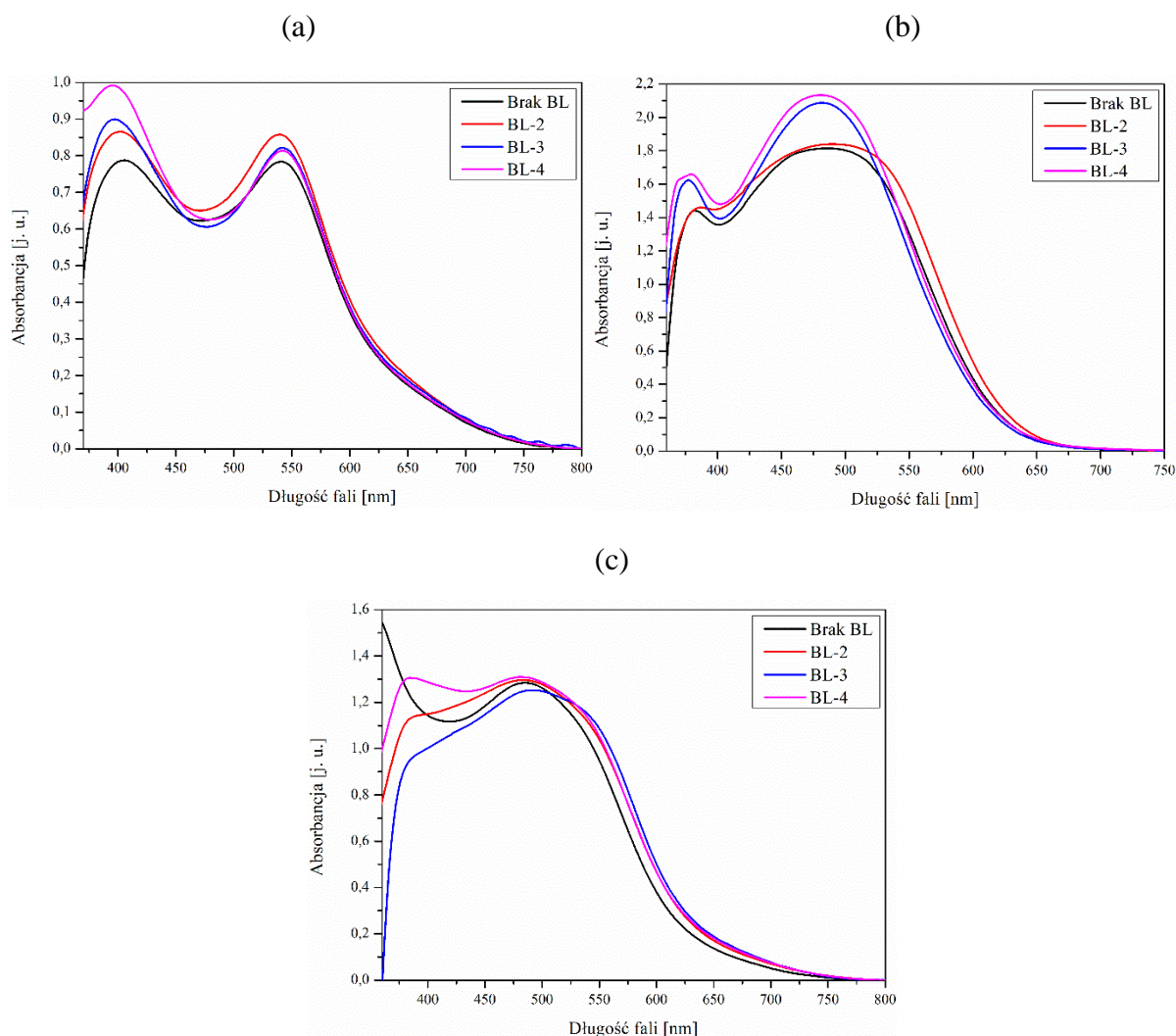
Warstwa blokująca	Grubość warstwy blokującej [nm]	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [ $mA\ cm^{-2}$ ]	FF	PCE [%]
brak	–	664	13,73	0,56	5,35
BL-1	50	728	17,95	0,62	8,49
BL-2	70	735	21,19	0,44	6,68
BL-3	75	759	19,71	0,44	6,73
BL-4	65	741	21,14	0,38	6,05

Analizując zebrane wyniki stwierdzono w pierwszej kolejności, że przy zbliżonych grubościach poszczególnych warstw blokujących obserwowano zmiany wydajności ogniw dla różnych metod przygotowania. Ponadto zastosowanie metody osadzania warstw atomowych powodowało znaczny wzrost FF (0,62) względem ogniw barwnikowych zawierających BL

przygotowanych metodami alternatywnymi. Na podstawie porównania samych wydajności stwierdzono, że najkorzystniejszą metodą, alternatywną dla osadzania warstw atomowych, będzie przygotowanie BL przez powlekanie obrotowe (BL-3), gdzie zastosowano jako prekursor ortotytanian(IV) tetraetylu. Ogniwo z warstwą BL-3 charakteryzowało się najwyższą sprawnością (6,73%) wynikającą z wysokich wartości  $V_{oc}$  (759 mV), ale jednocześnie niższą niż w przypadku BL-2 i BL-4 wartość  $J_{sc}$  (19,71 mA cm<sup>-2</sup>). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wszystkie z rozważanych metod i prekursorów są odpowiednie do przygotowania działających ogniw fotowoltaicznych. Dodatkowo zauważono, że choć wydajności ogniw słonecznych zawierających warstwy blokujące BL-2, BL-3 lub BL-4 były niższe, i wynosiły odpowiednio 6,68, 6,73 i 6,05%, od urządzenia zawierającego BL-1 (8,45%), to i tak w każdym przypadku nastąpił wzrost PCE względem ogniwa barwnikowego niezawierającego warstwy blokującej (5,35%). Stwierdzono zatem, biorąc pod uwagę uzyskane wyniki dla N719, że istotne było rozszerzenie badań dotyczących opracowania alternatywnych dla ALD (BL-1) metod otrzymywania warstw blokujących o wykorzystanie barwnika **D-10** i mieszaniny z N719 oraz zastosowanie mieszaniny rozpuszczalników ACN:*t*-BuOH celem dalszej poprawy sprawności wytworzonych ogniw fotowoltaicznych.

Na dalszym etapie prac przygotowano serie anod zawierających warstwy blokujące (BL-2, BL-3 oraz BL-4), dla których do zakotwiczenia barwnika zastosowano jako rozpuszczalnik mieszaninę ACN:*t*-BuOH oraz barwnik **D-10** samodzielnie, a także w mieszaninie z N719. Dodatkowo określono również wpływ CDCA na wydajność procesów PV.

Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis fotoanod zawierających warstwy blokujące przedstawiono na rysunku 45.



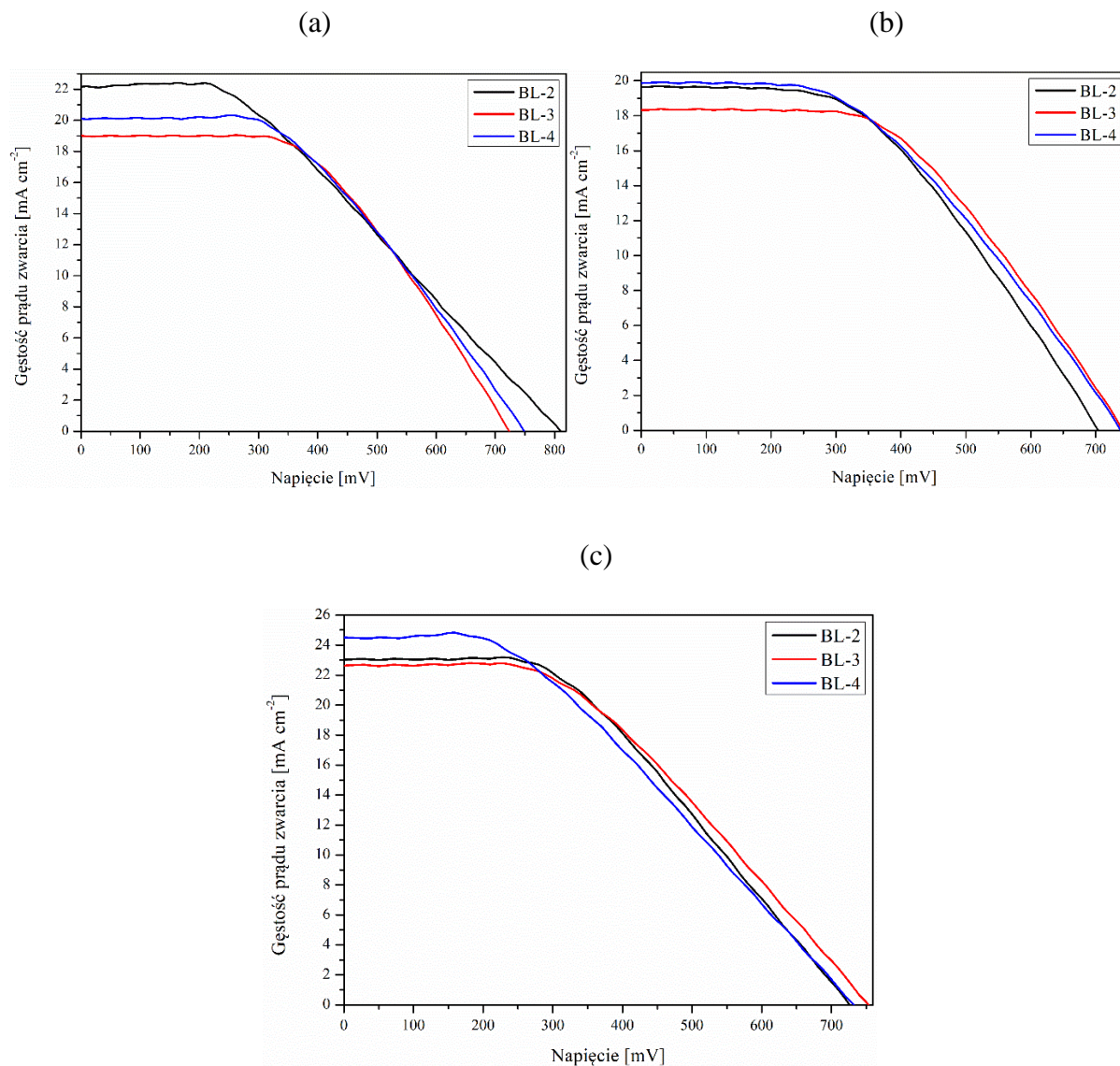
Rysunek 45. Widma UV-Vis fotoanod z warstwami blokującymi zawierające molekuly (a) N719, (b) **D-10** oraz (c) **D-10+N719**

Niewielkie różnice w maksimach absorpcji obserwowano w przypadku barwnika N719 oraz jego mieszaniny z **D-10** w zakresie 360 – 425 nm, natomiast wzrost absorbancji był charakterystyczny dla fotoanod zawierających barwnik **D-10** z BL-3 i BL-4. Mogło to wynikać najprawdopodobniej z zaadsorbowania się większej liczby molekuł barwnika również do warstw blokujących [114].

Analizując morfologię mezoporowatych warstw TiO<sub>2</sub> nie obserwowano znacznego wpływu obecności warstw blokujących. Pomiar chropowatości powierzchni przeprowadzono dla podłoży z zaadsorbowanymi molekułami N719, **D-10** oraz **D-10+N719**, dla których uzyskano wartości RMS w zakresach wynoszących odpowiednio 44 – 49 nm, 22 – 25 nm oraz 35 – 40 nm. Fotoanody niezawierające BL z zakotwiczonymi molekułami N719, **D-10** oraz **D-10+N719** charakteryzowały się RMS odpowiednio w zakresach 44 – 50 nm, 21 – 26 nm

i 34 – 39 nm. Dodatek CDCA nie wpłynął znacznie na chropowatość powierzchni (obniżenie maksymalnie o 4 nm).

Zarejestrowane krzywe prądowo-napięciowe dla przygotowanych ogniw barwnikowych przedstawia rysunek 46, a parametry fotowoltaiczne zebrano w tabeli 30.



Rysunek 46. Wybrane krzywe prądowo-napięciowe urządzeń zawierających badane warstwy blokujące oraz zakotwiczone molekuly (a) N719, (b) **D-10** i (c) **D-10+N719**

Tabela 30. Parametry fotowoltaiczne ogniw słonecznych zawierających warstwy blokujące

Barwnik	Warstwa blokująca	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF	PCE [%]	Liczba moli barwnika [mol cm <sup>-2</sup> ]
N719	brak	723	20,19	0,42	6,29	2,80 · 10 <sup>-7</sup>
	BL-2	810	22,14	0,38	6,91	3,01 · 10 <sup>-7</sup>
	BL-3	724	19,00	0,50	7,10	2,78 · 10 <sup>-7</sup>
	BL-4	749	20,12	0,46	7,03	2,84 · 10 <sup>-7</sup>
N719+CDCA	brak	777	19,84	0,44	6,92	2,55 · 10 <sup>-7</sup>
	BL-2	738	19,38	0,51	7,48	2,58 · 10 <sup>-7</sup>
	BL-3	784	19,28	0,49	7,54	2,49 · 10 <sup>-7</sup>
	BL-4	748	21,20	0,49	7,92	2,35 · 10 <sup>-7</sup>
D-10	brak	701	16,84	0,50	6,25	3,35 · 10 <sup>-7</sup>
	BL-2	704	19,68	0,46	6,53	3,29 · 10 <sup>-7</sup>
	BL-3	742	18,37	0,49	6,87	3,53 · 10 <sup>-7</sup>
	BL-4	739	19,91	0,44	6,64	4,30 · 10 <sup>-7</sup>
D-10+CDCA	brak	730	17,87	0,51	6,78	3,13 · 10 <sup>-7</sup>
	BL-2	713	19,54	0,47	6,76	3,16 · 10 <sup>-7</sup>
	BL-3	718	18,04	0,52	6,95	2,84 · 10 <sup>-7</sup>
	BL-4	747	20,16	0,45	6,85	2,74 · 10 <sup>-7</sup>
D-10+N719	brak	740	19,49	0,46	6,87	–
	BL-2	726	23,04	0,43	7,43	–
	BL-3	753	22,64	0,43	7,51	–
	BL-4	732	24,48	0,40	7,35	–
D-10+N719+CDCA	brak	791	17,44	0,51	7,10	–
	BL-2	761	25,16	0,40	7,80	–
	BL-3	741	23,26	0,46	8,10	–
	BL-4	757	22,66	0,43	7,57	–

Na podstawie wyznaczonych parametrów stwierdzono, że w każdym z rozważanych przypadków obecność wytworzonych warstw blokujących wpłynęła na wzrost wartości gęstości prądu zwarcia, co najprawdopodobniej było spowodowane ograniczeniem występowania konkurencyjnych procesów rekombinacji ładunków. Jedynie w przypadku ogniwa zawierającego barwnik **D-10+CDCA**, mimo, że nastąpił wzrost wartości J<sub>sc</sub> (19,54 mA cm<sup>-2</sup>) nie obserwowano wzrostu sprawności urządzenia (6,76%). Otrzymane wyniki charakteryzowały się identyczną tendencją jak w poprzednich badaniach. Urządzenia PV zawierające barwnik **D-10** charakteryzowały się niższymi wartościami J<sub>sc</sub> i PCE względem N719. Ponadto zawsze dodatek CDCA powodował wzrost sprawności ogniw słonecznych. Zgodnie z wcześniejszymi badaniami, zastosowanie mieszaniny barwników (**D-10+N719**) zapewniało wyższe sprawności względem pojedynczych barwników. W większości rozpatrywanych przypadków zastosowanie warstwy blokującej TiO<sub>2</sub> (BL-3) o grubości 75 nm skutkowało otrzymaniem najwyższych wartości PCE, za wyjątkiem ogniwa zawierającego



barwnik N719+CDCA (7,92%). Biorąc pod uwagę wszystkie otrzymane wyniki stwierdzono, że udało się uzyskać wysokie sprawności dla mieszaniny barwników z dodatkiem CDCA odpowiednio dla urządzeń zawierających warstwy blokujące BL-2 (7,80%), BL-3 (8,10%) oraz BL-4 (7,57%). Analizując liczbę zakotwiczonych molekuł barwnika, zauważono, że dla ogniw słonecznych niezawierających CDCA (N719 i **D-10**) zaadsorbowanie największej liczby cząsteczek barwników skutkowało osiągnięciem największej wartości  $J_{sc}$ . Zastosowanie CDCA powodowało obniżenie liczby molekuł barwnika zakotwiczonych do  $TiO_2$  zarówno w przypadku N719 i **D-10**, jednakże w większości przypadków nie było to jednoznaczne z obniżeniem wartości generowanego fotoprądu.

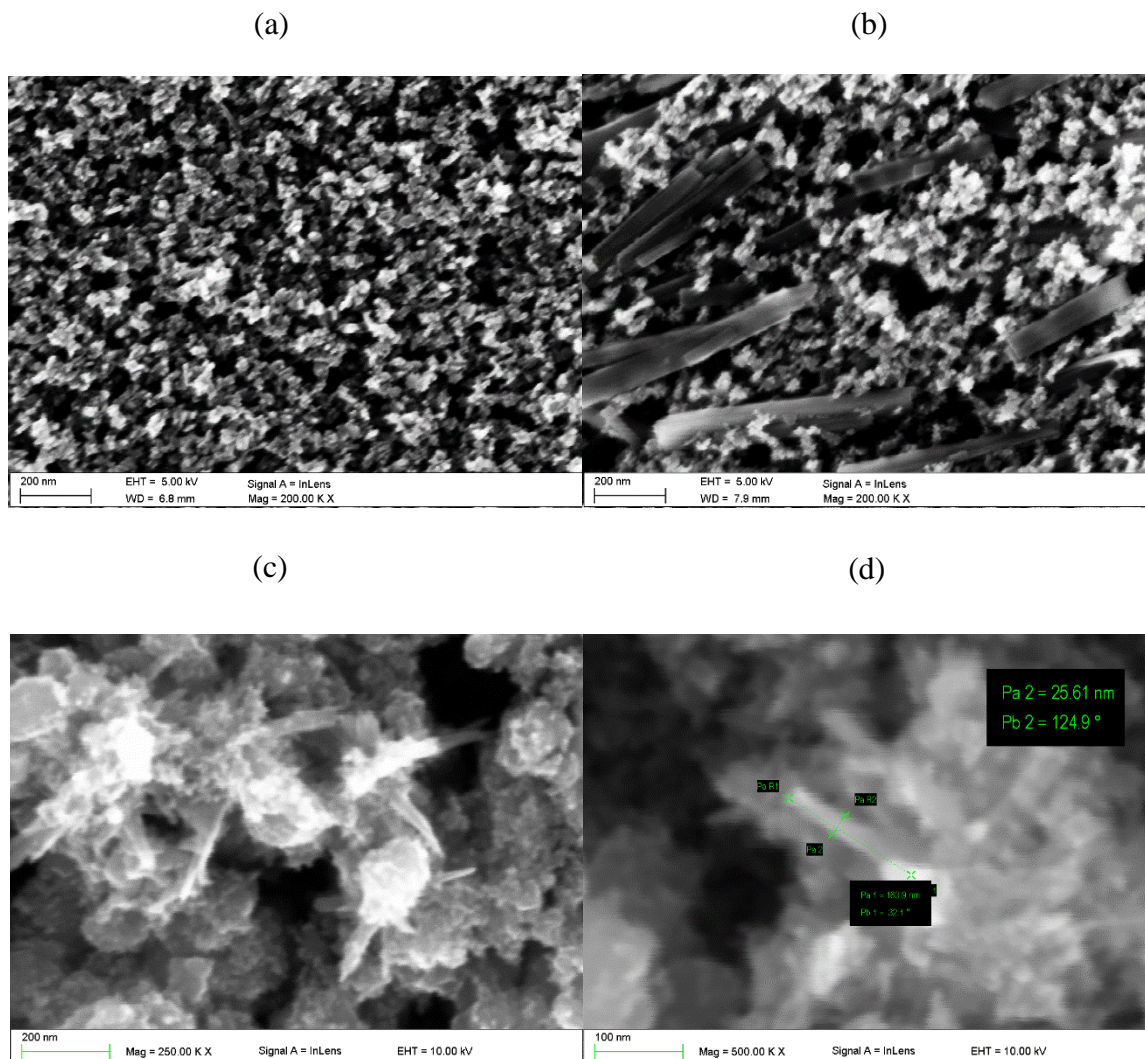
Podsumowując, stwierdzono, że w dalszym ciągu najwyższe wartości uzyskano dla warstwy blokującej BL-1 uzyskanej metodą osadzania warstw atomowych o grubości 50 nm (N719). Natomiast biorąc pod uwagę koszty przygotowania i wymagania związane ze stosowaną aparaturą zastosowano trzy metody, które pozwalały uzyskać niższym nakładem czasowym i finansowym warstwy blokujące zapewniające wzrost sprawności urządzeń fotowoltaicznych. Należy oczywiście pamiętać, że metoda ALD jest zdecydowanie bardziej przewidywalna i łatwiejszy jest dobór oraz kontrola takich parametrów warstwy jak na przykład grubość. W przypadku BL-2, BL-3 i BL-4 nie jest to tak trywialne z uwagi na wiele parametrów, które wpływają na grubość finalnej warstwy. W większości omawianych przypadków najwyższe wartości PCE zapewniało zastosowanie warstwy blokującej BL-3 otrzymanej z ortotytanianu(IV) tetraetylu metodą powlekania obrotowego. Jedynie dla urządzeń zawierających N719 z dodatkiem CDCA wyższą wartość uzyskano stosując BL-4 (7,92%).

### **3.2.5.3. Zastosowanie dodatkowych nanostruktur $TiO_2$ w warstwie mezoporowatej**

Prowadzono badania nad zastosowaniem dodatkowych nanostruktur  $TiO_2$  do warstwy mezoporowatej  $TiO_2$  w celu rozwinięcia powierzchni aktywnej, do której byłaby w stanie zakotwiczyć się większa liczba molekuł barwnika. Dodatkowo materiały te zastosowane jako domieszki miały za zadanie rozpraszanie światła padającego na elektrodę co powodowało wydłużenie czasu penetracji warstwy tlenkowej z zaadsorbowanymi molekułami barwnika. Powinno przekładać się to bezpośrednio na wzrost ilości generowanych elektronów, czyli wyższe wartości natężenia prądu. [262] Jednakże jednowymiarowe struktury mimo, że dobrze rozpraszają światło nie zapewniają rozwinięcia powierzchni, stąd bardzo często badania prowadzi się na strukturach trójwymiarowych [263]. Dlatego aby zapewnić nie tylko efekt rozpraszania światła, ale również rozbudowanie powierzchni do przygotowania

modyfikowanych warstw mezoporowatych wybrano nanostruktury  $\text{TiO}_2$  nanodrutu (NW) i nanorurki (NT) oraz przygotowano standardową anodę z nanocząstkami kulistymi (NP). Anody te zostały wytworzone przez dr inż. Aleksandrę Drygałę z Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Przygotowano z nich szereg fotoanod zawierających barwnik N719, **D-10** oraz ich mieszaninę. Przeprowadzone badania opisano w pracy [236].

Stosując skaningowy mikroskop elektronowy możliwe było określenie różnic w powierzchni badanych warstw  $\text{TiO}_2$  (rysunek 47)

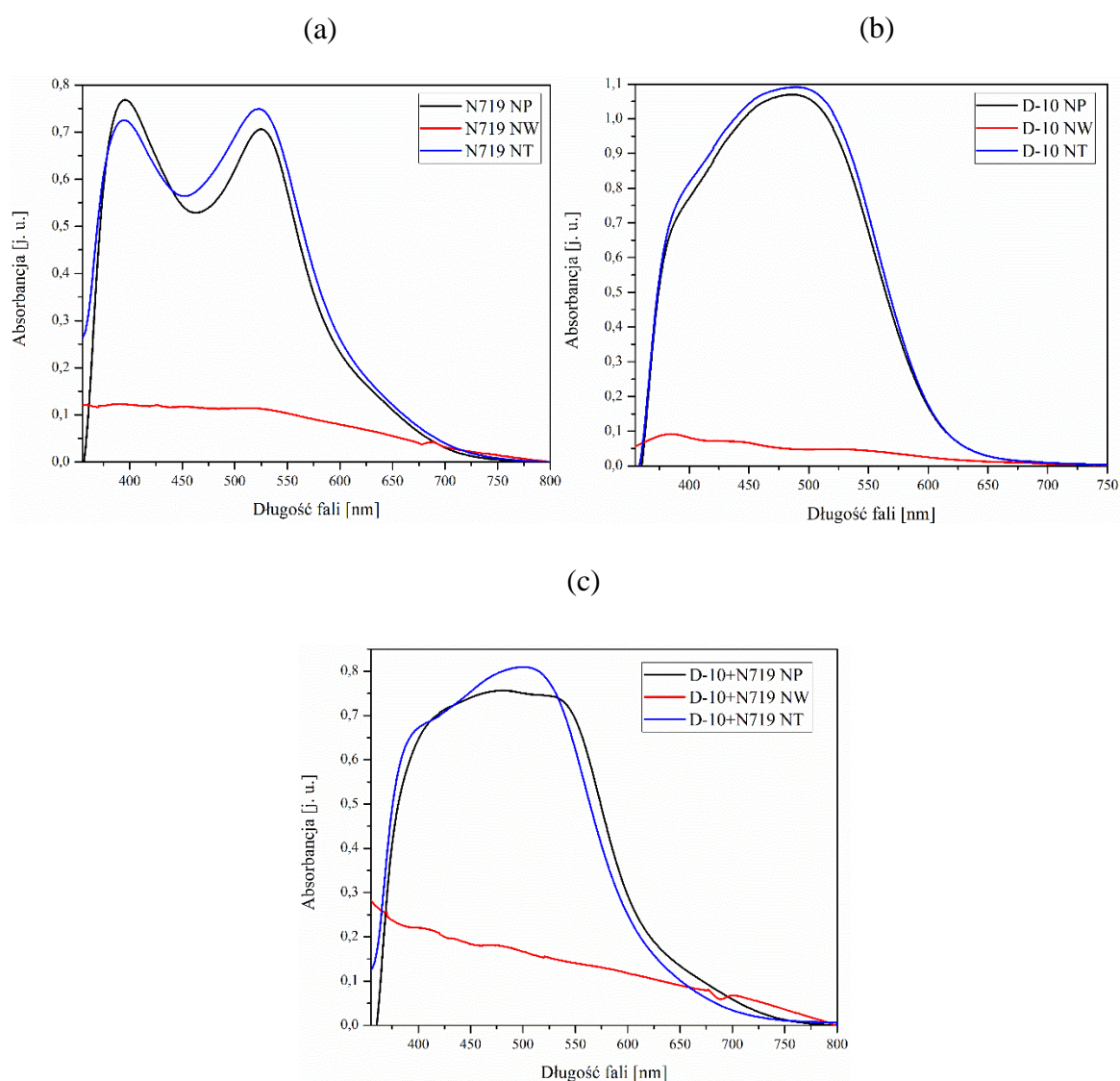


Rysunek 47. Zdjęcia SEM powierzchni warstw  $\text{TiO}_2$  zawierających (a) nanocząstki kuliste  $\text{TiO}_2$ , (b) nanodrutu  $\text{TiO}_2$  oraz (c,d) nanorurki  $\text{TiO}_2$

Na podstawie wykonanych zdjęć możliwe było określenie wielkości porów w warstwie  $\text{TiO}_2$ , których średnice wynosiły od 50 do 100 nm, ponadto dla NP możliwe było potwierdzenie średnicy samych nanocząstek (około 20 nm). W przypadku podłoża tlenkowego zawierającego dodatek nanodrutów możliwe było wyznaczenie wymiarów cząstek NW, których średnice wynosiły około 50 nm, a długości sięgały do nawet 500 nm. Średnice nanorurek były mniejsze

niż NW i osiągały wartości około 30 nm, a ich graniczną długością było około 150 nm, czyli były zdecydowanie krótsze niż NW. Warto natomiast zauważyć, że nanodruły były stosunkowo regularnie rozmieszczone na porowatej powierzchni  $\text{TiO}_2$  w przeciwieństwie do NT, które tworzyły niewielkie skupiska.

Obecność dodatkowych nanostruktur  $\text{TiO}_2$  w warstwie tlenkowej wprowadziła zmiany w właściwościach absorpcyjnych fotoanod z uwagi na wspomniane rozpraszanie światła jak i rozwinięcie powierzchni. Zarejestrowano widma absorpcyjne przygotowanych fotoanod zawierających barwniki N719, **D-10** i mieszaniny **D-10+N719** po 24 godzinach pozostawieniu w odpowiednich roztworach. Otrzymane wyniki pomiarów zebrano na rysunku 48.



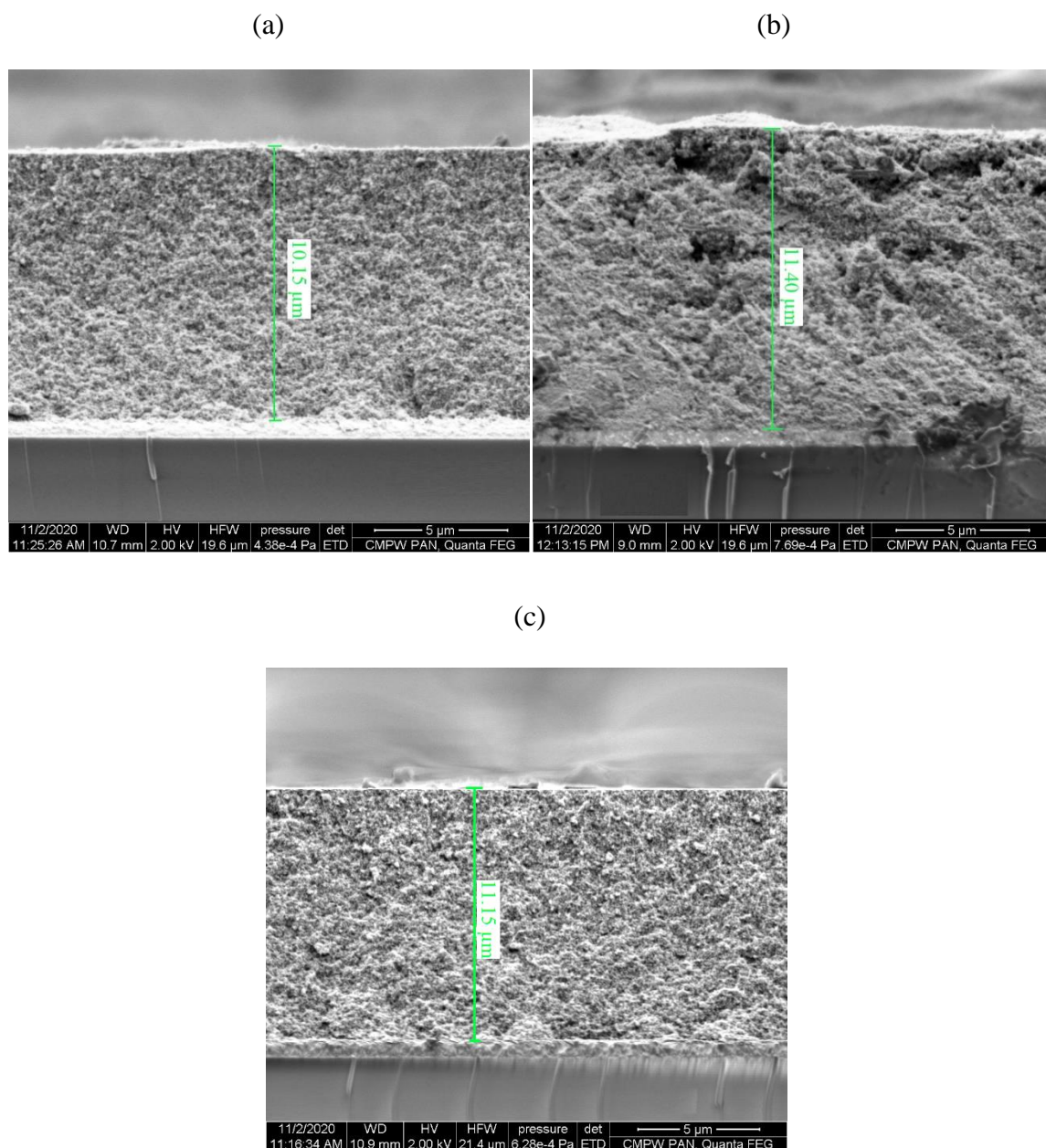
Rysunek 48. Zestawione widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis wytworzonych fotoanod z (a) N719, (b) **D-10** oraz (c) **D-10+N719** z rozważanymi domieszkami nanostruktur

Na rysunku 48 przedstawiono zależność właściwości absorpcyjnych w zakresie UV-Vis dla poszczególnych barwników lub ich mieszaniny od domieszki w warstwie mezoporowatej  $\text{TiO}_2$ .

W każdym z rozważanych przypadków stwierdzono identyczną zależność. Obecność dodatku nanorurek do warstwy mezoporowatej powodowała zarejestrowanie najwyższej wartości absorpcji, co mogło być bezpośrednio związane z rozwinięciem powierzchni z uwagi na strukturę nanorurki, a w konsekwencji największą liczbą zaadsorbowanych molekuł barwnika. Warto natomiast zwrócić uwagę, że niewiele niższą absorpcję otrzymano stosując nanostruktury kulistych. Jednakże było zadziwiające to każdorazowe, zdecydowane obniżenie absorpcji dla fotoanod zawierających NW w warstwie mezoporowatej. Świadczyło to najpewniej o niewielkiej ilości zaadsorbowanego barwnika do podłoża, co udowodniono w dalszych badaniach dla pojedynczych barwników przeprowadzając desorpcję. Podczas przygotowania fotoanod po wyjęciu z roztworów barwników, stwierdzono, że nanodruły utworzyły na powierzchni warstwę, do której nie zakotwiczyły się molekuly barwników. Uznano tak na podstawie praktycznie niezmiętej barwy tej warstwy, która pozostała biaława. Dopiero pod nią obserwowano zmianę zabarwienia podłoża tlenkowego.

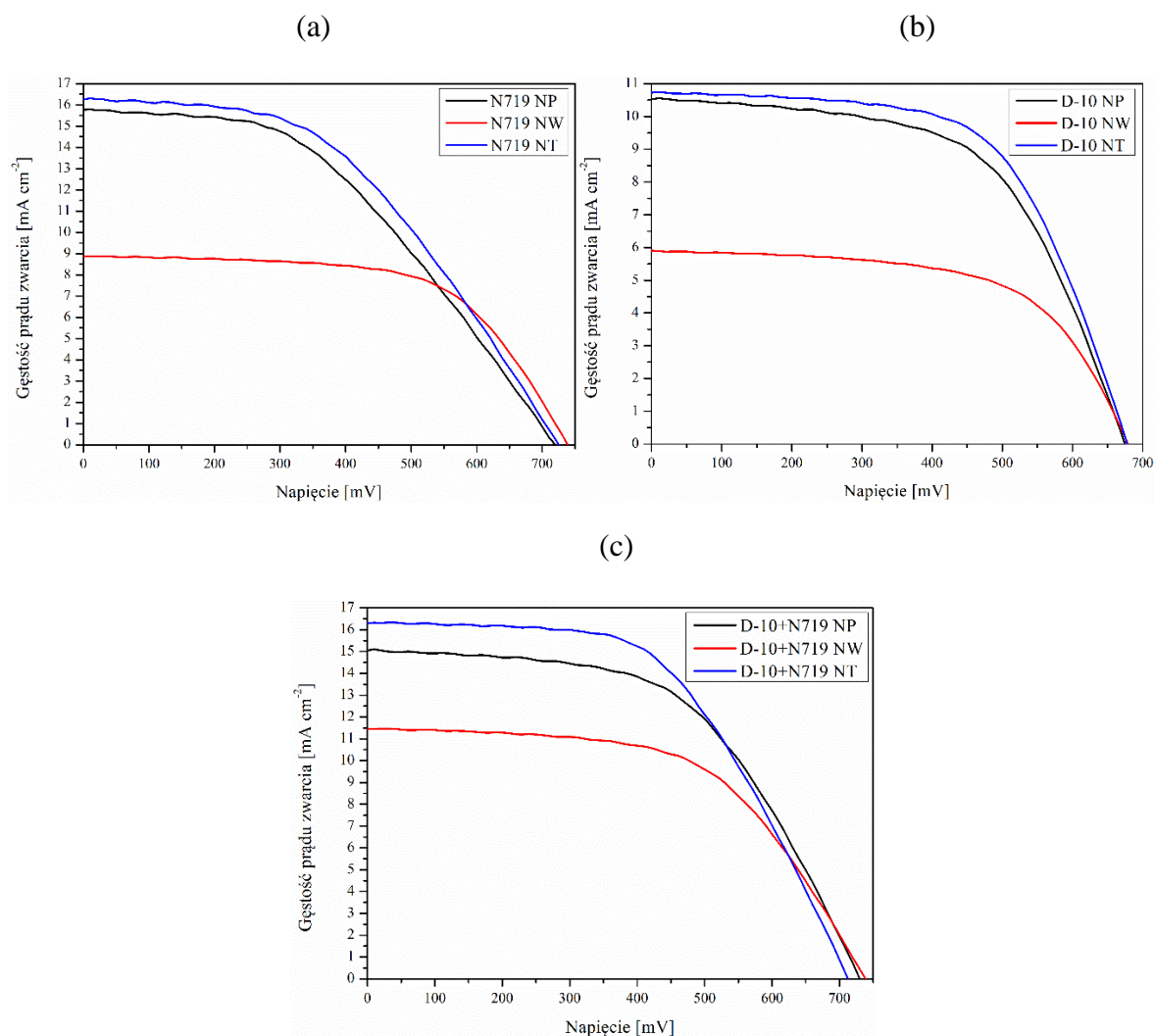
Badania AFM wykazały, że obecność nanocząstek kulistych skutkowała otrzymaniem warstw o najniższej RMS. W przypadku warstwy zawierającej jedynie NP, przed zaadsorbowaniem barwnika wartość RMS wynosiła około 20 nm. Obecność barwników powodowała obniżenie jej do poziomu 15 – 16 nm. Zdecydowany wzrost chropowatości obserwowano dla podłoża zawierającego nanodruły. Wartości RMS podłoża przed naniesieniem molekuł barwnika wynosiły około 150 nm. Zakotwiczenie barwników powodowało wygładzenie warstw i spadek wartości RMS do zakresu 95 – 135 nm, gdzie najniższą wartość zapewniało zastosowanie barwnika **D-10**. Obecność cząsteczek barwnika N719, podobnie jak w przypadku nanocząstek kulistych skutkowała wyznaczeniem najwyższych wartości RMS rozpatrując barwniki i ich mieszaninę. Zastosowanie dodatku nanorurek wiązało się z otrzymaniem bardziej chropowatych warstw niż w przypadku NP. Dla warstw bez zakotwiczonych molekuł barwnika zawierających NT wartość RMS wynosiła około 35 nm, co było zauważalnym, jednak nieznacznym wzrostem względem NP. Zakotwiczenie barwników powodowało obniżenie RMS do poziomu 28 – 30 nm, gdzie ponownie obecność **D-10** skutkowała wygładzeniem powierzchni w największym stopniu (28 nm). W tym przypadku wartość RMS fotoanod dla N719 i mieszaniny była identyczna i wynosiła 30 nm.

Dodatkowo dzięki zastosowaniu mikroskopii SEM wykonano zdjęcia przelomów określając tym samym grubość badanych podłoży tlenkowych, która była na poziomie 10 – 11  $\mu\text{m}$  (rysunek 49).



Rysunek 49. Przekroje SEM podłoży tlenkowych zawierających (a) nanocząstek kulistych oraz dodatki (b) nanodrutów i (c) nanorurek

Otrzymane fotoanody zastosowano do przygotowania ogniw słonecznych. Zebrane krzywe przedstawiono na rysunku 50, a parametry PV zamieszczono w tabeli 31.



Rysunek 50. Charakterystyki prądowo-napięciowe urządzeń PV zawierających barwniki (a) N719, (b) D-10 i (c) D-10+N719 na różnych podłożach

Tabela 31. Parametry fotowoltaiczne przygotowanych ogniw słonecznych zawierające dodatkowe nanostruktury TiO<sub>2</sub>

Nanostruktura TiO <sub>2</sub>	Barwnik	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF	PCE [%]	Liczba moli barwnika [mol cm <sup>-2</sup> ]
Nanocząstki kuliste (NP)	N719	720	15,80	0,44	5,10	4,04 · 10 <sup>-8</sup>
	D-10	675	10,54	0,58	4,21	5,30 · 10 <sup>-8</sup>
	D-10+N719	730	15,06	0,54	6,11	–
Nanodruty (NW)	N719	738	8,89	0,62	4,15	3,77 · 10 <sup>-8</sup>
	D-10	679	5,90	0,61	2,50	4,19 · 10 <sup>-8</sup>
	D-10+N719	740	11,48	0,57	4,90	–
Nanorurki (NT)	N719	725	16,27	0,46	5,56	4,45 · 10 <sup>-8</sup>
	D-10	678	10,71	0,61	4,56	5,69 · 10 <sup>-8</sup>
	D-10+N719	714	16,33	0,54	6,48	–

Analizując dane zawarte w tabeli 31 stwierdzono znaczący wpływ dodanych nanostruktur  $\text{TiO}_2$  (NW i NT) do warstw mezoporowatych na parametry PV za wyjątkiem  $V_{oc}$ . Porównując wartości napięcia obwodu otwartego nie obserwowano znaczących różnic, co pozwoliło na stwierdzenie, że obecność dodatkowych nanostruktur nie wpłynęła na zmianę poziomu Fermiego fotoanod. Zdecydowany wpływ obserwowano natomiast w przypadku gęstości prądu zwarcia. Dla każdego z barwników oraz mieszaniny obserwowano identyczną zależność. Najniższe wartości  $J_{sc}$ , w zakresie  $5,90 - 11,48 \text{ mA cm}^{-2}$ , wyznaczono dla ogniw zawierających podłoża z dodatkiem nanodrutów. Najprawdopodobniej było to spowodowane przez wytworzenie widzialnej gołym okiem warstwy, która ograniczała ilość zaadsorbowanych molekuł barwnika, co potwierdzono zarówno na widmach absorpcyjnych (rysunek 48) oraz po przeprowadzeniu badań desorpcyjnych. Wyższe wartości gęstości prądu zwarcia zapewniało zastosowanie nanocząstek kulistych i nanorurek, jednak z przewagą nanorurek. To właśnie w każdym przypadku obecność nanorurek zapewniała uzyskanie najwyższych wartości  $J_{sc}$  wynoszących odpowiednio  $16,27 \text{ mA cm}^{-2}$  (N719),  $10,71 \text{ mA cm}^{-2}$  (**D-10**) i  $16,33 \text{ mA cm}^{-2}$  (**D-10+N719**). Ponadto na podstawie badań desorpcyjnych potwierdzono, że obecność nanorurek, powodowała w największym stopniu rozwinięcie powierzchni i możliwe było zakotwiczenie największej liczby molekuł barwnika  $4,45 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  (N719) i  $5,69 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$  (**D-10**). Dodatkowo zależność tę obserwowano również porównując widma absorpcyjne fotoanod z nanocząstkami kulistymi oraz nanorurkami. Analizując wartości współczynnika wypełnienia nie stwierdzono jednoznacznego wpływu nanostruktur, ponieważ tendencja dla każdego z barwników lub mieszaniny była odmienna. Porównując sprawności przygotowanych urządzeń, stwierdzono, że najniższe wartości, podobnie jak w przypadku  $J_{sc}$ , wyznaczono dla ogniw z podłożami zawierającymi dodatek nanodrutów mieszczące się w zakresie  $2,50 - 4,90\%$ . Dodatek nanorurek był odpowiedzialny za wzrost sprawności dla każdego z barwników i ich mieszaniny w porównaniu do nanodrutów i nanocząstek kulistych do poziomu z zakresu  $4,56 - 6,48\%$ . Warto zauważyć, że przygotowanie fotoanody zawierającej mieszaninę badanych barwników pozwalało na osiągnięcie najwyższych sprawności zarówno dla NP, a także dodatku NW oraz NT. Najwyższą sprawność uzyskano dla mieszaniny barwników **D-10+N719** przy zastosowaniu fotoanody z dodatkiem nanorurek ( $6,48\%$ ).

Podsumowując, wyznaczone parametry fotowoltaiczne jednoznacznie potwierdziły, że zastosowanie dodatku nanorurek pozwoliło na otrzymanie najwyższych sprawności dla wszystkich z rozważanych układów:  $5,56\%$  (N719),  $4,56\%$  (**D-10**),  $6,48\%$  (**D-10+N719**). Było

to najprawdopodobniej związane z rozwinięciem powierzchni aktywnej, do której mogły się kotwiczyć molekuly barwników, co zostało potwierdzone zarówno analizując wyniki badań optycznych fotoanod jak i na podstawie określenia liczby zaadsorbowanych molekuł związku do TiO<sub>2</sub>.

#### 3.2.5.4. Zastosowanie elektrolitu kobaltowego i przeciwelektrody polimerowej

Dalsze prace koncentrowały się na zastosowaniu elektrolitu zawierającego jony Co<sup>2+/3+</sup> oraz zastąpieniu elektrody platynowej polimerową (PEDOT:PSS) bez lub z dodatkiem tlenku grafenu (GO). Badania prowadzono w celu zastąpienia elektrolitu zawierającego I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> z uwagi między innymi na fakt, że jony trijodkowe pochłaniają znaczną część światła widzialnego, gdy są stosowane w wysokich stężeniach. Niski potencjał redoks jonów jodu ogranicza zakres możliwego do uzyskania napięcia obwodu otwartego, a agresywny charakter wpływa na degradację metalicznej przeciwelektrody. Zaletami kobaltowej pary redoks są słaba absorpcja w zakresie światła widzialnego oraz mniejsza agresywność względem materiałów metalicznych (przeciwelektroda) niż jony jodkowe. [200,264] Dodatkowo stosując elektrolit kobaltowy osiągnięto rekordowe sprawności ogniw DSSC wynoszące około 14% [34,35] Z uwagi na przedstawione argumenty podjęto próby wykorzystania syntezowanego elektrolitu kobaltowego zawierającego ligandy bipyrydylowe i heksafluorofosforanowe. PEDOT:PSS wykorzystano z uwagi na kilkukrotnie niższą cenę niż w przypadku PEDOT-u.

W pierwszej kolejności badano wpływ przygotowanego elektrolitu kobaltowego na wydajność procesu PV ogniw zawierających barwnik N719 przygotowanych z DMF-u lub mieszaniny ACN:*t*-BuOH. Elektrolit zawierający kobaltową parę redoks przygotowano przez rozpuszczenie Co(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> oraz Co(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> z dodatkiem *tert*-butylopirydyny (TBP) i chloranu(VII) litu w acetonitrylu. Przeciwelektrodę polimerową zastosowano dla wybranych fotoanod przygotowanych w roztworze ACN:*t*-BuOH. Warstwy polimerowe (PEDOT:PSS) otrzymano metodą nanoszenia przez rozpylenie, co ważne możliwe jest zastosowanie tej techniki do nanoszenia warstw na skalę większą niż laboratoryjna. W tabeli 32 zebrano parametry fotowoltaiczne wyznaczone z zarejestrowanych krzywych prądowo-napięciowych badanych ogniw słonecznych zawierających omawiane modyfikacje materiałowe.



Tabela 32. Parametry fotowoltaiczne ogniw DSSC z zastosowaniem modyfikacji elektrolitu oraz przeciwelektrody

Fotoanoda	Elektrolit	Przeciwelektroda	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF	PCE [%]
m-TiO <sub>2</sub> @N719*	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Pt	664	13,73	0,56	5,35
m-TiO <sub>2</sub> @N719**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Pt	723	20,19	0,42	6,29
m-TiO <sub>2</sub> @N719*	Co <sup>2+/3+</sup>	Pt	610	1,45	0,67	0,58
m-TiO <sub>2</sub> @N719**	Co <sup>2+/3+</sup>	Pt	620	1,52	0,64	0,62
m-TiO <sub>2</sub> @N719*	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PEDOT:PSS	587	5,21	0,40	1,24
m-TiO <sub>2</sub> @N719**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PEDOT:PSS	659	4,91	0,60	2,05
m-TiO <sub>2</sub> @N719*	Co <sup>2+/3+</sup>	PEDOT:PSS	630	1,00	0,67	0,42
m-TiO <sub>2</sub> @N719**	Co <sup>2+/3+</sup>	PEDOT:PSS	639	1,05	0,70	0,45
m-TiO <sub>2</sub> @D-10**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Pt	701	16,84	0,50	6,25
m-TiO <sub>2</sub> @D-10**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PEDOT:PSS	574	5,40	0,50	1,57
m-TiO <sub>2</sub> @D-10**	Co <sup>2+/3+</sup>	Pt	204	1,91	0,36	0,14
m-TiO <sub>2</sub> @D-10**	Co <sup>2+/3+</sup>	PEDOT:PSS	190	0,52	0,40	0,04
BL-3/m-TiO <sub>2</sub> @N719**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Pt	724	19,00	0,50	7,10
BL-3/m-TiO <sub>2</sub> @N719**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PEDOT:PSS	660	16,59	0,23	2,70
BL-3/m-TiO <sub>2</sub> @N719+CDCA**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Pt	784	19,28	0,49	7,54
BL-3/m-TiO <sub>2</sub> @N719+CDCA**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PEDOT:PSS	779	13,23	0,31	3,30
BL-3/m-TiO <sub>2</sub> @D-10**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Pt	742	18,37	0,49	6,87
BL-3/m-TiO <sub>2</sub> @D-10**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PEDOT:PSS	674	10,62	0,39	2,94
BL-3/m-TiO <sub>2</sub> @D-10+CDCA**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Pt	718	18,04	0,52	6,95
BL-3/m-TiO <sub>2</sub> @D-10+CDCA**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PEDOT:PSS	674	11,38	0,39	3,11
BL-3/m-TiO <sub>2</sub> @D-10+N719+CDCA**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Pt	741	23,26	0,46	8,10
BL-3/m-TiO <sub>2</sub> @D-10+N719+CDCA**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PEDOT:PSS	604	16,18	0,33	3,37
BL-3/m-TiO <sub>2</sub> @D-10+N719+CDCA**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PEDOT:PSS+GO	678	17,79	0,31	3,88
BL-3/m-TiO <sub>2</sub> @D-10+CDCA**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PEDOT:PSS+GO	664	15,98	0,37	3,80
BL-3/m-TiO <sub>2</sub> @D-10+N719+CDCA**	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PEDOT:PSS+GO	661	17,62	0,34	4,11

m-TiO<sub>2</sub> – mezoporowata warstwa TiO<sub>2</sub>, BL – blokująca warstwa TiO<sub>2</sub>, \* rozpuszczalnik DMF, \*\* rozpuszczalnik ACN:t-BuOH

Przygotowano ogniwa słoneczne zawierające elektrolit Co<sup>2+/3+</sup> oraz zakotwiczone molekuly barwnika N719 oraz **D-10**. Fotoanody przygotowano z różnych rozpuszczalników (DMF i/lub ACN:t-BuOH), a otrzymane parametry zebrano i porównano z wartościami wyznaczonymi przy zastosowaniu elektrolitu zawierającego jony jodu stosując platynową przeciwelektrodę. Stwierdzono, że zastąpienie jonów jodu jonami Co<sup>2+/3+</sup> powodowało w znacznym stopniu obniżenie wartości gęstości generowanego fotoprądu, a także napięcia obwodu otwartego badanych urządzeń PV. Oczywiście, niższe wartości  $J_{sc}$  i  $V_{oc}$  przekładały się na drastyczny

spadek PCE dla N719 do 0,58 i 0,62% odpowiednio dla DMF oraz ACN:*t*-BuOH oraz dla **D-10** do 0,14% (ACN:*t*-BuOH). Najprawdopodobniej miało to bezpośredni związek ze zdecydowanymi różnicami w wydajności separacji ładunków, co głównie obserwowano właśnie przez znaczne obniżenie wartości  $J_{sc}$  do zaledwie (N719) 1,45 i 1,52 mA cm<sup>-2</sup> (odpowiednio DMF i ACN:*t*-BuOH) oraz (**D-10**) 1,91 mA cm<sup>-2</sup> (ACN:*t*-BuOH), co bezpośrednio wpływało na wzrost stopnia rekombinacji ładunków [265]. Jest wielce prawdopodobne, że zastosowanie elektrolitu kobaltowego z barwnikami posiadającymi w swojej strukturze długie łańcuchy alkilowe mogłoby przynieść lepsze rezultaty przez utrudnienie procesu rekombinacji jonów elektrolitu i z elektronami w warstwie TiO<sub>2</sub>.

Kolejny etap badań poświęcono zastosowaniu polimerowych przeciwelektrod i ich ewentualnym modyfikacjom. Zastosowano przeciwelektrodę otrzymaną z PEDOT:PSS-u metodą rozpylania na podłoże szklane pokryte FTO. Otrzymano warstwę o grubości w zakresie 400 – 500 nm. Z uwagi na fakt, że badania dotyczące zastosowania elektrod polimerowych są dopiero badaniami wstępnymi, wybrano tylko niektóre z fotoanod zapewniające wysokie wartości PCE w celu sprawdzenia zastosowania PEDOT:PSS. Wybrano fotoanodę zawierającą warstwę blokującą, która spośród trzech uprzednio badanych dawała najlepsze rezultaty (BL-3). Zastosowano barwnik **D-10** z CDCA, a także mieszaninę **D-10**+N719+CDCA. W każdym przypadku obserwowano obniżenie wartości  $V_{oc}$  odpowiednio o 44 i 137 mV, a także  $J_{sc}$  o 6,66 i 7,08 mA cm<sup>-2</sup> względem elektrody platynowej (tabela 32). Warto zwrócić uwagę, że spadek wartości  $J_{sc}$  nastąpił w mniejszym stopniu niż w przypadku wcześniej omawianych urządzeń zawierających zaadsorbowane tylko molekuly N719. Następnie wyznaczono sprawności ogniw DSSC, których wartości dla **D-10**+CDCA i **D-10**+N719+CDCA wynosiły odpowiednio 3,11 i 3,37% co było zdecydowaną poprawą względem ogniwa wzorcowego (N719). Dodatkowo sprawdzono zastosowanie elektrolitu z jonami również Co<sup>2+/3+</sup> w ogniwach z N719. Jednakże podobnie jak w przypadku ogniw z platynową przeciwelektrodą obserwowano spadki wartości  $J_{sc}$  w zakresie 0,45 – 0,47 mA cm<sup>-2</sup>. Identyczne tendencje obserwowano w literaturze [225,226]. Co w konsekwencji przełożyło się na niższe wartości PCE w zakresie 0,42 – 0,45%. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w tym przypadku zastosowanie elektrolitu zawierającego jony kobaltu nie przyniosło oczekiwanego efektu.

Kolejnym krokiem była modyfikacja polimerowej przeciwelektrody polegająca na dodaniu 5% masowych tlenku grafenu (GO). Zabieg ten spowodował w głównej mierze wzrost  $J_{sc}$  dla wszystkich testowanych urządzeń o strukturach N719+CDCA, **D-10**+CDCA i **D-10**+N719+CDCA odpowiednio o 4,56, 4,60 oraz 1,44 mA cm<sup>-2</sup>, co bezpośrednio przełożyło

się na wzrost wydajności konwersji energii do poziomu 3,88% (N719+CDCA), 3,80% (**D-10**+CDCA) i 4,11% (**D-10**+N719+CDCA).

Przeprowadzono również wstępne badania w celu określenia wpływu grubości warstwy PEDOT:PSS na parametry fotowoltaiczne urządzeń. Przygotowano zatem elektrody PEDOT:PSS o grubościach 250 i 1500 nm. Do badań zastosowano ogniwo zawierające fotoanodę z N719 przygotowaną w ACN:*t*-BuOH. Dla urządzeń z przeciwelektrodami o różnych grubościach wyznaczono parametry fotowoltaiczne wynoszące odpowiednio  $V_{oc} = 659$  mV,  $J_{sc} = 10,31$  mA cm<sup>-2</sup>, FF = 0,25, PCE = 1,73% w przypadku grubości 250 nm, oraz  $V_{oc} = 524$  mV,  $J_{sc} = 5,01$  mA cm<sup>-2</sup>, FF = 0,35 i PCE = 0,92% w przypadku 1500 nm. Stwierdzono zatem znaczny wpływ grubości warstwy polimerowej na sprawność ogniwa barwnikowego, czyli wykazano, że należy na dalszym etapie badań przeprowadzić dokładną optymalizację grubości warstwy PEDOT:PSS nie tylko dla barwnika N719.

Podsumowując, stwierdzono, że w przypadku przygotowanych urządzeń, zarówno dla elektrody platynowej jak i polimerowej obecność jonów kobaltowych wpłynęła na znaczne obniżenie gęstości generowanego fotoprądu, co przełożyło się na niskie wartości PCE (z 5,35 do 0,58% – DMF oraz z 6,29 do 0,62% – ACN:*t*-BuOH). Identyczną tendencję obserwowano w przypadku **D-10**. Zastosowanie PEDOT:PSS powodowało obniżenie wartości PCE badanych urządzeń głównie przez spadek  $J_{sc}$  względem Pt. Jednakże dodatek GO skutkowało wzrostem wartości  $J_{sc}$  względem elektrody PEDOT:PSS, co pozwoliło na osiągnięcie sprawności urządzenia nawet na poziomie 4,11%. Dla elektrody platynowej uzyskano sprawność wynoszącą 8,10%. Prowadzenie dalszych badań mających na celu określenie optymalnej grubości warstwy polimerowej oraz ilości dodatku GO pozwoli na dalszą poprawę parametrów fotowoltaicznych wytwarzanych urządzeń.

## 4. Część eksperymentalna

### 4.1. Metody instrumentalne

*Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC).* Temperatury topnienia ( $T_m$ ) badanych barwników wyznaczono za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego TA-DSC 2010 (TA Instruments Newcastle, DE, USA). Szybkość grzania wynosiła  $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

*Analiza termogravimetryczna (TGA).* Analizę termogravimetryczną wykonano za pomocą termogravimetru Mettler-Toledo Thermal Analyzer w atmosferze azotu. Szybkość grzania wynosiła  $15\text{ }^\circ\text{C/min}$ , w zakresie temperatur  $0\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ .

*Analiza spektralna w zakresie światła widzialnego i ultrafioletu (UV-Vis).* Widma absorpcyjne badanych barwników oraz ich mieszanin w roztworach i zaadsorbowanych do powierzchni  $\text{TiO}_2$  jak również roztwory barwników w NaOH i mieszaninie NaOH:THF podczas desorpcji rejestrowano używając spektrofotometru UV-Vis-NIR Jasco-V-570. Długość drogi optycznej w kuwecie w przypadku roztworów wynosiła 1 cm.

*Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).* Zdjęcia powierzchni oraz przekrojów pozwalające określić grubość poszczególnych warstw wykonano za pomocą mikroskopu SEM (Quanta/FEG 250/FEI Co.) Zdjęcia wykonywano w wysokiej próżni dobierając odpowiednie napięcie w zależności od zdjęcia w zakresie od 1 do 10 kV.

*Mikroskopia optyczna.* Zdjęcia obrazujące powierzchnię przygotowanych podłoży oraz ich profile wykonano za pomocą mikroskopu optycznego Olympus DSX500i. Pozwoliły one na określenie parametrów charakteryzujących morfologię powierzchni oraz grubości warstw  $\text{TiO}_2$ .

*Mikroskopia sił atomowych (AFM).* Celem określenia morfologii powierzchni poszczególnych warstw ogniw słonecznych przez wyznaczenie współczynników chropowatości RMS zastosowano mikroskop sił atomowych TopoMetrix Explorer pracujący w trybie kontaktowym w atmosferze powietrza.

*Analiza rentgenowska (XRD).* Strukturę krystalograficzną tlenku tytanu(IV) określono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Bruker D8 Advance.

*Charakterystyka prądowo-napięciowa i wyznaczanie parametrów fotowoltaicznych ogniw DSSC.* W celu rejestracji krzywych prądowo-napięciowych, a następnie na ich podstawie wyznaczeniu parametrów fotowoltaicznych ogniw słonecznych użyto symulatora światła słonecznego firmy PV Solutions dającego światło o standardowej mocy  $100\text{ mW cm}^{-2}$

w warunkach AM 1,5 G oraz urządzenia źródłowo-pomiarowego Keithley 2400 SourceMeter (Tektronix, Inc., Beaverton, OR) wraz z oprogramowaniem.

#### **4.2. Przygotowanie anod z warstwą mezoporowatą TiO<sub>2</sub>**

Podłoża szklane pokryte warstwą tlenku cyny domieszkowanego fluorem (FTO) o grubości około 500 nm poddano myciu. W pierwszej kolejności szkiełka umieszczono w zlewce z 10% roztworem wodnym surfaktantu (Hellamanex) i umieszczono w łaźni ultradźwiękowej na 15 min w temperaturze 40 °C. Następnie podłoża umieszczono w zlewce zawierającej wodę destylowaną i ponownie umieszczono w łaźni ultradźwiękowej na 15 min w temperaturze 40 °C. Czynność tę powtórzono dwukrotnie. Po tym czasie szkiełka umieszczono w zlewce z izopropanolem (IPA) i ponownie umieszczono w łaźni ultradźwiękowej na 5 min w temperaturze 40 °C. Po wyjęciu z alkoholu propylowego pozostawiono podłoża do wyschnięcia na powietrzu. Na suche szkiełka FTO nanoszono warstwy pasty zawierającej TiO<sub>2</sub> (18NR-T, Greatcell Solar Materials) za pomocą sitodrukarki. Liczba naniesionych warstw pasty była uzależniona od grubości TiO<sub>2</sub> jaką chciano uzyskać. Każdorazowo po naniesieniu warstwy podłoże wygrzewano przez 5 min w temperaturze 125 °C. Po naniesieniu ostatniej warstwy pasty TiO<sub>2</sub> i wygrzaniu, następowało ich wypalanie w piecu w temperaturze 500 °C przez 30 min. Tak przygotowane podłoża FTO z naniesioną warstwą TiO<sub>2</sub> pozostawiono do wystygnięcia.

#### **4.3. Przygotowanie podłoży tlenkowych z dodatkiem nanostruktur TiO<sub>2</sub>**

Podłoża szklane z powłoką z tlenku cyny domieszkowanego fluorem (FTO) (Sigma Aldrich) były czyszczone ultradźwiękowo w acetonie, detergencie i etanolu (EtOH) przez 15 minut, a następnie suszone. Badano trzy rodzaje nanostruktur tlenku tytanu, tj. nanocząstki kuliste (NP), nanodruty (NW) i nanorurki (NT). Warstwy TiO<sub>2</sub> przygotowano metodą sitodruku z: pasty tytanowej zawierające nanocząstki kuliste o średnicy około 20 nm (18NR-T, Greatcell Solar Materials), pasty tytanowej z dodatkiem nanodrutów (NW) TiO<sub>2</sub> (3D Nano) (w stosunku 2,350g pasty do 0,005g NW) oraz pasty tytanowej z dodatkiem nanorurek (NT) TiO<sub>2</sub> (3D Nano) (w stosunku 3,720g pasty do 0,008g NT). Na sicie poliestrowym (43 T) osadzono fotoanody o powierzchni czynnej 7 x 7 mm<sup>2</sup>. Przygotowane w ten sposób warstwy TiO<sub>2</sub> charakteryzowały się grubością w zakresie 10 – 11 μm. Podłoża szklane z warstwą FTO oraz naniesionymi warstwami TiO<sub>2</sub> zostały przygotowane przez dr inż. Aleksandrę Drygałę na Politechnice Śląskiej w Gliwicach.

#### 4.4. Przygotowanie warstw blokujących

- a) Warstwy blokujące  $\text{TiO}_2$  otrzymane metodą rozpylania magnetronowego

Warstwy blokujące zawierające mieszaniny  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  oraz  $\text{TiO}_2$  uzyskano za pomocą rozpylania magnetronowego przez dr Grzegorza Wisza oraz dr Paulinę Sawicką-Chudy stosując odpowiednie prekursory oraz temperatury wynoszące 100 lub 200 °C.

- b) Warstwa blokująca  $\text{TiO}_2$  otrzymana metodą ALD (BL-1).

W celu przygotowania warstw blokujących zastosowano dwa reaktory ALD BeneQ TFS 200 lub Savannah-100 Cambridge NanoTech. Zastosowano dwa różne prekursory tytanu ( $\text{TiCl}_4$  oraz tetrakis(dimetyloamido)tytan(IV) oznaczony jako TDMA-Ti). Jako prekursor tlenu zastosowano wodę dejonizowaną. Warstwy blokujące zostały przygotowane w zespole prof. dr hab. Marka Godlewskiego w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie.

- c) Warstwa blokująca  $\text{TiO}_2$  otrzymana z  $\text{TiCl}_4$  (BL-2).

W pierwszej kolejności z komercyjnego stężonego wodnego roztworu tetrachlorku tytanu(IV) otrzymano roztwór o stężeniu 2 mol  $\text{dm}^{-3}$ . Następnie oczyszczone podłoża FTO według procedury zawartej w punkcie 4.2. umieszczono w szalce Petriego, w której umieszczono 48,75 ml wody dejonizowanej oraz dodano 1,25 ml 2 molowego roztworu  $\text{TiCl}_4$  otrzymując roztwór 0,05 mol  $\text{dm}^{-3}$ . Całość ogrzewano w temperaturze 70 °C przez 30 min. Po tym czasie podłoża szklane wyjęto z roztworu i delikatnie przepłukano wodą destylowaną oraz umieszczono w piecu na 30 min w temperaturze 500 °C.

- d) Warstwa blokująca  $\text{TiO}_2$  otrzymana z ortotytanianu(IV) tetraetylu (BL-3).

Warstwy blokujące  $\text{TiO}_2$  otrzymano metodą zol-żel przez zmieszanie ortotytanianu(IV) tetraetylu (1,21 g) z bezwodnym etanolem (10 ml) i stężonym HCl (0,2 ml). Tak otrzymany roztwór naniesiono na oczyszczone podłoża FTO (por. rozdział 4.2.) metodą powlekania obrotowego przy 2000 obr/min w czasie 15 s. Następnie otrzymane warstwy suszono w temperaturze 200 °C przez 10 min, a po ostygnięciu wypalano w piecu w temperaturze 500 °C w czasie 30 min.

e) Warstwa blokująca  $\text{TiO}_2$  otrzymana z izopropanolanu tytanu(IV) (BL-4).

Przygotowanie warstwy blokującej  $\text{TiO}_2$  polegało na kilkukrotnym zanurzeniu oczyszczonego podłoża szklanego z naniesioną warstwą FTO w roztworze prekursora, w tym wypadku był to izopropanolan tytanu(IV). Po każdorazowym zanurzeniu podłoże z warstwą suszono z nadmiaru rozpuszczalnika i kalcynowano. Warstwy blokujące zostały przygotowane przez dr Piotra Bartczaka w Instytucie Chemii Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

#### 4.5. Przygotowanie fotoanody

Uprzednio przygotowane szklane podłoża FTO z warstwą  $\text{TiO}_2$  (por. rozdział 4.2.) ogrzano do temperatury  $80\text{ }^\circ\text{C}$  i zanurzono w roztworze barwnika o stężeniu  $3 \cdot 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$  na czas 24 h (lub inny, biorąc pod uwagę prowadzone badania). Po tym czasie fotoanodę wyciągnięto z roztworu, a nadmiar barwnika usunięto przy użyciu etanolu. Fotoanodę pozostawiono na powietrzu do wyschnięcia. W celu przygotowania roztworu barwnika użyto takich rozpuszczalników jak metanol (MeOH), *N,N*-dimetyloformamid (DMF), chloroform i mieszaninę acetonitrylu z *tert*-butanolem (1:1) w zależności od prowadzonych badań i zastosowanych barwników.

#### 4.6. Przygotowanie elektrolitu kobaltowego

Przygotowano elektrolit kobaltowy zawierający ligandy bipyrydylowe oraz heksafluorofosforanowe poprzez naważenie 0,129 g (0,001 mol) oraz 0,515 g (0,0033 mol) 2,2'-bipyrydyli i umieszczenie w kolbie okrągłodennej. Reagenty rozpuszczono w 0,5 ml metanolu. Powstały roztwór ogrzewano do temperatury wrzenia rozpuszczalnika (ok.  $65\text{ }^\circ\text{C}$ ) przez 2 h. Po tym czasie do roztworu dodano nadmiar heksafluorofosforanu tetrabutylamoniowego ( $\text{TBAPF}_6$ ) w celu wytrącenia osadu produktu. Otrzymany osad przefiltrowano i przemywano kolejno metanolem, etanolem i eterem dietylowym. Następnie suszono w suszarce próżniowej w temperaturze  $45\text{ }^\circ\text{C}$  przez 24 h. Otrzymanym produktem był  $\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ . Kompleks kobaltu(II) utleniono do kompleksu kobaltu(III) przez dodanie perhydrolu do roztworu acetonitrylu zawierającego  $\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ . Otrzymany roztwór mieszano przez 1 h. Następnie dodano nadmiar wodnego roztworu  $\text{TBAPF}_6$  do wytrącenia się osadu, który przesączono i przemyto wodą dejonizowaną. Na koniec osad suszono w próżni w temperaturze  $45\text{ }^\circ\text{C}$  przez 24 h. Otrzymanym produktem był  $\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_3$ .

Ciekły elektrolit przygotowano przez rozpuszczenie 0,180 g  $\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ , 0,048g  $\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_3$ , 0,027 g *tert*-butylopirydyny (TBP) oraz 0,011 g  $\text{LiClO}_4$  w 1 ml acetonitrylu.

#### **4.7. Przygotowania przeciwelektrod**

##### 4.7.1. Platynowa

Elektrodę przygotowano na oczyszczonym szkiełku FTO (procedury mycia jak w przypadku nanoszenia  $\text{TiO}_2$ ) z pasty zawierającej nanoplatynę za pomocą sitodruku. Po naniesieniu pojedynczej warstwy całość wypalano w piecu w temperaturze 400 °C w czasie 1 h. Przeciwelektrody platynowe zostały przygotowane przez dr inż. Aleksandrę Drygałę oraz dr inż. Pawła Jarkę z Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

##### 4.7.2. PEDOT:PSS

Szkiełka FTO myto według procedury opisanej w punkcie 4.2. Następnie wodny roztwór PEDOT:PSS nanoszono na ogrzewane do temperatury 80 °C FTO za pomocą aerografu. Po uzyskaniu jednorodnej warstwy o odpowiedniej grubości zwiększano temperaturę do 100 °C i wygrzewano warstwę przez 15 min.

##### 4.7.3. PEDOT:PSS z dodatkiem tlenku grafenu (GO)

Oczyszczone podłoże szklane z naniesioną warstwą FTO według procedury opisanej w punkcie 4.2. ogrzano do temperatury 80 °C. Za pomocą aerografu naniesiono z roztworu warstwę PEDOT:PSS z domieszką 5% masowych tlenku grafenu. Proces prowadzono do uzyskania jednorodnej, ciągłej warstwy.

#### **4.8. Przygotowanie ogniw DSSC**

Ogniwo DSSC skonstruowano poprzez złożenie przygotowanej wcześniej fotoanody z przeciwelektrodą, a przestrzeń między nimi wypełniono ciekłym elektrolitem komercyjnym oznaczonym jako EL-HSE zawierającym jony  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  lub przygotowanym elektrolitem zawierającym jony  $\text{Co}^{2+/3+}$ .

#### **4.9. Desorpcja barwników N719 i D-10 z warstwami $\text{TiO}_2$**

Barwniki N719 oraz **D-10** desorbowano z powierzchni  $\text{TiO}_2$  przy zastosowaniu odpowiednio wodnego roztworu NaOH o stężeniu 10 mM (N719) i mieszaniny NaOH (0,1 M):THF (**D-10**). Dla każdego z dwóch barwników przygotowano prostą kalibracyjną dla roztworów o stężeniach



w zakresie  $1 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-5}$  M i zarejestrowano dla nich widma absorpcyjne UV-Vis. Desorpcje barwników z fotoanod wykonano przez zanurzenie ich w odpowiednich roztworach na czas 2 godzin, do usunięcia barwnika. Całkowitą desorpcję barwników potwierdzono przez pomiary absorpcji w zakresie UV-Vis podłoża z TiO<sub>2</sub> po wyjęciu z roztworu. Dla uzyskanych roztworów zarejestrowano widma absorpcyjne UV-Vis i na podstawie prostych kalibracyjnych wyznaczono stężenie. Następnie stężenie poszczególnych roztworów przeliczono na liczbę moli. Uwzględniając faktyczną powierzchnię aktywną fotoanody, otrzymaną liczbę moli przeliczono na 1 cm<sup>2</sup>.

#### 4.10. Odczynniki i rozpuszczalniki

Rozpuszczalniki: metanol, etanol, chloroform, acetonitryl, *N,N*-dimetyloformamid, *tert*-butanol, izopropanol zakupiono w firmie Avantor S.A.

Odczynniki: elektrolit zawierający jony I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>, chlorek kobaltu(II) – woda (1/6), 2,2'-bipirydyl, podłoża szklane z naniesioną warstwą tlenku cyny domieszkowanego fluorem, sól tetrabutylamoniowa cis-diizotiocyanianu bis(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarbonylo)rutenu(II), czyli barwnik N719, heksafluorofosforan tetrabutylamoniowy (TBAPF<sub>6</sub>), tetrachlorek tytanu(IV), kwas cholowy (CA), kwas deoksycholowy (DCA), kwas chenodeoksycholowy (CDCA), piperydynę, kwas cyjanooctowy, tetrahydrofuran, wodorotlenek sodu zakupiono w firmie Merck. Pastę zawierającą nanocząstki TiO<sub>2</sub> (18 NR-T) zakupiono w firmie Greatcell Solar Materials. *Tert*-butylopirydyna, PEDOT:PSS (Poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyofen: polistyren sulfonowany) oraz chloran(VII) litu zostały zakupione w firmie Ossila. 2,2'-bitiofen-5,5'-dikarboksyaldehyd został zakupiony w TCI Chemicals. 10-etylo-10*H*-fenotiazyno-3,7-dikarboksyaldehyd zakupiono w ET Co.,Ltd.

Badane barwniki **D-1 – D-10** oraz **PTZ-1 – PTZ-8** otrzymano w zespole prof. dr hab. inż. Ewy Schab-Bacerek na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. Syntezę barwników **D-1 – D-3** opisano w publikacji [233]; **D-4** i **D-5** – w publikacji [148]; **D-8 – D-10** – w publikacji [237]. Barwniki z grupy **PTZ** opisano w pracach: [260] (**PTZ-1** i **PTZ-2**); [235] (**PTZ-3 – PTZ-5**); [238] (**PTZ-6**) oraz [239] (**PTZ-7** i **PTZ-8**).

Syntezę barwnika **D-1** powtórzono na podstawie opisu syntezy zawartego w pracy [233] z wykorzystując komercyjnie dostępny 2,2'-bitiofen-5,5'-dikarboksyaldehyd. Mieszaninę 4 mmoli aldehydu 8 mmoli piperydyny, 16 mmoli kwasu cyjanooctowego oraz 60 ml acetonitrylu ogrzano do temperatury wrzenia rozpuszczalnika. Po 6 godzinach otrzymaną mieszaninę mieszano w temperaturze pokojowej przez noc. Powstały produkt przesączono

i oczyszczono przemywając 50 ml HL o stężeniu 0,6 mol dm<sup>-3</sup>. Po oczyszczeniu pozostawiono do wyschnięcia otrzymując czerwony osad.

**D-1:** Wydajność: 77%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO, δ, ppm) 8,54 (s, 2H), 8,04 (d, *J* = 3,3 Hz, 2H), 7,82 (d, *J* = 3,4 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO, δ, ppm) 163,26, 146,17, 143,17, 141,13, 136,28, 127,64, 116,25, 99,83. **Analiza elementarna:** Obliczone dla C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: C: 53,92; H: 2,26; N: 7,86; Wyznaczone: C: 58,98; H: 2,18; N: 8,17.

Syntezę barwnika **D-10** powtórzono na podstawie opisu zawartego w publikacji [237] wykorzystując komercyjnie dostępny 10-etylo-10*H*-fenotiazyno-3,7-dikarboksyaldehyd. Mieszaninę 4 mmoli 10-etylo-10*H*-fenotiazyno-3,7-dikarboksyaldehydu wraz z 8 mmolami piperydyny i 16 mmolami kwasu cyjanooctowego umieszczono w kolbie dodając 60 ml acetonitrylu. Następnie zawartość kolby ogrzewano i mieszano do temperatury wrzenia rozpuszczalnika. Po tym czasie wyłączono grzanie pozostawiając tylko mieszanie na 18 godzin. Uzyskany czarnawy osad przesączono i suszono.

Wydajność: 59%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO, δ, ppm) 8,16 (s, 2H), 7,94 (dd, *J* = 8,7, 1,5 Hz, 2H), 7,79 (s, 2H), 7,24 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H), 4,05 (q, *J* = 6,8 Hz, 2H), 1,34 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO, δ, ppm) 164,02, 152,73, 146,62, 131,95, 129,57, 127,01, 121,84, 117,01, 116,35, 101,00, 42,73, 12,57. **FTIR** (KBr, ν, cm<sup>-1</sup>): 2222 (-CN rozciągające), 1702 (C=O rozciągające w grupie -COOH).

Syntezę barwników **PTZ-1** i **PTZ-2** powtórzono na podstawie opisu zawartego w pracy [260]. Aldehydy otrzymano w zespole prof. dr hab. inż. Ewy Schab-Balcerzak. Mieszaninę 0,09 mmola 7-(2-(4-trifluorometylofenylo)etynylo)-10-oktylo-10*H*-fenotiazyn-3-ylokarboksyaldehydu lub 0,11 mmola 7-(2-(4-metoksyfenylo)etynylo)-10-oktylo-10*H*-fenotiazyn-3-ylo)karboksyaldehydu, w celu otrzymania odpowiednio **PTZ-1** lub **PTZ-2** wraz z 0,72 mmoli kwasu cyjanooctowego rozpuszczono w chloroformie. Następnie dodano 0,09 mmola piperydyny i powstałą mieszaninę ogrzano do temperatury 80 °C oraz mieszano przez 24 godziny. Po tym czasie schłodzono do temperatury pokojowej i dodano 20 ml wody destylowanej, a powstała mieszanina była ekstrahowana przy użyciu dichlorometanu. Frakcję organiczną zebrano i suszono nad bezwodnym MgSO<sub>4</sub>. Po przesączeniu rozpuszczalnik usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem, a otrzymany produkt oczyszczono stosując chromatografię kolumnową. Jako eluentu użyto mieszaninę CHCl<sub>3</sub>/MeOH. **PTZ-1** i **PTZ-2** otrzymano jako ciemnoczerwone osady.

**PTZ-1:** Wydajność: 75%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO, δ, ppm) 8,25 (s, 2H), 8,13 (s, 1H), 8,12 (s, 1H), 7,92 (dd, *J* = 8,8, 2,0 Hz, 1H), 7,81 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H), 7,48 (dd, *J* = 8,4, 2,0 Hz,

1H), 7,44 (d, J = 2,0 Hz, 1H), 7,21 (d, J = 8,8 Hz, 1H), 7,16 (d, J = 8,6 Hz, 1H), 3,98 (m, 2H), 1,70 (m, 2H), 1,25 (m, 10H), 0,86 (m, 3H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO, δ, ppm) 178,83, 178,17, 167,19, 147,59, 143,96, 131,86, 131,83, 131,81, 131,72, 131,55, 131,18, 130,85, 130,04, 128,91, 128,80, 127,11, 126,49, 125,34,124,41 (q, JC-F = 274 Hz), 122,71, 122,68, 116,50, 116,07, 92,31, 86,98, 69,94, 47,19, 31,22, 28,73, 28,56, 28,51, 25,98, 22,17, 14,03.

**PTZ-2:** Wydajność: 83%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO, δ, ppm) 8,02 (s, 1H), 7,85 (d, J = 8,7 Hz, 1H), 7,75 (s, 1H), 7,46 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,34 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 7,29 (s, 1H), 7,15 (d, J = 8,7 Hz, 1H), 7,07 (d, J = 8,6 Hz, 1H), 6,98 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 3,94 (m, 2H), 3,79 (s, 3H), 1,36 (m, 2H), 1,21 (m, 10H), 0,82 (m, 3H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO, δ, ppm) 169,22, 167,16, 159,60, 147,46, 143,09, 132,96, 132,89, 131,82, 131,73, 131,12, 131,09, 129,45, 128,78, 128,73, 128,59, 126,71, 122,85, 122,80, 117,55, 116,51, 116,08, 114,52, 89,88, 87,22, 67,57, 55,40, 31,17, 28,67, 28,51, 26,04, 25,94, 22,12, 14,03.

## 5. Podsumowanie oraz wnioski

W ramach pracy doktorskiej wytworzono i przebadano szereg ogniw typu DSSC pod kątem określenia wpływu przeprowadzonych modyfikacji materiałowych i konstrukcyjnych z uwzględnieniem warunków eksperymentalnych przygotowania fotoanody na parametry fotowoltaiczne wyznaczone z charakterystyk prądowo-napięciowych. Modyfikacje materiałowe elementów ogniw obejmowały: wprowadzenie dodatkowych nanostruktur  $\text{TiO}_2$  do warstwy mezoporowatej tlenku tytanu(IV), zastosowanie wybranych barwników i koadsorbentów o różnej budowie chemicznej, zastąpienie w elektrolicie jodkowej pary redoks kobaltową oraz zastąpienie Pt w przeciwelektrodzie polimerem półprzewodzącym PEDOT:PSS. Z kolei wprowadzone modyfikacje konstrukcyjne dotyczyły grubości warstwy  $\text{TiO}_2$  oraz zastosowania i grubości warstwy blokującej z uwzględnieniem metody jej przygotowania. Otrzymaną odpowiedź fotowoltaiczną wytworzonych ogniw porównywano z parametrami przygotowanych ogniw wzorcowych zawierającego komercyjny barwnik N719 (szkło/FTO/ $\text{TiO}_2$ @N719/elektrolit/Pt/FTO/szkło). Na pierwszym etapie badań określono wpływ przeprowadzonych modyfikacji fotoanody na morfologię jej powierzchni oraz właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis.

Poniżej podsumowano wpływ przeprowadzonych zmian materiałowych i strukturalnych ogniw oraz warunków eksperymentalnych przygotowania fotoanody na odpowiedź fotowoltaiczną.

- **Grubość  $\text{TiO}_2$**

Spośród czterech badanych grubości mezoporowatej warstwy  $\text{TiO}_2$  (4,5; 7,3; 8,5 i 15  $\mu\text{m}$ ), do której kotwiczyły się molekuly barwnika N719 najkorzystniejsze było zastosowanie podłoża trójwarstwowego (8,5  $\mu\text{m}$ ), zapewniającego najwyższą wydajność konwersji energii (5,99 %). Uzyskana sprawność była o 30 % wyższa w stosunku do ogniwa z jedną warstwą  $\text{TiO}_2$  (4,5  $\mu\text{m}$ ). Różnice PCE w stosunku do pozostałych grubości były zdecydowanie mniejsze i wynosiły ok. 4-5%. Na podstawie badań desorpcyjnych stwierdzono, że największa liczba molekuł barwnika ( $3,02 \cdot 10^{-7}$  mol  $\text{cm}^{-2}$ ) kotwiczyła się do najgrubszej (15  $\mu\text{m}$ ) warstwy tlenkowej, co nie przełożyło się jednak na wzrost absorpcji fotoanody, a w konsekwencji na najwyższą wartość  $J_{\text{sc}}$  ogniwa. Najprawdopodobniej było to spowodowane faktem, iż zbyt gruba warstwa  $\text{TiO}_2$  absorbuje lub odbija część padającego światła utrudniając tym samym dotarcie fotonów do cząsteczek barwnika.

- **Warunki eksperymentalne przyłączenia cząsteczek barwnika lub mieszaniny barwników do warstwy TiO<sub>2</sub>**

Na podstawie analizy wpływu rozpuszczalnika zastosowanego do przygotowania roztworu barwnika (DMF, metanol, chloroform, mieszanina ACN:*t*-BuOH) stwierdzono, że wykorzystanie ACN:*t*-BuOH pozwalało na osiągnięcie najwyższych sprawności dla urządzeń zawierających N719 oraz pochodne fenotiazyny. Dodatkowo, mimo nielicznych informacji literaturowych zaobserwowano, że zastosowanie chloroformu, jako rozpuszczalnika dla wybranych pochodnych fenotiazyny pozwalało na osiągnięcie wyższych sprawności ogniw w porównaniu do DMF-u, co jest nieoczekiwanym wynikiem biorąc pod uwagę zaobserwowaną zależność pomiędzy wzrostem wartości DN rozpuszczalnika a większą zdolnością przyłączania cząsteczek barwnika do powierzchni TiO<sub>2</sub>. DN chloroformu wynosi 4,0 a DMF-u 26,6 kcal mol<sup>-1</sup>. Należy mieć na uwadze, iż dobór rozpuszczalnika będzie uzależniony od rozpuszczalności barwnika.

Wraz z wydłużeniem czasu zanurzenia (od 24 do 72 godzin) anody w roztworze barwnika N719 dla badanych rozpuszczalników (MeOH, DMF i mieszaniny ACN:*t*-BuOH) obserwowano wzrost wydajności urządzeń. Zauważono, że przy zanurzeniu podłoża w mieszaninie ACN:*t*-BuOH na czas 72 godzin wyznaczono najwyższą sprawność urządzenia wynoszącą 6,30 %, co wynikało z zakotwiczenia największej liczby molekuł barwnika ( $2,95 \cdot 10^{-7}$  mol cm<sup>-2</sup>). Wydłużenie czasu z 24 do 48 h spowodowało najwyższy wzrost sprawności o 57, 48 i 9% odpowiednio w metanolu, DMF-ie i mieszaninie ACN:*t*-BuOH. Natomiast w przypadku dalszego wydłużania czasu z 48 do 72 h różnica nie była znaczna i stwierdzono 5% (MeOH i ACN:*t*-BuOH) lub 9% (DMF) wzrost PCE. Dalsze badania wykazały, że otrzymane zależności nie są uniwersalne i wpływ czasu zanurzenia anody w roztworze barwnika należy dobierać indywidualnie do każdego barwnika. W przypadku **D-10** i jego mieszaniny z N719 wydłużanie czasu przyniosło wręcz odwrotny skutek, czyli obserwowano spadek wartości PCE.

W celu podniesienia sprawności ogniw wykorzystano metodę stosowania mieszaniny barwników i badając zależność między parametrami PV ogniw, a sposobem przygotowania fotoanody dobrano najbardziej efektywny sposób jej przygotowania, polegający na zanurzeniu anody w roztworze zawierającym mieszaninę dwóch barwników (**D-1** z N719). Sprawności urządzeń przygotowanych tą metodą były o ponad 40% (24 h zanurzenia anody w roztworze) wyższe niż ogniw, w których zastosowano fotoanodę przygotowaną poprzez następujące po

sobie zanurzenie w roztworach poszczególnych barwników. Ten sposób przygotowania fotoanody zastosowano do dalszych badań.

- **Dodatek koadsorbentów**

Badając wpływ budowy chemicznej zastosowanych koadsorbentów (CA, DCA i CDCA) stwierdzono, że ich obecność powodowała spadek liczby zakotwiczonych molekuł barwników do TiO<sub>2</sub>. Zauważono, że najmniej molekuł barwnika, zarówno dla N719 jak i **D-10**, zakotwiczyło się przy wykorzystaniu CDCA, co najprawdopodobniej było spowodowane najkorzystniejszym jego ułożeniem do TiO<sub>2</sub>. Obecność CDCA ograniczała występowanie konkurencyjnych procesów rekombinacji ładunków. Badania AFM fotoanod z koadsorbentami i N719 wykazały brak znaczących różnic w wartości RMS (44 – 50 nm) także w odniesieniu do elektrody zawierającej tylko N719 bez kwasów cholowych (RMS=55 nm). W każdym przypadku najwyższe sprawności ogniw uzyskiwano wykorzystując CDCA. Obserwowano 4 (N719) lub 7% (**D-10**) wzrost sprawności DSSCs w stosunku do ogniw bez koadsorbentu. Zastosowanie CDCA powodowało również wzrost sprawności urządzeń zawierających mieszaninę barwników w stosunku do ogniwa z N719. Wzrost PCE ogniw zawierających mieszaninę barwników był głównie spowodowany osiągnięciem wysokich wartości V<sub>oc</sub> i J<sub>sc</sub>. W przypadku ogniwa **D-10** z N719 obecność CDCA podnosiła sprawności urządzeń z 6,46 do 6,73% (DMF) oraz z 6,87 do 7,10% (ACN:*t*-BuOH). Stosując warstwy blokujące również obserwowano korzystny wpływ zastosowania CDCA, gdzie nastąpił wzrost PCE w zakresie od 3% (**D-10**+CDCA z BL-3) do 13 % (N719+CDCA z BL-4). Dodatkowo dzięki zastosowaniu koadsorbentu osiągnięto bardzo wysoką sprawność urządzenia PV o fotoanodzie szkło/FTO/BL-3/m-TiO<sub>2</sub>@**D-10**+N719+CDCA wynoszącą 8,10%.

- **Zastosowanie wybranych barwników bezrutenowych**

Do badań wybrano barwniki (**D-1 – D-10** oraz **PTZ-1 – PTZ-8**) o korzystnych właściwościach termicznych, absorpcyjnych w zakresie UV-Vis oraz o odpowiednich położeniach orbitali molekularnych HOMO i LUMO. Przeprowadzone badania wpływu stosowanych barwników na morfologię warstwy TiO<sub>2</sub>@barwnik wykazały wygładzenie powierzchni fotoanody przez obniżenie parametru RMS do wartości w zakresie 18 – 45 nm (**D-1 – D-10**) i 18 – 27 nm (**PTZ-1 – PTZ-8**) w stosunku to TiO<sub>2</sub> bez barwnika (RMS = 75 nm). Najbardziej chropowata była fotoanoda zawierająca N719 (RMS = 60 nm). Stwierdzono istotny wpływ budowy chemicznej barwników na odpowiedź PV ogniw.

Analizując sprawności ogniw przygotowanych z wykorzystaniem serii barwników oznaczonych **D-1** – **D-10** stwierdzono, że najwyższą wartość PCE (4,71%) wykazywało urządzenie zawierające pochodną fenotiazyny z dwoma grupami kwasu cyjanoakrylowego (**D-10**), co wynikało w głównej mierze z najwyższej wartości  $J_{sc}$  (14,57 mA cm<sup>-2</sup>). Warstwa TiO<sub>2</sub> z przyłączonymi cząsteczkami **D-10** charakteryzowała się najszerszym zakresem absorpcji do 650 nm i najwyższą absorbancją w stosunku do fotoanod z pozostałymi barwnikami **D-1-D-9**, z czego między innymi wynika wysoka gęstość prądu zwarcia. Oprócz zakresu absorpcji promieniowania słonecznego przez barwnik, o wartości  $J_{sc}$  decyduje szybkość i wydajność przekazywania ładunku, szybkość regeneracji materiału, w którym następuje wzbudzenie nośników ładunków, a także przebieg niepożądanych reakcji, obejmujących procesy rekombinacji elektronów dostarczonych do warstwy półprzewodnikowej z utlenionymi cząsteczkami barwnika i/lub pary redoks elektrolitu. Nie obserwowano zależności między wartością przerwy energetycznej barwnika a wydajnością ogniw. Najniższą wartość (1,58 eV) przerwy energetycznej wyznaczono dla pochodnej bitiofenu z dwoma grupami kotwiczącymi (**D-1**), a najwyższą (2,70 eV) dla pochodnej chinoliny z dwoma grupami kwasu cyjanoakrylowego (**D-5**). Natomiast PCE ogniwa z **D-1** i **D-5** to odpowiednio 0,04 i 0,44%. Lepsze dopasowanie granicznych orbitali molekularnych jedynie w przypadku pochodnych fenotiazyny z jedną (**D-9**) i z dwoma (**D-10**) grupami kotwiczącymi przełożyło się na wyższe wartości PCE. Bardzo niskimi sprawnościami charakteryzowały się ogniwa z barwnikami będącymi pochodnymi bitiofenu z dwoma (0,04 %) i jedną grupą kotwiczącą (0,02 %) oraz pirenu (0,03 %). Ogniwa te wykazywały niskie wartości  $V_{oc}$  i  $J_{sc}$  nieprzekraczające odpowiednio 230 mV oraz 0,70 mA cm<sup>-2</sup>. Stwierdzono korzystny wpływ obecności dwóch grup kwasu cyjanoakrylowego na zakres absorpcji barwników, co przełożyło się na 100 oraz ponad 500 i 400% wzrost PCE odpowiednio dla związków ze strukturą bitiofenu, chinoliny i fenotiazyny. Najlepsza odpowiedź PV ogniw z pochodnymi fenotiazyny (**D-9** i **D-10**) była motywacją do dalszych badań tego typu związków (**PTZs**). Zmiana rozpuszczalnika zastosowanego do przygotowania fotoanod zawierających **PTZs** powodowała w znacznej większości przypadków wzrost jej absorbancji (DMF<CHCl<sub>3</sub><ACN:*t*-BuOH), co wiązało się z uzyskaniem wyższych wartości  $J_{sc}$ . Dodatkowo obserwowano dla każdego urządzenia (zawierającego **PTZ-1** – **PTZ-5**) identyczną tendencję wzrostu PCE wraz ze zmianą z rozpuszczalnika DMF<CHCl<sub>3</sub><ACN:*t*-BuOH. Zastosowane do ogniw otrzymane związki **PTZs** charakteryzowały się odpowiednimi właściwościami absorpcyjnymi w zakresie UV-vis. Barwniki zawierające podstawniki dibenzenotiofenowy (**PTZ-3**) i dibutylofluorenowy (**PTZ-5**) przyłączone do TiO<sub>2</sub> wykazywały największe przesunięcie

maksimów absorpcji w kierunku dłuższych fal, co w konsekwencji przełożyło się na uzyskanie najwyższych wartości  $J_{sc}$  (17,87 i 17,85 mA cm<sup>-2</sup>) przez urządzenia PV. W większości przypadków nie obserwowano zależności między wartością  $E_g$  oraz ułożeniem poziomów HOMO i LUMO na odpowiedź PV wytworzonych ogniw. W przypadku **PTZ-3** i **PTZ-5** stwierdzono, że wraz z lepszym dopasowaniem poziomów LUMO do pasma przewodnictwa TiO<sub>2</sub> obserwowano najwyższe wartości  $V_{oc}$  wynoszące odpowiednio 778 i 792 mV (ACN:*t*-BuOH). Dodatkowo dla tych pochodnych fenotiazyny wyznaczono najniższe wartości  $E_g$ , co mogło wpłynąć się na uzyskanie najwyższych wartości PCE wynoszących odpowiednio 7,26 i 7,09%.

- **Zastosowanie mieszaniny wybranych barwników bezrutenowych z N719**

Zastosowana koncepcja wytworzenia ogniwa zawierającego mieszaninę wybranych barwników bezrutenowych (**D-1**, **D-4**, **D-5** i **D-10**) z N719 dała pożądane efekty. Nawet użycie „słabych” barwników, w oparciu o które ogniwa wykazywały sprawność poniżej 1%, powodowało wzrost PCE w stosunku do DSSC z N719. W przypadku zastosowania mieszaniny **D-1** z N719, **D-4** z N719, **D-5** z N719 i **D-10** z N719 obserwowano wzrost sprawności ogniwa, za wyjątkiem DSSC z **D-7** z N719, o odpowiednio o 25, 13, 19 i 21% (DMF) oraz 9% (**D-10**+N719 – ACN:*t*-BuOH) w porównaniu z DSSC z N719. W zdecydowanej większości przypadków wzrost PCE ogniw PV związany był ze wzrostem wartości  $J_{sc}$ , co potwierdza fakt, że widma UV-Vis mieszanin barwników zaadsorbowanych do TiO<sub>2</sub> wykazywały wzrost intensywności absorpcji jak i w niektórych przypadkach rozszerzenie jej zakresu w stosunku do TiO<sub>2</sub> z N719. Zastosowanie mieszaniny wpłynęło na obniżenie wartości RMS powierzchni fotoanody o ok. 20 nm względem samego N719. Wykorzystanie mieszaniny barwników pozwoliło na ograniczenie ilości N719 przy zachowaniu lub wzroście sprawności ogniw.

- **Obecność dodatkowych nanostruktur TiO<sub>2</sub> w fotoanodzie**

Do badania wpływu obecności dodatkowych nanostruktur (nanodruty i nanorurki TiO<sub>2</sub>) w anodzie skonstruowano ogniwa z **D-10** i N719 oraz z ich mieszaniną. Zastosowanie dodatkowych nanostruktur wpływało na RMS warstwy TiO<sub>2</sub>. Warstwy bez dodatkowych nanostruktur charakteryzowały się najniższymi wartościami RMS ok. 20 nm, RMS z NT był na poziomie 35 nm, a obecność NW powodowała wzrost współczynnika chropowatości do nawet 150 nm. Zakotwiczenie cząsteczek barwników powodowało wygładzenie warstw



i spadek wartości RMS do poziomu 15 – 16, 28 – 30 i 95 – 135 nm, odpowiednio dla NP, NT i NW. Sprawność ogniw zawierających NT była wyższa stosunku do DSSCs z nanocząstkami kulistymi oraz z NW, co wynikało głównie z wysokich wartości  $J_{sc}$  spowodowanych przyłączeniem największej liczby cząsteczek barwnika w stosunku do pozostałych fotoanod. Fotoanody z NT wykazywały najwyższe wartości absorbancji. Zdecydowane obniżenie absorbancji widoczne było dla fotoanod zawierających nanodrut. Dodatek NT skutkowało 9, 8 i 6% wzrostem PCE ogniw odpowiednio dla urządzeń z N719, **D-10** i z mieszaniną barwników w stosunku do ogniw z  $TiO_2$  ze standardowymi nanocząstkami kulistymi.

- **Zastosowanie warstwy blokującej**

Zastosowanie warstwy BL składającej się z mieszaniny  $TiO_2$  i ZnO wpłynęło niekorzystnie na odpowiedź PV ogniw, aczkolwiek przyczyną mogła być niewłaściwa jej grubość. Jak wykazano grubość BL ma istotne znaczenie. Analizując wpływ grubości (50, 150 i 300 nm) warstwy blokującej wytworzonej metodą ALD zastosowanej w ogniwie zawierającym N719 stwierdzono, że najkorzystniejsze było zastosowanie BL o grubości 50 nm. W tym przypadku obserwowano 50% wzrost sprawności ogniw w stosunku do urządzenia referencyjnego, bez BL. Natomiast zwiększenie grubości BL do 300 nm zdecydowanie obniżyło wartość  $J_{sc}$ , czego można było oczekiwać analizując widma UV-vis fotoanod, co spowodowało ok. 24% spadek PCE w porównaniu z ogniwem bez BL. Zastosowanie najgrubszej BL najprawdopodobniej było barierą dla światła i ograniczało ilość fotonów docierających się do molekuł barwnika.

Zastosowanie alternatywnych metod przygotowania BL z  $TiO_2$  z tetrachlorku tytanu(IV) (BL-2), ortotytanianu(IV) tetraetylu (BL-3) oraz izopropanolanu tytanu(IV) (BL-4) skutkowało otrzymaniem warstw o grubości odpowiednio 70, 75, oraz 65 nm. Warstwy BL-2 i BL-4 otrzymywano przez narastanie  $TiO_2$  na FTO podczas zanurzenia w roztworze natomiast warstwy BL-3 wytwarzano za pomocą powlekania obrotowego. Stwierdzono, że spośród ogniw zawierających (N719, **D-10**, ich mieszaninę z/bez CDCA) i wymienione warstwy najwyższą sprawnością charakteryzowały się urządzenia zawierające BL-3. Wzrost PCE wynikał z ograniczenia niekorzystnych procesów rekombinacji, co powodowało wzrost napięcia obwodu otwartego. Nie obserwowano wzrostu liczby zaadsorbowanych molekuł barwnika do podłoża w przypadku anody z BL-3. Stwierdzono 12, 21, 9, 3 i 14% wzrost PCE odpowiednio dla ogniw z: N719, N719+CDCA, **D-10** oraz N719 z **D-10**, **D-10** z CDCA i N719+**D-10**+CDCA w stosunku do ich odpowiedników bez BL. Badania wykazały, że najkorzystniejszym sposobem przygotowania BL jest metoda ALD.

- **Zastosowanie elektrolitu z kobaltową parą redoks**

Zastosowanie elektrolitu zawierającego parę redoks  $\text{Co}^{2+/3+}$  wpłynęło na znaczne obniżenie wydajności badanych ogniw z N719 i **D-10**. W głównej mierze było to spowodowane drastycznym spadkiem wartości  $J_{sc}$  a także  $V_{oc}$ , co skutkowało obniżeniem sprawności z 6,29 do 0,62% oraz z 6,25 do 0,14% odpowiednio dla ogniwa z N719 i **D-10**. Spadek gęstości prądu zwarcia najprawdopodobniej wynikał z różnic w wydajności separacji ładunków pomiędzy elektrolitem kobaltowym i jodkowym, co wpływało na wzrost stopnia rekombinacji ładunków powodując obniżenie  $V_{oc}$ . Jest wielce prawdopodobne, że zastosowanie elektrolitu kobaltowego z barwnikami posiadającymi w swojej strukturze długie łańcuchy alkilowe mogłoby przynieść lepsze rezultaty przez utrudnienie procesu rekombinacji jonów elektrolitu i  $\text{TiO}_2$ . Zastosowanie elektrolitu z kobaltową parą redoks w ogniwach z N719 i **D-10**, w których Pt zastąpiono PEDOT:PSS-em także powodowało obniżenie PCE z 2,05 do 0,45% oraz z 0,14 do 0,04% w porównaniu z urządzeniami z PEDOT:PSS i elektrolitem jodkowym.

- **Zastosowanie elektrody PEDOT:PSS**

Zastosowanie elektrody PEDOT:PSS w ogniwach zawierających N719, **D-10** i ich mieszaninę powodowało obniżenie PCE w odniesieniu do urządzeń z Pt, wynikające głównie ze spadku wartości  $J_{sc}$ . Obserwowano trzykrotny spadek sprawności ogniw z N719 z 5,35% (fotoanoda przygotowana w DMF-ie) i 6,29% (fotoanoda przygotowana w ACN:*t*-BuOH) do 1,24 i 2,05%. Mniejsze obniżenie sprawności o 75% wykazywały ogniwa z **D-10**. Dodatek tlenku grafenu (5%) do elektrody PEDOT:PSS spowodował wzrost w zakresie 18 – 30% PCE. Najwyższą sprawnością (4,11%) odznaczało się ogniwo DSSC o strukturze szkło/FTO/BL-3/ $\text{TiO}_2$ @**D-10**+N719+CDCA/PEDOT:PSS+GO/FTO/szkło, aczkolwiek była to wartość niższa w stosunku do PCE analogicznego ogniwa z Pt (8,10%). Jednakże należy mieć na uwadze fakt wpływu grubości warstwy polimeru, który stwarza możliwość jej optymalizacji w kierunku poprawy odpowiedzi PV. Wykazano, że zwiększenie grubości z 250 do 500 nm spowodowało wzrost PCE o 220%.

Podsumowując, przeprowadzane badania oraz zebrane i przeanalizowane wyniki pozwoliły określić wpływ wprowadzonych modyfikacji ogniw barwnikowych zawierających komercyjny barwnik N719, oraz barwniki bezrutenowe, a w szczególności pochodne fenotiazyny (głównie **D-10**) na wydajności procesu PV. Mimo iż w literaturze opisany jest wpływ różnych modyfikacji na właściwości elektrod oraz finalnych ogniw, to jednak najczęściej DSSCs różnią się sposobami i warunkami przygotowania, co często uniemożliwia bezpośrednie określenie

wpływu przeprowadzonych zmian w strukturze ogniwa. W niniejszej pracy zmianie ulegały jedynie modyfikowane elementy, a sposób pomiaru i użyta aparatura pozostawały stałe, co w większym stopniu pozwalało na porównanie otrzymanych wyników.

W wyniku przeprowadzonych badań możliwa była poprawa wydajności ogniw z poziomu 3,20 do 8,49% (DSSCs z N719), a także ograniczenie ilości wykorzystywanego barwnika N719 i uzyskanie wysokich wartości PCE wynoszących dla urządzenia z mieszaniną **D-10** i N719 8,10%. Daje to odpowiednio wzrost wydajności konwersji ogniw odpowiednio o 265 i 253% względem początkowych rezultatów.

Przeprowadzone badania, których wyniki przedstawiono w niniejszej pracy doktorskiej, przyczyniają się do poszerzenia wiedzy na temat zależności pomiędzy zastosowanymi zmianami materiałowymi oraz konstrukcyjnymi w ogniwach barwnikowych a ich odpowiedzią fotowoltaiczną, co na dalszym etapie przyczynić się może do opracowania ogniw o wyższej wydajności.

## 6. Literatura

1. Kasten, F. A new table and approximate formula for relative optical air mass. *Arch. für Meteorol. Geophys. und Bioklimatologie* **1965**, *14*, 206–223, doi:10.1007/BF02248840.
2. Kasten, F.; Young, A.T. Revised Optical Air Mass Tables. *Appl. Opt.* **2000**, *28*, 4735–4738, doi:10.1364/AO.28.004735.
3. Riordan, C.; Hulstrom, R. What is an air mass 1.5 spectrum? *IEEE Conf. Photovolt. Spec.* **1990**, 1085–1088, doi:10.1109/PVSC.1990.111784.
4. Williams, R. Becquerel photovoltaic effect in binary compounds. *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1505–1514, doi:10.1063/1.1730950.
5. Fraas, L.M. *Low-cost solar electric power*; 2014; Vol. 9783319075; ISBN 9783319075303.
6. Dong, H.; Zhu, H.; Meng, Q.; Gong, X.; Hu, W. Organic photoresponse materials and devices. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1754–1808, doi:10.1039/c1cs15205j.
7. Rafique, S.; Abdullah, S.M.; Sulaiman, K.; Iwamoto, M. Fundamentals of bulk heterojunction organic solar cells: An overview of stability/degradation issues and strategies for improvement. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *84*, 43–53, doi:10.1016/j.rser.2017.12.008.
8. Yang, L.; Yan, L.; You, W. Organic solar cells beyond one pair of donor-acceptor: Ternary blends and more. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1802–1810, doi:10.1021/jz400723u.
9. Sun, Y.; Rogers, J.A. Inorganic semiconductors for flexible electronics. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1897–1916, doi:10.1002/adma.200602223.
10. Fritts, C.E. New Form of Selenium Cell. *Am. J. Sci.* **1883**, *26*, 465–472, doi:10.2475/ajs.s3-26.156.465.
11. Bosio, A.; Pasini, S.; Romeo, N. The history of photovoltaics with emphasis on CdTe solar cells and modules. *Coatings* **2020**, *10*, 344, 1–30, doi:10.3390/coatings10040344.
12. Xu, J.; Zhang, J.; Kuang, K. *Conveyor belt furnace thermal processing*; 2017; ISBN 9783319697307.
13. Tang, C.W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183–185, doi:10.1063/1.96937.
14. Chen, L.; Yu, X.; Chen, P.; Wang, P.; Gu, X.; Lu, J.; Yang, D. Effect of oxygen precipitation on the performance of Czochralski silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 3148–3151, doi:10.1016/j.solmat.2011.06.044.
15. Tomaszewski, P.E. Jan Czochralski - Father of the Czochralski method. *J. Cryst. Growth*

- 2002**, 236, 1–4, doi:10.1016/S0022-0248(01)02195-9.
16. Ballif, C.; Haug, F.J.; Boccard, M.; Verlinden, P.J.; Hahn, G. Status and perspectives of crystalline silicon photovoltaics in research and industry. *Nat. Rev. Mater.* **2022**, 0123456789, doi:10.1038/s41578-022-00423-2.
  17. Green, M.; Dunlop, E.; Hohl-Ebinger, J.; Yoshita, M.; Kopidakis, N.; Hao, X. Solar cell efficiency tables (version 57). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2021**, 29, 3–15, doi:10.1002/pip.3371.
  18. Liu, Y.; Li, Y.; Wu, Y.; Yang, G.; Mazzarella, L.; Procel-Moya, P.; Tamboli, A.C.; Weber, K.; Boccard, M.; Isabella, O.; Yang, X.; Sun B. High-Efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: Materials, Devices and Applications. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2020**, 142, 1–41, doi:10.1016/j.mser.2020.100579.
  19. Matsui, T.; Bidiville, A.; Maejima, K.; Sai, H.; Koida, T.; Suezaki, T.; Matsumoto, M.; Saito, K.; Yoshida, I.; Kondo, M. High-efficiency amorphous silicon solar cells: Impact of deposition rate on metastability. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, 106, 1–5, doi:10.1063/1.4907001.
  20. Siuzdak, K.; Klein, M.; Szkoda, M. Badania i rozwój technologii ogniw PV. *Czysta Energ.* **2014**, 12.
  21. Kazmerski, L.L.; White, F.R.; Morgan, G.K. Thin - film CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **1976**, 29, 268–270, doi:10.1063/1.89041.
  22. Frydrychowicz-Jastrzębska, G.; Bugała, A. Ogniwa z diselenku indowo-miedziowego (CIS) i ich modyfikacje (CIGS , CIBS). *Electr. Eng.* **2016**, 11–21.
  23. Repins, I.; Contreras, M.; Romero, M.; Yan, Y.; Metzger, W.; Li, J.; Johnston, S.; Egaas, B.; Dehart, C.; Scharf, J. CIGS Absorbers Preprint. *Natl. Renew. Energy Lab.* **2008**, 33, 1–6.
  24. NREL Best Research-Cell Efficiencies: Rev. 04-06-2020. *Best Res. Effic. Chart / Photovolt. Res. / NREL 2020*, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
  25. Gloeckler, M.; Sankin, I.; Zhao, Z. CdTe solar cells at the threshold to 20% efficiency. *IEEE J. Photovoltaics* **2013**, 3, 1389–1393, doi:10.1109/JPHOTOV.2013.2278661.
  26. Delgado, J.L.; Bouit, P.A.; Filippone, S.; Herranz, M.Á.; Martín, N. Organic photovoltaics: A chemical approach. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4853–4865, doi:10.1039/c003088k.
  27. Gnida, P.; Amin, M.F.; Pająk, A.K.; Jarzabek, B. Polymers in High-Efficiency Solar Cells: The Latest Reports. *Polymers (Basel)*. **2022**, 14, 1946, doi:10.3390/polym14101946.

28. Liu, Q.; Jiang, Y.; Jin, K.; Qin, J.; Xu, J.; Li, W.; Xiong, J.; Liu, J.; Xiao, Z.; Sun, K.; Yang S.; Zhang X.; Ding L. 18% Efficiency organic solar cells. *Sci. Bull.* **2020**, *65*, 272–275, doi:10.1016/j.scib.2020.01.001.
29. Aydin, E.; De Bastiani, M.; De Wolf, S. Defect and Contact Passivation for Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1900428, doi:10.1002/adma.201900428.
30. Zhao, X.; Wang, M. Organic hole-transporting materials for efficient perovskite solar cells. *Mater. Today Energy* **2018**, *7*, 208–220, doi:10.1016/j.mtener.2017.09.011.
31. Bakr, Z.H.; Wali, Q.; Fakhruddin, A.; Schmidt-Mende, L.; Brown, T.M.; Jose, R. Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells. *Nano Energy* **2017**, *34*, 271–305, doi:10.1016/j.nanoen.2017.02.025.
32. Nath, B.; Pradhan, B.; Panda, S.K. Optical tunability of lead free double perovskite Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub>: Via composition variation. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 18656–18661, doi:10.1039/d0nj03642k.
33. Yahya, M.; Bouziani, A.; Ocak, C.; Seferoğlu, Z.; Sillanpää, M. Organic/metal-organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSC): Recent developments, new trends, and future perceptions. *Dyes Pigment.* **2021**, *192*, 109227, doi:10.1016/j.dyepig.2021.109227.
34. Kakiage, K.; Aoyama, Y.; Yano, T.; Oya, K.; Fujisawa, J.I.; Hanaya, M. Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15894–15897, doi:10.1039/c5cc06759f.
35. Ji, J.M.; Zhou, H.; Eom, Y.K.; Kim, C.H.; Kim, H.K. 14.2% Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells by Co-sensitizing Novel Thieno[3,2-b]indole-Based Organic Dyes with a Promising Porphyrin Sensitizer. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1–12, doi:10.1002/aenm.202000124.
36. The EU Market Outlook for Solar Power 2022-2026
37. Tora, M.; Karbowniczek, M.; Tora, B. Fotowoltaika w Polsce. Stan aktualny i perspektywy. *Zesz. Nauk. Inst. Gospod. Surowcami Miner. i Energią Pol. Akad. Nauk* **2015**, *1*, 111–118, doi:10.24425/140530.
38. Ciechanowska, M. The share of renewable energy in Polish energy mix, compared to other countries. *Naft. - Gaz* **2022**, *2022*, 892–900, doi:10.18668/NG.2022.12.07.
39. Ranking Największych elektrowni fotowoltaicznych w Polsce 2022 (<https://www.rynekelektryczny.pl/najwieksze-farmy-fotowoltaiczne-w-polsce/> - dostęp 05.06.2023)
40. Kishore Kumar, D.; Kříž, J.; Bennett, N.; Chen, B.; Upadhayaya, H.; Reddy, K.R.;

- Sadhu, V. Functionalized metal oxide nanoparticles for efficient dye-sensitized solar cells (DSSCs): A review. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2020**, *3*, 472–481, doi:10.1016/j.mset.2020.03.003.
41. MaçAira, J.; Andrade, L.; Mendes, A. Modeling, simulation and design of dye sensitized solar cells. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 2830–2844, doi:10.1039/c3ra46295a.
  42. Preat, J.; Jacquemin, D.; Perpète, E.A. Towards new efficient dye-sensitised solar cells. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 891–904, doi:10.1039/c000474j.
  43. Ooyama, Y.; Harima, Y. Photophysical and electrochemical properties, and molecular structures of organic dyes for dye-sensitized solar cells. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 4032–4080, doi:10.1002/cphc.201200218.
  44. Sharifi, N.; Tajabadi, F.; Taghavinia, N. Recent developments in dye-sensitized solar cells. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 3902–3927, doi:10.1002/cphc.201402299.
  45. Onno, A.; Chen, C.; Koswatta, P.; Boccard, M.; Holman, Z.C. Passivation, conductivity, and selectivity in solar cell contacts: Concepts and simulations based on a unified partial-resistances framework. *J. Appl. Phys.* **2019**, *126*, 183103-1-183103–15, doi:10.1063/1.5117201.
  46. Shi, J.; Wang, L.; Liang, Y.; Peng, S.; Cheng, F.; Chen, J. All-solid-state dye-sensitized solar cells with alkyloxy-imidazolium iodide ionic polymer/SiO<sub>2</sub> nanocomposite electrolyte and triphenylamine-based organic dyes. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6814–6821, doi:10.1021/jp100029r.
  47. Xue, G.; Yu, X.; Yu, T.; Bao, C.; Zhang, J.; Guan, J.; Huang, H.; Tang, Z.; Zou, Z. Understanding of the chopping frequency effect on IPCE measurements for dye-sensitized solar cells: From the viewpoint of electron transport and extinction spectrum. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2012**, *45*, 425104, doi:10.1088/0022-3727/45/42/425104.
  48. Su, R.; Lyu, L.; Elmorsy, M.R.; El-Shafei, A. Structural studies and photovoltaic investigation of indolo[2,3-*B*] quinoxaline-based sensitizers/co-sensitizers achieving highly efficient DSSCs. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 2797–2812, doi:10.1039/c9nj04456f.
  49. Chang, B.Y.; Park, S.M. Electrochemical impedance spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2010**, *3*, 207–229, doi:10.1146/annurev.anchem.012809.102211.
  50. Gerischer, H.; Michel-Beyerle, M.E.; Rebentrost, F.; Tributsch, H. Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap. *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1509–1515, doi:10.1016/0013-4686(68)80076-3.
  51. Tributsch, H.; Calvin, M. Electrochemistry of Excited Molecules: Photo-Electrochemical Reactions of Chlorophylls. *Photochem. Photobiol.* **1971**, *14*, 95–112,

- doi:10.1111/j.1751-1097.1971.tb06156.x.
52. O'Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature* **1991**, *353*, 737–740, doi:10.1038/353737A0.
  53. Lee, C.P.; Li, C.T.; Ho, K.C. Use of organic materials in dye-sensitized solar cells. *Mater. Today* **2017**, *20*, 267–283, doi:10.1016/j.mattod.2017.01.012.
  54. Goncalves, L.M.; De Zea Bermudez, V.; Ribeiro, H.A.; Mendes, A.M. Dye-sensitized solar cells: A safe bet for the future. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 655–667, doi:10.1039/b807236a.
  55. Ye, M.; Wen, X.; Wang, M.; Iocozzia, J.; Zhang, N.; Lin, C.; Lin, Z. Recent advances in dye-sensitized solar cells: From photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. *Mater. Today* **2015**, *18*, 155–162, doi:10.1016/j.mattod.2014.09.001.
  56. Song, L.; Du, P.; Xiong, J.; Ko, F.; Cui, C. Efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells by optimization of electrospun ZnO nanowire/nanoparticle hybrid photoanode and combined modification. *Electrochim. Acta* **2015**, *163*, 330–337, doi:10.1016/j.electacta.2015.02.093.
  57. Li, B.; Wang, L.; Kang, B.; Wang, P.; Qiu, Y. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 549–573, doi:10.1016/j.solmat.2005.04.039.
  58. Hashemi, S.A.; Ramakrishna, S.; Aberle, A.G. Recent progress in flexible-wearable solar cells for self-powered electronic devices. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 685–743, doi:10.1039/c9ee03046h.
  59. Cha, S.I.; Kim, Y.; Hwang, K.H.; Shin, Y.J.; Seo, S.H.; Lee, D.Y. Dye-sensitized solar cells on glass paper: TCO-free highly bendable dye-sensitized solar cells inspired by the traditional Korean door structure. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6071–6075, doi:10.1039/c2ee03096a.
  60. Smestad, G.P. Education and solar conversion: Demonstrating electron transfer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *55*, 157–178, doi:10.1016/S0927-0248(98)00056-7.
  61. Shakeel Ahmad, M.; Pandey, A.K.; Abd Rahim, N. Advancements in the development of TiO<sub>2</sub> photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *77*, 89–108, doi:10.1016/j.rser.2017.03.129.
  62. Cahen, D.; Hodes, G.; Grätzel, M.; Guillemoles, J.F.; Riess, I. Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2053–2059, doi:10.1021/jp993187t.



63. Labat, F.; Le Bahers, T.; Ciofini, I.; Adamo, C. First-Principles Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells: Challenges and Perspectives. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1268–1277.
64. Ludin, N.A.; Al-Alwani Mahmoud, A.M.; Bakar Mohamad, A.; Kadhum, A.A.H.; Sopian, K.; Abdul Karim, N.S. Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *31*, 386–396, doi:10.1016/j.rser.2013.12.001.
65. Andualem, A.; Demiss, S. Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). *J. Heterocycl.* **2018**, *1*, 29–34, doi:10.33805/2639-6734.103.
66. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. **2010**, 6595–6663, doi:10.1021/cr900356p.
67. Noorasid, N.S.; Arith, F.; Mustafa, A.N.; Azam, M.A.; Mahalingam, S.; Chelvanathan, P.; Amin, N. Current advancement of flexible dye sensitized solar cell: A review. *Optik (Stuttg.)* **2022**, *254*, 168089, doi:10.1016/j.ijleo.2021.168089.
68. Weerasinghe, H.C.; Huang, F.; Cheng, Y.B. Fabrication of flexible dye sensitized solar cells on plastic substrates. *Nano Energy* **2013**, *2*, 174–189, doi:10.1016/j.nanoen.2012.10.004.
69. Kang, M.G.; Park, N.G.; Ryu, K.S.; Chang, S.H.; Kim, K.J. A 4.2% efficient flexible dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells using stainless steel substrate. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 574–581, doi:10.1016/j.solmat.2005.04.025.
70. Hou, W.; Xiao, Y.; Han, G.; Lin, J.Y. The applications of polymers in solar cells: A review. *Polymers (Basel)*. 2019, *11*, 1–46.
71. Hamadani, M.; Jabbari, V.; Gravand, A. Dependence of energy conversion efficiency of dye-sensitized solar cells on the annealing temperature of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2012**, *15*, 371–379, doi:10.1016/j.mssp.2011.12.004.
72. Zhao, D.; Peng, T.; Lu, L.; Cai, P.; Jiang, P.; Bian, Z. Effect of annealing temperature on the photoelectrochemical properties of dye-sensitized solar cells made with mesoporous TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8486–8494, doi:10.1021/jp800127x.
73. Li, G.; Sheng, L.; Li, T.; Hu, J.; Li, P.; Wang, K. Engineering flexible dye-sensitized solar cells for portable electronics. *Sol. Energy* **2019**, *177*, 80–98, doi:10.1016/j.solener.2018.11.017.
74. Nirmal Peiris, T.A.; Alessa, H.; Sagu, J.S.; Ahmad Bhatti, I.; Isherwood, P.; Upul Wijayantha, K.G. Effect of ZnO seed layer thickness on hierarchical ZnO nanorod growth on flexible substrates for application in dye-sensitised solar cells. *J. Nanoparticle*

- Res.* **2013**, *15*, 1–10, doi:10.1007/s11051-013-2115-2.
75. Yamaguchi, T.; Tobe, N.; Matsumoto, D.; Nagai, T.; Arakawa, H. Highly efficient plastic-substrate dye-sensitized solar cells with validated conversion efficiency of 7.6%. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 812–816, doi:10.1016/j.solmat.2009.12.029.
76. Mehmood, U.; Malaibari, Z.; Rabani, F.A.; Rehman, A.U.; Ahmad, S.H.A.; Atieh, M.A.; Kamal, M.S. Photovoltaic improvement and charge recombination reduction by aluminum oxide impregnated MWCNTs/TiO<sub>2</sub> based photoanode for dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **2016**, *203*, 162–170, doi:10.1016/j.electacta.2016.04.027.
77. Grätzel, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841–6851, doi:10.1021/ic0508371.
78. Iwata, S.; Shibakawa, S.; Imawaka, N.; Yoshino, K. Stability of the current characteristics of dye-sensitized solar cells in the second quadrant of the current–voltage characteristics. *Energy Reports* **2018**, *4*, 8–12, doi:10.1016/j.egyr.2017.10.004.
79. Qiu, L.; Ono, L.K.; Qi, Y. Advances and challenges to the commercialization of organic–inorganic halide perovskite solar cell technology. *Mater. Today Energy* **2018**, *7*, 169–189, doi:10.1016/j.mtener.2017.09.008.
80. Etxebarria, I.; Ajuria, J.; Pacios, R. Polymer:fullerene solar cells: materials, processing issues, and cell layouts to reach power conversion efficiency over 10%, a review. *J. Photonics Energy* **2015**, *5*, 057214, doi:10.1117/1.jpe.5.057214.
81. Zhu, P.; Reddy, M. V.; Wu, Y.; Peng, S.; Yang, S.; Nair, A.S.; Loh, K.P.; Chowdari, B.V.R.; Ramakrishna, S. Mesoporous SnO<sub>2</sub> agglomerates with hierarchical structures as an efficient dual-functional material for dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10865–10867, doi:10.1039/c2cc36049g.
82. Cavas, M.; Gupta, R.K.; Al-Ghamdi, A.A.; Gafer, Z.H.; El-Tantawy, F.; Yakuphanoglu, F. Preparation and characterization of dye sensitized solar cell based on nanostructured Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Mater. Lett.* **2013**, *105*, 106–109, doi:10.1016/j.matlet.2013.04.053.
83. Chen, X.; Ye, J.; Ouyang, S.; Kako, T.; Li, Z.; Zou, Z. Enhanced incident photon-to-electron conversion efficiency of tungsten trioxide photoanodes based on 3d-phonic crystal design. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4310–4318, doi:10.1021/nn200100v.
84. Kiran, S.; Naveen Kumar, S.K. Preparation and thickness optimization of TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Photoanode for dye sensitized solar cells. *Mater. Today Proc.* **2018**, *5*, 10797–10804, doi:10.1016/j.matpr.2017.12.365.
85. Wang, Z.S.; Kawauchi, H.; Kashima, T.; Arakawa, H. Significant influence of TiO<sub>2</sub> photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized

- solar cell. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1381–1389, doi:10.1016/j.ccr.2004.03.006.
86. Fujisawa, J.; Eda, T.; Hanaya, M. Comparative study of conduction-band and valence-band edges of TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, and BaTiO<sub>3</sub> by ionization potential measurements. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *685*, 23–26, doi:10.1016/j.cplett.2017.07.031.
  87. Abdullah, M.F.; Zulkifli, R.; Harun, Z.; Abdullah, S.; Ghopa, W.A.W.; Najm, A.S.; Sulaiman, N.H. Impact of the TiO<sub>2</sub> nanosolution concentration on heat transfer enhancement of the twin impingement jet of a heated aluminum plate. *Micromachines* **2019**, *10*, 176–198, doi:10.3390/mi10030176.
  88. Yu, H.; Zhang, S.; Zhao, H.; Xue, B.; Liu, P.; Will, G. High-performance TiO<sub>2</sub> photoanode with an efficient electron transport network for dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16277–16282, doi:10.1021/jp9041974.
  89. Agrawal, A.; Siddiqui, S.A.; Soni, A.; Khandelwal, K.; Sharma, G.D. Performance analysis of TiO<sub>2</sub> based dye sensitized solar cell prepared by screen printing and doctor blade deposition techniques. *Sol. Energy* **2021**, *226*, 9–19, doi:10.1016/j.solener.2021.08.001.
  90. Uddin, J.; Islam, J.M.M.; Khan, S.M.M.; Hoque, E.; Khan, M.A. Significant Influence of Annealing Temperature and Thickness of Electrode on Energy Conversion Efficiency of Dye Sensitized Solar Cell: Effect of Catalyst. *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* **2014**, *39*, 78–87, doi:10.18052/www.scipress.com/ilcpa.39.78.
  91. Kamarulzaman, U.A.; Rahman, M.Y.A.; Suait, M.S.; Umar, A.A. Effect of annealing treatment on multilayer TiO<sub>2</sub> films on the performance of dye-sensitized solar cells. *Optik (Stuttg.)* **2020**, *218*, 164976, doi:10.1016/j.ijleo.2020.164976.
  92. Onah, E.O.; Onuorah, M.A.; Offiah, S.U.; Obodo, R.M.; Ekechukwu, O. V.; Ugwuoke, P.E.; Ezema, F.I. Effects of annealing temperature on TiO<sub>2</sub> photoelectrodes of dye-sensitized solar cells using *Ixora coccinea* dye extract. *J. Nanoparticle Res.* **2021**, *23*, 228, doi:10.1007/s11051-021-05335-w.
  93. Marzec, A.; Pędzich, Z. Synteza nanokrystalicznych proszków TiO<sub>2</sub> o zróżnicowanych wielkościach cząstek i powierzchni właściwej metodą zol-żel. *Ceram. Mater.* **2016**, *68*, 145–149.
  94. Thogiti, S.; Vuppala, S.; Cha, H.L.; Thuong Thuong, N.T.; Jo, H.J.; Chitumalla, R.K.; Hee, S.C.; Thanh Thuy, C.T.; Jang, J.; Jung, J.H.; Koyyada G.; Kim J.H. Enhanced DSSC performance by the introduction of hydroxamic acid group into the cyanoacetic acid dyes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2020**, *398*, 112512, doi:10.1016/j.jphotochem.2020.112512.

95. Cole, J.M.; Blood-Forsythe, M.A.; Lin, T.C.; Pattison, P.; Gong, Y.; Vázquez-Mayagoitia, Á.; Waddell, P.G.; Zhang, L.; Koumura, N.; Mori, S. Discovery of S···C≡N Intramolecular Bonding in a Thiophenylcyanoacrylate-Based Dye: Realizing Charge Transfer Pathways and Dye···TiO<sub>2</sub> Anchoring Characteristics for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 25952–25961, doi:10.1021/acsami.7b03522.
96. Zhang, L.; Cole, J.M. Anchoring groups for dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3427–3455, doi:10.1021/am507334m.
97. Subramanian, A.; Wang, H.W. Effect of hydroxyl group attachment on TiO<sub>2</sub> films for dye-sensitized solar cells. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 7833–7838, doi:10.1016/j.apsusc.2012.04.069.
98. Selvaraj, P.; Baig, H.; Mallick, T.K.; Siviter, J.; Montecucco, A.; Li, W.; Paul, M.; Sweet, T.; Gao, M.; Knox, A.R.; Sundaram S. Enhancing the efficiency of transparent dye-sensitized solar cells using concentrated light. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2018**, *175*, 29–34, doi:10.1016/j.solmat.2017.10.006.
99. Zhang, H.; Wang, W.; Liu, H.; Wang, R.; Chen, Y.; Wang, Z. Effects of TiO<sub>2</sub> film thickness on photovoltaic properties of dye-sensitized solar cell and its enhanced performance by graphene combination. *Mater. Res. Bull.* **2014**, *49*, 126–131, doi:10.1016/j.materresbull.2013.08.058.
100. Shin, I.; Seo, H.; Son, M.K.; Kim, J.K.; Prabakar, K.; Kim, H.J. Analysis of TiO<sub>2</sub> thickness effect on characteristic of a dye-sensitized solar cell by using electrochemical impedance spectroscopy. *Curr. Appl. Phys.* **2010**, *10*, S422–S424, doi:10.1016/j.cap.2009.12.039.
101. Sedghi, A.; Miankushki, H.N. The effect of drying and thickness of TiO<sub>2</sub> electrodes on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 3354–3362.
102. Domtau, D.L.; Simiyu, J.; Ayieta, E.O.; Nyakiti, L.O.; Muthoka, B.; Mwabora, J.M. Effect of TiO<sub>2</sub> film thickness and electrolyte concentration on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell. *Surf. Rev. Lett.* **2017**, *24*, 1–7, doi:10.1142/S0218625X17500652.
103. Hamadani, M.; Gravand, A.; Farangi, M.; Jabbari, V. The Effect of the Thickness of Nanoporous TiO<sub>2</sub> Film on the Performance of Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cell. *5th Symp. Adv. Sci. Technol.* **2011**, 1–9.
104. Gnida, P.; Libera, M.; Pająk, A.; Schab-Balcerzak, E. Examination of the Effect of Selected Factors on the Photovoltaic Response of Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy*

- and Fuels* **2020**, *34*, 14344–14355, doi:10.1021/acs.energyfuels.0c02188.
105. A. Zaban; M. Greenshtein; J. Bisquert Determination of the Electron Lifetime in Nanocrystalline Dye Solar Cells by Open-Circuit. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 859–864, doi:10.1002/cphc.200200615.
  106. Q. Wang; J-E. Moser; M. Grätzel Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Sensitization-Based Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14945–14953, doi:10.1021/jp052768h.
  107. Nazeeruddin, M.K.; Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S.M.; Humphry-Baker, R.; Cointe, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.;Spiccia L.; Deacon G.B.; Bignozzi C.; Grätzel M. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613–1624, doi:10.1021/ja003299u.
  108. Madurai Ramakrishnan, V.; N., M.; P., B.; Pitchaiya, S.; Velauthapillai, D.; Pugazhendhi, A. Transformation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles to nanotubes by simple solvothermal route and its performance as dye-sensitized solar cell (DSSC) photoanode. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 15441–15452, doi:10.1016/j.ijhydene.2020.04.021.
  109. Lee, S.; Cho, I.S.; Lee, J.H.; Kim, D.H.; Kim, D.W.; Kim, J.Y.; Shin, H.; Lee, J.K.; Jung, H.S.; Park, N.G.; Kim, K.; Ko, M.J.; Hong K.S. Two-step sol-gel method-based TiO<sub>2</sub> nanoparticles with uniform morphology and size for efficient photo-energy conversion devices. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1958–1965, doi:10.1021/cm902842k.
  110. Chen, H.; Li, N.; Wu, Y.H.; Shi, J. Bin; Lei, B.X.; Sun, Z.F. A novel cheap, one-step and facile synthesis of hierarchical TiO<sub>2</sub> nanotubes as fast electron transport channels for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Adv. Powder Technol.* **2020**, *31*, 1556–1563, doi:10.1016/j.apt.2020.01.020.
  111. Cheng, P.; Liu, Y.; Sun, P.; Du, S.; Cai, Y.; Liu, F.; Zheng, J.; Lu, G. Hydrothermally growth of novel hierarchical structures titanium dioxide for high efficiency dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* **2014**, *268*, 19–24, doi:10.1016/j.jpowsour.2014.05.118.
  112. Liao, J.Y.; He, J.W.; Xu, H.; Kuang, D. Bin; Su, C.Y. Effect of TiO<sub>2</sub> morphology on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells: Nanoparticles, nanofibers, hierarchical spheres and ellipsoid spheres. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7910–7918, doi:10.1039/c2jm16148f.
  113. Kim, M.H.; Kwon, Y.U. Semiconductor CdO as a blocking layer material on DSSC electrode: Mechanism and application. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17176–17182,

doi:10.1021/jp904206a.

114. Park, N.G.; Kang, M.G.; Kim, K.M.; Ryu, K.S.; Chang, S.H.; Kim, D.K.; Van de Lagemaat, J.; Benkstein, K.D.; Frank, A.J. Morphological and photoelectrochemical characterization of core-shell nanoparticle films for dye-sensitized solar cells: Zn-O type shell on SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> cores. *Langmuir* **2004**, *20*, 4246–4253, doi:10.1021/la036122x.
115. Palomares, E.; Clifford, J.N.; Haque, S.A.; Lutz, T.; Durrant, J.R. Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 475–482, doi:10.1021/ja027945w.
116. Ahmadi, S.; Asim, N.; Alghoul, M.A.; Hammadi, F.Y.; Saeedfar, K.; Ludin, N.A.; Zaidi, S.H.; Sopian, K. The role of physical techniques on the preparation of photoanodes for dye sensitized solar cells. *Int. J. Photoenergy* **2014**, *2014*, 1–19, doi:10.1155/2014/198734.
117. Drygała, A.; Szindler, M.; Szindler, M.; Jonda, E. Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> blocking layers for dye-sensitized solar cells. *Microelectron. Int.* **2020**, *37*, 87–93, doi:10.1108/MI-01-2020-0007.
118. Smieszek, A.; Seweryn, A.; Marcinkowska, K.; Sikora, M.; Lawniczak-Jablonska, K.; Witkowski, B.S.; Kuzmiuk, P.; Godlewski, M.; Marycz, K. Titanium dioxide thin films obtained by atomic layer deposition promotes osteoblasts' viability and differentiation potential while inhibiting osteoclast activity—potential application for osteoporotic bone regeneration. *Materials (Basel)*. **2020**, *13*, 1–20, doi:10.3390/ma13214817.
119. Guziewicz, E.; Godlewski, M.; Wachnicki, L.; Krajewski, T.A.; Luka, G.; Gieraltowska, S.; Jakiela, R.; Stonert, A.; Lisowski, W.; Krawczyk, M.; Sobczak J.W.; Jablonski A. ALD grown zinc oxide with controllable electrical properties. *Semicond. Sci. Technol.* **2012**, *27*, doi:10.1088/0268-1242/27/7/074011.
120. Elzarka, A.; Liu, N.; Hwang, I.; Kamal, M.; Schmuki, P. Large-Diameter TiO<sub>2</sub> Nanotubes Enable Wall Engineering with Conformal Hierarchical Decoration and Blocking Layers for Enhanced Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC). *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 12995–12999, doi:10.1002/chem.201702434.
121. Sasidharan, S.; Soman, S.; Pradhan, S.C.; Unni, K.N.N.; Mohamed, A.A.P.; Nair, B.N.; Saraswathy, H.U.N. Fine tuning of compact ZnO blocking layers for enhanced photovoltaic performance in ZnO based DSSCs: a detailed insight using  $\beta$  recombination, EIS, OCVD and IMVS techniques. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 1007–1016, doi:10.1039/c6nj03098j.

122. Duong, T.T.; Choi, H.J.; He, Q.J.; Le, A.T.; Yoon, S.G. Enhancing the efficiency of dye sensitized solar cells with an SnO<sub>2</sub> blocking layer grown by nanocluster deposition. *J. Alloys Compd.* **2013**, *561*, 206–210, doi:10.1016/j.jallcom.2013.01.188.
123. Choi, H.; Nahm, C.; Kim, J.; Moon, J.; Nam, S.; Jung, D.R.; Park, B. The effect of TiCl<sub>4</sub>-treated TiO<sub>2</sub> compact layer on the performance of dye-sensitized solar cell. *Curr. Appl. Phys.* **2012**, *12*, 737–741, doi:10.1016/j.cap.2011.10.011.
124. Cho, T.Y.; Yoon, S.G.; Sekhon, S.S.; Kang, M.G.; Han, C.H. The effect of a sol-gel formed TiO<sub>2</sub> blocking layer on the efficiency of dye-sensitized solar cells. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 3629–3633, doi:10.5012/bkcs.2011.32.10.3629.
125. Owino, B.O.; Nyongesa, F.W.; Ogacho, A.A.; Aduda, B.O.; Odari, B. V. Effects of TiO<sub>2</sub> Blocking Layer on Photovoltaic Characteristics of TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Dye Sensitized Solar Cells. *MRS Adv.* **2020**, *5*, 1049–1058, doi:10.1557/adv.2020.16.
126. Meng, L.; Li, C. Blocking layer effect on dye-sensitized solar cells assembled with TiO<sub>2</sub> nanorods prepared by dc reactive magnetron sputtering. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **2011**, *3*, 181–185, doi:10.1166/nnl.2011.1143.
127. Glinka, A.; Kubicki, J.; Ziółek, M. Complexity of electron injection dynamics and light soaking effects in efficient dyes for modern dssc. *Energies* **2021**, *14*, 407, doi:10.3390/en14020407.
128. Ferreira, B.C.; Sampaio, D.M.; Suresh Babu, R.; de Barros, A.L.F. Influence of nanostructured TiO<sub>2</sub> film thickness in dye-sensitized solar cells using naturally extracted dye from *Thunbergia erecta* flowers as a photosensitizer. *Opt. Mater. (Amst).* **2018**, *86*, 239–246, doi:10.1016/j.optmat.2018.10.016.
129. Prakash, G.; Subramanian, K. Interaction of pyridine  $\pi$ -bridge-based poly(methacrylate) dyes for the fabrication of dye-sensitized solar cells with the influence of different strength phenothiazine, fluorene and anthracene sensitizers as donor units with new anchoring mode. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 17939–17949, doi:10.1039/c8nj04068k.
130. Ramasamy, S.; Boopathy, M.; Johnsanthoshkumar, S.; Subramanian, K. Structural engineering of poly-(methacrylate) bearing push-pull type pendants oxindole-phenothiazine with tetrazole anchoring acceptor for efficient organic photovoltaic cells. *Polymer (Guildf).* **2017**, *115*, 128–136, doi:10.1016/j.polymer.2017.03.029.
131. Wang, G.; Wu, Y.; Ding, W.; Yu, G.; Hu, Z.; Wang, H.; Liu, S.; Zou, Y.; Pan, C. Photovoltaic performance of long-chain poly(triphenylamine-phenothiazine) dyes with a tunable  $\pi$ -bridge for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14217–14227, doi:10.1039/c5ta03425f.

132. Sharma, K.; Sharma, V.; Sharma, S.S. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, *13*, 381–427, doi:10.1186/s11671-018-2760-6.
133. Carella, A.; Borbone, F.; Centore, R. Research progress on photosensitizers for DSSC. *Front. Chem.* **2018**, *6*, 1–24, doi:10.3389/fchem.2018.00481.
134. Błaszczuk, A. Strategies to improve the performance of metal-free dye-sensitized solar cells. *Dyes Pigment.* **2018**, *149*, 707–718, doi:10.1016/j.dyepig.2017.11.045.
135. Badran, I.; Tighadouini, S.; Radi, S.; Zarrouk, A.; Warad, I. Experimental and first-principles study of a new hydrazine derivative for DSSC applications. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1229*, 129799, doi:10.1016/j.molstruc.2020.129799.
136. Devadiga, D.; Selvakumar, M.; Shetty, P.; Santosh, M.S. Recent progress in dye sensitized solar cell materials and photo-supercapacitors: A review. *J. Power Sources* **2021**, *493*, 229698, doi:10.1016/j.jpowsour.2021.229698.
137. Sekar, N.; Gehlot, V.Y. Metal complex dyes for dye-sensitized solar cells: Recent developments. *Resonance* **2010**, *15*, 819–831, doi:10.1007/s12045-010-0091-8.
138. Ning, Z.; Zhang, Q.; Wu, W.; Tian, H. Novel iridium complex with carboxyl pyridyl ligand for dye-sensitized solar cells: High fluorescence intensity, high electron injection efficiency? *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2705–2711, doi:10.1016/j.jorganchem.2009.02.016.
139. Harlang, T.C.B.; Liu, Y.; Gordivska, O.; Fredin, L.A.; Ponseca, C.S.; Huang, P.; Chábera, P.; Kjaer, K.S.; Mateos, H.; Uhlig, J.; Lomoth, R.; Wallenberg, R.; Styring, S.; Persson, P.; Sundstrom, V.; Warnmark, K. Iron sensitizer converts light to electrons with 92% yield. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 883–889, doi:10.1038/nchem.2365.
140. Dragonetti, C.; Magni, M.; Colombo, A.; Melchiorre, F.; Biagini, P.; Roberto, D. Coupling of a copper dye with a copper electrolyte: A fascinating springboard for sustainable dye-Sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *1*, 751–756, doi:10.1021/acsaem.7b00196.
141. Park, H.; Bae, E.; Lee, J.J.; Park, J.; Choi, W. Effect of the anchoring group in ru-bipyridyl sensitizers on the photoelectrochemical behavior of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> electrodes: Carboxylate versus phosphonate linkages. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8740–8749, doi:10.1021/jp060397e.
142. Kilså, K.; Mayo, E.I.; Brunshwig, B.S.; Gray, H.B.; Lewis, N.S.; Winkler, J.R. Anchoring group and auxiliary ligand effects on the binding of ruthenium complexes to nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photoelectrodes. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15640–15651,



- doi:10.1021/jp0369995.
143. Stergiopoulos, T.; Bernard, M.C.; Hugot-Le Goff, A.; Falaras, P. Resonance micro-Raman spectrophotoelectrochemistry on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin film electrodes sensitized by Ru(II) complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1407–1420, doi:10.1016/j.ccr.2004.03.023.
  144. Portillo-Cortez, K.; Martínez, A.; Dutt, A.; Santana, G. N719 Derivatives for Application in a Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC): A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 10930–10939, doi:10.1021/acs.jpca.9b09024.
  145. Klein, C.; Nazeeruddin, M.K.; Di Censo, D.; Liska, P.; Grätzel, M. Ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cells. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4216–4226, doi:10.1021/ic049906m.
  146. Elmorsy, M.R.; Abdel-Latif, E.; Badawy, S.A.; Fadda, A.A. Molecular geometry, synthesis and photovoltaic performance studies over 2-cyanoacetanilides as sensitizers and effective co-sensitizers for DSSCs loaded with HD-2. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2020**, *389*, 112239, doi:10.1016/j.jphotochem.2019.112239.
  147. Su, R.; Elmorsy, M.R.; Abed, M.; Islam, A.; Lord, M.; Fadda, A.A.; El-Shafei, A. A Comparative Study on Two RuII Complexes with Thiophene-Based Ancillary Ligands for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3690–3697, doi:10.1002/ejic.201700468.
  148. Slodek, A.; Gnida, P.; Małeckki, J.G.; Szafraniec-Gorol, G.; Chulkin, P.; Vasylyeva, M.; Nycz, J.; Libera, M.; Schab-Balcerzak, E. New Benzo[h]quinolin-10-ol Derivatives as Co-sensitizers for DSSCs. *Materials (Basel)*. **2021**, *14*, 1–19, doi:10.3390/ma14123386.
  149. Nazeeruddin, M.K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835–16847, doi:10.1021/ja052467l.
  150. Cheng, J. Di; He, C.X.; Chen, D.; Gu, X.Y.; Wang, S.K.; Gao, X.P.; Sun, G.Z.; Zhang, Z.X.; Pan, X.J.; Pan, X.B.; Zhou, J.Y. Effect of ruthenium(II)-bipyridine complex photosensitizer on the panchromatic light absorption and electron transfer in N719-dye sensitized photoanodes. *Opt. Mater. (Amst)*. **2022**, *133*, 112924, doi:10.1016/j.optmat.2022.112924.
  151. Wan, J.; Tao, L.; Wang, B.; Zhang, J.; Wang, H.; Lund, P.D. A facile method to produce TiO<sub>2</sub> nanorods for high-efficiency dye solar cells. *J. Power Sources* **2019**, *438*, 227012, doi:10.1016/j.jpowsour.2019.227012.

152. So, S.; Hwang, I.; Yoo, J.E.; Mohajernia, S.; Mačković, M.; Spiecker, E.; Cha, G.; Mazare, A.; Schmuki, P. Inducing a Nanotwinned Grain Structure within the TiO<sub>2</sub> Nanotubes Provides Enhanced Electron Transport and DSSC Efficiencies >10%. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1–8, doi:10.1002/aenm.201800981.
153. Murugadoss, V.; Panneerselvam, P.; Yan, C.; Guo, Z.; Angaiah, S. A simple one-step hydrothermal synthesis of cobalt[sbnd]nickel selenide/graphene nanohybrid as an advanced platinum free counter electrode for dye sensitized solar cell. *Electrochim. Acta* **2019**, *312*, 157–167, doi:10.1016/j.electacta.2019.04.142.
154. Huang, X.; Liu, Y.; Deng, J.; Yi, B.; Yu, X.; Shen, P.; Tan, S. A novel polymer gel electrolyte based on cyanoethylated cellulose for dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **2012**, *80*, 219–226, doi:10.1016/j.electacta.2012.07.014.
155. Chiappone, A.; Bella, F.; Nair, J.R.; Meligrana, G.; Bongiovanni, R.; Gerbaldi, C. Structure-Performance Correlation of Nanocellulose-Based Polymer Electrolytes for Efficient Quasi-solid DSSCs. *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1350–1358, doi:10.1002/celec.201402051.
156. Nazeeruddin, M.K.; Kay, A.J.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc* **1993**, *115*, 6382–6390, doi:10.1021/ja00067a063.
157. Buraidah, M.H.; Shah, S.; Teo, L.P.; Chowdhury, F.I.; Careem, M.A.; Albinsson, I.; Mellander, B.E.; Arof, A.K. High efficient dye sensitized solar cells using phthaloylchitosan based gel polymer electrolytes. *Electrochim. Acta* **2017**, *245*, 846–853, doi:10.1016/j.electacta.2017.06.011.
158. Tsvetkov, N.; Larina, L.; Kang, J.K.; Shevaleevskiy, O. Sol-gel processed TiO<sub>2</sub> nanotube photoelectrodes for dye-sensitized solar cells with enhanced photovoltaic performance. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 296, doi:10.3390/nano10020296.
159. Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **2006**, *45*, 638–640, doi:10.1143/JJAP.45.L638.
160. Yella, A.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B.F.E.; Ashari Astani, N.; Teuscher, J.; Polander, L.E.; Mathew, S.; Moser, J.E.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Gratzel, M.; nazeeruddin, K.; Frey, J. Molecular engineering of a fluorene donor for dye-sensitized solar cells. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2733–2739, doi:10.1021/cm401593b.

161. Hua, Y.; Chang, S.; Huang, D.; Zhou, X.; Zhu, X.; Zhao, J.; Chen, T.; Wong, W.Y.; Wong, W.K. Significant improvement of dye-sensitized solar cell performance using simple phenothiazine-based dyes. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2146–2153, doi:10.1021/cm400800h.
162. Marszalek, M.; Nagane, S.; Ichake, A.; Humphry-Baker, R.; Paul, V.; Zakeeruddin, S.M.; Grätzel, M. Tuning spectral properties of phenothiazine based donor- $\pi$ -acceptor dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 889–894, doi:10.1039/c1jm14024h.
163. Hua, Y.; Chang, S.; He, J.; Zhang, C.; Zhao, J.; Chen, T.; Wong, W.Y.; Wong, W.K.; Zhu, X. Molecular engineering of simple phenothiazine-based dyes to modulate dye aggregation, charge recombination, and dye regeneration in highly efficient dye-sensitized solar cells. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 6300–6308, doi:10.1002/chem.201304897.
164. Lin, R.Y.Y.; Wu, F.L.; Li, C.T.; Chen, P.Y.; Ho, K.C.; Lin, J.T. High-Performance Aqueous/Organic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Sensitizers Containing Triethylene Oxide Methyl Ether. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2503–2513, doi:10.1002/cssc.201500589.
165. Nagarajan, B.; Kushwaha, S.; Elumalai, R.; Mandal, S.; Ramanujam, K.; Raghavachari, D. Novel ethynyl-pyrene substituted phenothiazine based metal free organic dyes in DSSC with 12 % conversion efficiency. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10289–10300, doi:10.1039/C7TA01744H.
166. Jiang, H.; Ren, Y.; Zhang, W.; Wu, Y.; Socie, E.C.; Carlsen, B.I.; Moser, J.; Tian, H.; Zakeeruddin, S.M.; Zhu, W.; Grätzel, M. Phenanthrene-Fused-Quinoxaline as a Key Building Block for Highly Efficient and Stable Sensitizers in Copper-Electrolyte-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chemie* **2020**, *132*, 9410–9415, doi:10.1002/ange.202000892.
167. Zeng, W.; Cao, Y.; Bai, Y.; Wang, Y.; Shi, Y.; Zhang, M.; Wang, F.; Pan, C.; Wang, P. Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1915–1925, doi:10.1021/cm9036988.
168. Wu, H.; Xie, X.; Zhang, J.; Li, S.; Shen, Z.; Yuan, Y. Low-energy-gap organic photosensitizers with phenalenothiophene and benzoindeno[1,2-b]thiophene as primary electron-donors for durable dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* **2020**, *451*, 227748, doi:10.1016/j.jpowsour.2020.227748.

169. Abd-alla, M.D. Effect of Changing Solvents on Absorbance , Optical Energy Gaps and Efficiency for Zinc Oxide and Rose Bengal Dye Solar Cells. **2019**, *6*, 77–85.
170. Ito, S.; Miura, H.; Uchida, S.; Takata, M.; Sumioka, K.; Liska, P.; Comte, P.; Péchy, P.; Grätzel, M. High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye. *Chem. Commun.* **2008**, 5194–5196, doi:10.1039/b809093a.
171. Luo, J.S.; Wan, Z.Q.; Jia, C.Y. Recent advances in phenothiazine-based dyes for dye-sensitized solar cells. *Chinese Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1304–1318, doi:10.1016/j.cclet.2016.07.002.
172. Tian, H.; Yang, X.; Chen, R.; Pan, Y.; Li, L.; Hagfeldt, A.; Sun, L. Phenothiazine derivatives for efficient organic dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.* **2007**, 3741–3743, doi:10.1039/b707485a.
173. Johnson, N.M.; Smolin, Y.Y.; Hagaman, D.; Soroush, M.; Lau, K.K.S.; Ji, H.F. Suitability of N-propanoic acid spiropyran and spirooxazines for use as sensitizing dyes in dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 2981–2989, doi:10.1039/c6cp07853b.
174. Sivanadanam, J.; Mukkamala, R.; Mandal, S.; Vedarajan, R.; Matsumi, N.; Aidhen, I.S.; Ramanujam, K. Exploring the role of the spacers and acceptors on the triphenylamine-based dyes for dye-sensitized solar cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 4691–4705, doi:10.1016/j.ijhydene.2017.10.183.
175. Ashraf, S.; Yildirim, E.; Akhtar, J.; Siddiqi, H.M.; El-Shafei, A. A comparative study of the influence of N,N'-dialkyl vs. N,N'-diaryl-based electron donor ancillary ligands on photocurrent and photovoltage in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 20847–20860, doi:10.1039/c7cp02530k.
176. Desta, M.B.; Vinh, N.S.; Pavan Kumar, C.; Chaurasia, S.; Wu, W.T.; Lin, J.T.; Wei, T.C.; Wei-Guang Diao, E. Pyrazine-incorporating panchromatic sensitizers for dye sensitized solar cells under one sun and dim light. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 13778–13789, doi:10.1039/c8ta04774j.
177. Najm, A.S.; Alwash, S.A.; Sulaiman, N.H.; Chowdhury, M.S.; Techato, K. N719 dye as a sensitizer for dye-sensitized solar cells (DSSCs): A review of its functions and certain rudimentary principles. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2022**, *42*, 1–19, doi:10.1002/ep.13955.
178. Krawczak, E.; Zdyb, A. The effect of electrode immersion time and ageing on N719 dye-sensitized solar cells performance. *J. Ecol. Eng.* **2020**, *21*, 53–60, doi:10.12911/22998993/123162.

179. Wiranwetchayan, O.; Promnopas, W.; Hongstith, K.; Choopun, S.; Singjai, P.; Thongtem, S. Effect of ZnO films immersion duration in N719 dye on energy conversion efficiency of DSSCs. *Res. Chem. Intermed.* **2016**, *42*, 3655–3672, doi:10.1007/s11164-015-2237-5.
180. Aksoy, S.; Gorgun, K.; Caglar, Y.; Caglar, M. Effect of loading and standby time of the organic dye N719 on the photovoltaic performance of ZnO based DSSC. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1189*, 181–186, doi:10.1016/j.molstruc.2019.04.040.
181. Kumara, N.T.R.N.; Ekanayake, P.; Lim, A.; Liew, L.Y.C.; Iskandar, M.; Ming, L.C.; Senadeera, G.K.R. Layered co-sensitization for enhancement of conversion efficiency of natural dye sensitized solar cells. *J. Alloys Compd.* **2013**, *581*, 186–191, doi:10.1016/j.jallcom.2013.07.039.
182. Lee, K.M.; Suryanarayanan, V.; Ho, K.C. Influences of different TiO<sub>2</sub> morphologies and solvents on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* **2009**, *188*, 635–641, doi:10.1016/j.jpowsour.2008.12.002.
183. Suryanarayanan, V.; Lee, K.M.; Chen, J.G.; Ho, K.C. High performance dye-sensitized solar cells containing 1-methyl-3-propyl imidazolium iodide-effect of additives and solvents. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *633*, 146–152, doi:10.1016/j.jelechem.2009.05.005.
184. Wu, J.; Lan, Z.; Lin, J.; Huang, M.; Li, P. Effect of solvents in liquid electrolyte on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* **2007**, *173*, 585–591, doi:10.1016/j.jpowsour.2007.04.085.
185. Fukui, A.; Komiya, R.; Yamanaka, R.; Islam, A.; Han, L. Effect of a redox electrolyte in mixed solvents on the photovoltaic performance of a dye-sensitized solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 649–658, doi:10.1016/j.solmat.2005.01.020.
186. Chan, K.F.; Lim, H.N.; Ahmad, H.; Gowthaman, N.S.K. Photovoltaic performance of bipyridine and dipyrrophenazine ligands anchored ruthenium complex sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells. *Solid State Sci.* **2020**, *107*, 106368, doi:10.1016/j.solidstatesciences.2020.106368.
187. Lee, K.E.; Gomez, M.A.; Elouatik, S.; Demopoulos, G.P. Further understanding of the adsorption mechanism of N719 sensitizer on anatase TiO<sub>2</sub> films for DSSC applications using vibrational spectroscopy and confocal raman imaging. *Langmuir* **2010**, *26*, 9575–9583, doi:10.1021/la100137u.
188. Seshaiyah, V.; Reddy, V.; Kumar, A.; Asthana, S.; Santosh, S.; Raavi, K. Enriched visible light absorption by Au-embedded Sm<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> compact photoanode for enhanced

- dye-sensitized solar cell performance. *Phys. B Condens. Matter* **2023**, *652*, 414621, doi:10.1016/j.physb.2022.414621.
189. Yousif, Q.A.; Mahdi, K.M.; Alshamsi, H.A. TiO<sub>2</sub>/graphene and MWCNT/PEDOT:PSS nanocomposite-based dye-sensitized solar cell: Design, fabrication, characterization, and investigation. *Optik (Stuttg)*. **2020**, *219*, 165294, doi:10.1016/j.ijleo.2020.165294.
  190. Wongrerkrdee, S.; Moungrsrijun, S.; Pimpang, P.; Hongsih, K.; Choopun, S. Linking bridge improvement of ZnO/N719 interfaces via ammonia treatment for efficiency enhancement of dye-sensitized solar cell. *Surfaces and Interfaces* **2021**, *23*, 100991, doi:10.1016/j.surfin.2021.100991.
  191. Roy, P.; Vats, A.K.; Tang, L.; Pandey, S.S. Implication of color of sensitizing dyes on transparency and efficiency of transparent dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy* **2021**, *225*, 950–960, doi:10.1016/j.solener.2021.08.014.
  192. El-Shafei, A.; Hussain, M.; Atiq, A.; Islam, A.; Han, L. A novel carbazole-based dye outperformed the benchmark dye N719 for high efficiency dye-sensitized solar cells (DSSCs). *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24048–24056, doi:10.1039/c2jm35267b.
  193. Aldusi, A.M.; Fadda, A.A.; Ismail, M.A.; Elmorsy, M.R. Simple organic dyes containing multiple anchors as effective co-sensitizers for DSSCs loaded with Ru (II) complex N-719. *Appl. Organomet. Chem.* **2022**, *36*, 1–16, doi:10.1002/aoc.6893.
  194. Lin, Y.S.; Li, H.; Wang, L.H.; Lin, Y.H.; Chiu, H.H.; Chow, T.J.; Chang, Y.J. Spiro-sulfone-based Auxiliary Acceptor in D-A- $\pi$ -A Dye-sensitized Solar Cells Application under Indoor/Outdoor Light. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 3396–3405, doi:10.1002/ajoc.202100612.
  195. Bang, S.Y.; Ko, M.J.; Kim, K.; Kim, J.H.; Jang, I.H.; Park, N.G. Evaluation of dye aggregation and effect of deoxycholic acid concentration on photovoltaic performance of N749-sensitized solar cell. *Synth. Met.* **2012**, *162*, 1503–1507, doi:10.1016/j.synthmet.2012.07.008.
  196. Kumar, V.; Gupta, R.; Bansal, A. Role of chenodeoxycholic acid as co-additive in improving the efficiency of DSSCs. *Sol. Energy* **2020**, *196*, 589–596, doi:10.1016/j.solener.2019.12.034.
  197. Devadiga, D.; Selvakumar, M.; Shetty, P.; Santosh, M.S. Dye-Sensitized Solar Cell for Indoor Applications: A Mini-Review. *J. Electron. Mater.* **2021**, *50*, 3187–3206, doi:10.1007/s11664-021-08854-3.
  198. Singh, R.; Polu, A.R.; Bhattacharya, B.; Rhee, H.W.; Varlikli, C.; Singh, P.K. Perspectives for solid biopolymer electrolytes in dye sensitized solar cell and battery

- application. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *65*, 1098–1117, doi:10.1016/j.rser.2016.06.026.
199. Mahalingam, S.; Nugroho, A.; Floresyona, D.; Lau, K.S.; Manap, A.; Chia, C.H.; Afandi, N. Bio and non-bio materials-based quasi-solid state electrolytes in DSSC: A review. *Int. J. Energy Res.* **2022**, *46*, 5399–5422, doi:10.1002/er.7541.
200. Nusbaumer, H.; Zakeeruddin, S.M.; Moser, J.E.; Grätzel, M. An alternative efficient redox couple for the dye-sensitized solar cell system. *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9*, 3756–3763, doi:10.1002/chem.200204577.
201. Mosconi, E.; Yum, J.H.; Kessler, F.; Gómez García, C.J.; Zuccaccia, C.; Cinti, A.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M.; De Angelis, F. Cobalt electrolyte/dye interactions in dye-sensitized solar cells: A combined computational and experimental study. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19438–19453, doi:10.1021/ja3079016.
202. Liu, Y.; Jennings, J.R.; Huang, Y.; Wang, Q.; Zakeeruddin, S.M.; Grätzel, M. Cobalt redox mediators for ruthenium-based dye-sensitized solar cells: A combined impedance spectroscopy and near-IR transmittance study. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18847–18855, doi:10.1021/jp204519s.
203. Premalal, E.V.A.; Kumara, G.R.R.A.; Rajapakse, R.M.G.; Shimomura, M.; Murakami, K.; Konno, A. Tuning chemistry of CuSCN to enhance the performance of TiO<sub>2</sub>/N719/CuSCN all-solid-state dye-sensitized solar cell. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3360–3362, doi:10.1039/b927336k.
204. Selvaraj, B.; Shanmugam, G.; Kamaraj, S.; Gunasekeran, A.; Sambandam, A. Effect of 1-Substituted 2-(Pyridin-2-yl)-1 H-Benzo[ d]imidazole Ligand-Coordinated Copper and Cobalt Complex Redox Electrolytes on Performance of Ru(II) Dye-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 1937–1947, doi:10.1021/acs.inorgchem.0c03406.
205. Li, C.; Xin, C.; Xu, L.; Zhong, Y.; Wu, W. Components control for high-voltage quasi-solid state dye-sensitized solar cells based on two-phase polymer gel electrolyte. *Sol. Energy* **2019**, *181*, 130–136, doi:10.1016/j.solener.2019.01.072.
206. Huang, Y.; Yang, F.; Tang, W.; Deng, Z.; Zhang, M.; Ruan, W. Azobenzene-dyed, nanofibrous microstructure for improving photothermal effect of polymer gel electrolyte. *Sol. Energy* **2021**, *230*, 1–9, doi:10.1016/j.solener.2021.10.020.
207. Kumar Shah, D.; Son, Y.H.; Lee, H.R.; Shaheer Akhtar, M.; Kim, C.Y.; Yang, O.B. A stable gel electrolyte based on poly butyl acrylate (PBA)-co-poly acrylonitrile (PAN) for solid-state dye-sensitized solar cells. *Chem. Phys. Lett.* **2020**, *754*, 137756,

doi:10.1016/j.cplett.2020.137756.

208. Cheng, F.; Wu, C.; Wang, S.; Wen, S. Polydopamine-Modified Electrospun Polyvinylidene Fluoride Nanofiber Based Flexible Polymer Gel Electrolyte for Highly Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Omega* **2021**, *6*, 28663–28670, doi:10.1021/acsomega.1c03232.
209. Elayappan, V.; Murugadoss, V.; Fei, Z.; Dyson, P.J.; Angaiah, S. Influence of polypyrrole incorporated electrospun poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) nanofibrous composite membrane electrolyte on the photovoltaic performance of dye sensitized solar cell. *Eng. Sci.* **2020**, *10*, 78–84, doi:10.30919/es5e1007.
210. Li, X.; Xu, B.; Liu, P.; Hu, Y.; Kloo, L.; Hua, J.; Sun, L.; Tian, H. Molecular engineering of D-A- $\pi$ -A sensitizers for highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 3157–3166, doi:10.1039/c6ta10673k.
211. Burschka, J.; Dualeh, A.; Kessler, F.; Baranoff, E.; Cevey-Ha, N.L.; Yi, C.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M. Tris(2-(1 H -pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18042–18045, doi:10.1021/ja207367t.
212. Xu, B.; Gabrielsson, E.; Safdari, M.; Cheng, M.; Hua, Y.; Tian, H.; Gardner, J.M.; Kloo, L.; Sun, L. 1,1,2,2-Tetrachloroethane (TeCA) as a solvent additive for organic hole transport materials and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1–6, doi:10.1002/aenm.201402340.
213. Chevrier, M.; Hawashin, H.; Richeter, S.; Mehdi, A.; Surin, M.; Lazzaroni, R.; Dubois, P.; Ratier, B.; Bouclé, J.; Clément, S. Well-designed poly(3-hexylthiophene) as hole transporting material: A new opportunity for solid-state dye-sensitized solar cells. *Synth. Met.* **2017**, *226*, 157–163, doi:10.1016/j.synthmet.2017.02.015.
214. Yang, X.; Wang, W.; Zhang, Y.; Sun, L. Improving the power conversion efficiency of solid state dye sensitized solar cells with a N-oxoammonium salt: 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxopiperidinebromide. *Sol. Energy* **2018**, *170*, 1001–1008, doi:10.1016/j.solener.2018.06.040.
215. Calogero, G.; Calandra, P.; Irrera, A.; Sinopoli, A.; Citro, I.; Di Marco, G. A new type of transparent and low cost counter-electrode based on platinum nanoparticles for dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1838–1844, doi:10.1039/c0ee00463d.
216. Sarkar, A.; Bera, S.; Chakraborty, A.K. CoNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-reduced graphene oxide nanohybrid: An excellent counter electrode for Pt-free DSSC. *Sol. Energy* **2020**, *208*, 139–149,



- doi:10.1016/j.solener.2020.07.075.
217. Narudin, N.; Ekanayake, P.; Soon, Y.W.; Nakajima, H.; Lim, C.M. Enhanced properties of low-cost carbon black-graphite counter electrode in DSSC by incorporating binders. *Sol. Energy* **2021**, *225*, 237–244, doi:10.1016/j.solener.2021.06.070.
  218. Shahzad, N.; Lutfullah; Perveen, T.; Pugliese, D.; Haq, S.; Fatima, N.; Salman, S.M.; Tagliaferro, A.; Shahzad, M.I. Counter electrode materials based on carbon nanotubes for dye-sensitized solar cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2022**, *159*, 112196, doi:10.1016/j.rser.2022.112196.
  219. Saranya, K.; Rameez, M.; Subramania, A. Developments in conducting polymer based counter electrodes for dye-sensitized solar cells - An overview. *Eur. Polym. J.* **2015**, *66*, 207–227, doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.01.049.
  220. Khan, S.A.; Li, L.; Zhao, D.; Chen, S. Increased power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells with counter electrodes based on porous polypyrrole. *React. Funct. Polym.* **2020**, *148*, 104483, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104483.
  221. Sangiorgi, N.; Sangiorgi, A.; Tarterini, F.; Sanson, A. Molecularly imprinted polypyrrole counter electrode for gel-state dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **2019**, *305*, 322–328, doi:10.1016/j.electacta.2019.03.059.
  222. Karakuş, M.Ö.; Yakışıklar, M.E.; Delibaş, A.; Ayyıldız, E.; Çetin, H. Anionic and cationic polymer-based quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with poly(aniline) counter electrode. *Sol. Energy* **2020**, *195*, 565–572, doi:10.1016/j.solener.2019.11.088.
  223. Jiao, S.; Wen, J.; Zhou, Y.; Sun, Z.; Liu, Y.; Liu, R. Preparation and Property Studies of Polyaniline Film for Flexible Counter Electrode of Dye-Sensitized Solar Cells by Cyclic Voltammetry. *ChemistrySelect* **2021**, *6*, 230–233, doi:10.1002/slct.202004412.
  224. Pradhan, S.C.; Soman, S. Effect of thickness on charge transfer properties of conductive polymer based PEDOT counter electrodes in DSSC. *Results in Surfaces and Interfaces* **2021**, *5*, 100030, doi:10.1016/j.rsurfi.2021.100030.
  225. Yun, D.J.; Ra, H.; Rhee, S.W. Concentration effect of multiwalled carbon nanotube and poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) polymerized with poly(4-styrenesulfonate) conjugated film on the catalytic activity for counter electrode in dye sensitized solar cells. *Renew. Energy* **2013**, *50*, 692–700, doi:10.1016/j.renene.2012.06.056.
  226. Chiang, C.H.; Wu, C.G. High-efficient dye-sensitized solar cell based on highly conducting and thermally stable PEDOT:PSS/glass counter electrode. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 1769–1776, doi:10.1016/j.orgel.2013.03.020.
  227. Wu, C.S.; Chang, T.W.; Teng, H.; Lee, Y.L. High performance carbon black counter

- electrodes for dye-sensitized solar cells. *Energy* **2016**, *115*, 513–518, doi:10.1016/j.energy.2016.09.052.
228. Mei, X.; Jen Cho, S.; Fan, B.; Ouyang, J. High-performance dye-sensitized solar cells with gel-coated binder-free carbon nanotube films as counter electrode. *Nanotechnology* **2010**, *21*, doi:10.1088/0957-4484/21/39/395202.
229. Younas, M.; Baroud, T.N.; Gondal, M.A.; Dastageer, M.A.; Giannelis, E.P. Highly efficient, cost-effective counter electrodes for dye-sensitized solar cells (DSSCs) augmented by highly mesoporous carbons. *J. Power Sources* **2020**, *468*, 228359, doi:10.1016/j.jpowsour.2020.228359.
230. Kumar, R.; Nemala, S.S.; Mallick, S.; Bhargava, P. High efficiency dye sensitized solar cell made by carbon derived from sucrose. *Opt. Mater. (Amst)*. **2017**, *64*, 401–405, doi:10.1016/j.optmat.2017.01.013.
231. Zhang, D.W.; Li, X.D.; Li, H.B.; Chen, S.; Sun, Z.; Yin, X.J.; Huang, S.M. Graphene-based counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 5382–5388, doi:10.1016/j.carbon.2011.08.005.
232. Zhang, S.; Jin, J.; Li, D.; Fu, Z.; Gao, S.; Cheng, S.; Yu, X.; Xiong, Y. Increased power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells with counter electrodes based on carbon materials. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 22092–22100, doi:10.1039/c9ra03344k.
233. Kula, S.; Szlapa-Kula, A.; Fabiańczyk, A.; Gnida, P.; Libera, M.; Bujak, K.; Siwy, M.; Schab-Balcerzak, E. Effect of thienyl units in cyanoacrylic acid derivatives toward dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2019**, *197*, 111555, doi:10.1016/j.jphotobiol.2019.111555.
234. Slodek, A.; Zych, D.; Golba, S.; Zimosz, S.; Gnida, P.; Schab-Balcerzak, E. Dyes based on the D/A-acetylene linker-phenothiazine system for developing efficient dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 5830–5840, doi:10.1039/c9tc01727e.
235. Slodek, A.; Zych, D.; Szafraniec-Gorol, G.; Gnida, P.; Vasylieva, M.; Schab-Balcerzak, E. Investigations of new phenothiazine-based compounds for dye-sensitized solar cells with theoretical insight. *Materials (Basel)*. **2020**, *13*, 2292, doi:10.3390/ma13102292.
236. Gnida, P.; Jarka, P.; Chulkin, P.; Drygala, A.; Libera, M.; Tański, T.; Schab-Balcerzak, E. Impact of TiO<sub>2</sub> nanostructures on dye-sensitized solar cells performance. *Materials (Basel)*. **2021**, *14*, 13–15, doi:10.3390/ma14071633.
237. Fabiańczyk, A.; Gnida, P.; Chulkin, P.; Kula, S.; Filapek, M.; Szlapa-Kula, A.; Janeczek, H.; Schab-Balcerzak, E. Effect of heterocycle donor in 2-cyanoacrylic acid conjugated derivatives for DSSC applications. *Sol. Energy* **2021**, *220*, 1109–1119,

- doi:10.1016/j.solener.2020.08.069.
238. Gnida, P.; Slodek, A.; Chulkin, P.; Vasylieva, M.; Pająk, A.K.; Seweryn, A.; Godlewski, M.; Witkowski, B.S.; Szafraniec-Gorol, G.; Schab-Balcerzak, E. Impact of blocking layer on DSSC performance based on new dye -indolo[3,2,1-jk]carbazole derivative and N719. *Dyes Pigment.* **2022**, *200*, 110166, doi:10.1016/j.dyepig.2022.110166.
239. Zimosz, S.; Slodek, A.; Gnida, P.; Glinka, A.; Ziółek, M.; Zych, D.; Pająk, A.K.; Vasylieva, M.; Schab-Balcerzak, E. New D- $\pi$ -D- $\pi$ -A Systems Based on Phenothiazine Derivatives with Imidazole Structures for Photovoltaics. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 8986–8999, doi:10.1021/acs.jpcc.2c01697.
240. Xi, J.; Dahoudi, N. Al; Zhang, Q.; Sun, Y.; Cao, G. Effect of annealing temperature on the performances and electrochemical properties of TiO<sub>2</sub> dye-sensitized solar cells. *Sci. Adv. Mater.* **2012**, *4*, 727–733, doi:10.1166/sam.2012.1339.
241. Li, G.; Richter, C.P.; Milot, R.L.; Cai, L.; Schmuttenmaer, C.A.; Crabtree, R.H.; Brudwig, G.W.; Batista, V.S. Synergistic effect between anatase and rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles in dye-sensitized solar cells. *Dalt. Trans.* **2009**, 10078–10085, doi:10.1039/b911129h.
242. Atli, A.; Atilgan, A.; Yildiz, A. Multi-layered TiO<sub>2</sub> photoanodes from different precursors of nanocrystals for dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy* **2018**, *173*, 752–758, doi:10.1016/j.solener.2018.08.027.
243. Sadikin, S.N.; Rahman, M.Y.A.; Umar, A.A. Zinc sulphide-coated titanium dioxide films as photoanode for dye-sensitized solar cells: Effect of immersion time on its performance. *Superlattices Microstruct.* **2019**, *130*, 153–159, doi:10.1016/j.spmi.2019.04.026.
244. Gaikwad, M.A.; Suryawanshi, M.P.; Nikam, S.S.; Bhosale, C.H.; Kim, J.H.; Moholkar, A. V. Influence of Zn concentration and dye adsorption time on the photovoltaic performance of M-SILAR deposited ZnO-based dye sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2016**, *329*, 246–254, doi:10.1016/j.jphotochem.2016.07.006.
245. Ghosh, S.; Sartape, R.; Chakraborty, J. Role of dye-induced corrosion in determining the efficiency of ZnO-based DSSC: the case of ZnO nanoforest in N719. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2020**, *31*, 2202–2220, doi:10.1007/s10854-019-02752-5.
246. Laurence, C.; Graton, J.; Gal, J.F. An overview of Lewis basicity and affinity scales. *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 1651–1657, doi:10.1021/ed200057b.
247. Cataldo, F. A revision of the Gutmann donor numbers of a series of phosphoramides including TEPA. *Eur. Chem. Bull.* **2015**, *4*, 92–97, doi:10.17628/ECB.2015.4.92.

248. Lee, K.M.; Suryanarayanan, V.; Ho, K.C.; Justin Thomas, K.R.; Lin, J.T. Effects of co-adsorbate and additive on the performance of dye-sensitized solar cells: A photophysical study. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1426–1431, doi:10.1016/j.solmat.2007.03.009.
249. Lee, K.M.; Wu, S.J.; Chen, C.Y.; Wu, C.G.; Ikegami, M.; Miyoshi, K.; Miyasaka, T.; Ho, K.C. Efficient and stable plastic dye-sensitized solar cells based on a high light-harvesting ruthenium sensitizer. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5009–5015, doi:10.1039/b903852c.
250. Dhar, A.; Siva Kumar, N.; Asif, M.; Vekariya, R.L. Fabrication of D- $\pi$ -A sensitizers based on different donors substituted with a dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione bridge for DSSCs: influence of the CDCA co-absorbent. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 12024–12031, doi:10.1039/c8nj00847g.
251. Hou, R.; Yuan, S.; Ren, X.; Zhao, Y.; Wang, Z.; Zhang, M.; Li, D.; Shi, L. Effects of acetyl acetone-typed co-adsorbents on the interface charge recombination in dye-sensitized solar cell photoanodes. *Electrochim. Acta* **2015**, *154*, 190–196, doi:10.1016/j.electacta.2014.12.083.
252. Saranya, G.; Yam, C.; Gao, S.; Chen, M. Roles of Chenodeoxycholic Acid Coadsorbent in Anthracene-Based Dye-Sensitized Solar Cells: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 23280–23287, doi:10.1021/acs.jpcc.8b06495.
253. Keawin, T.; Tarsang, R.; Sirithip, K.; Prachumrak, N.; Sudyoasuk, T.; Namuangruk, S.; Roncali, J.; Kungwan, N.; Promarak, V.; Jungstittiwong, S. Anchoring number-performance relationship of zinc-porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells: A combined experimental and theoretical study. *Dyes Pigment.* **2017**, *136*, 697–706, doi:10.1016/j.dyepig.2016.09.035.
254. Kathiravan, A.; Panneerselvam, M.; Sundaravel, K.; Pavithra, N.; Srinivasan, V.; Anandan, S.; Jaccob, M. Unravelling the effect of anchoring groups on the ground and excited state properties of pyrene using computational and spectroscopic methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 13332–13345, doi:10.1039/c6cp00571c.
255. Wu, T.Y.; Tsao, M.H.; Chen, F.L.; Su, S.G.; Chang, C.W.; Wang, H.P.; Lin, Y.C.; Ouyang, W.C.; Sun, I.W. Synthesis and characterization of organic dyes containing various donors and acceptors. *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11*, 329–353, doi:10.3390/ijms11010329.
256. Hagberg, D.P.; Edvinsson, T.; Marinado, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. A novel organic chromophore for dye-sensitized nanostructured solar cells. *Chem. Commun.* **2006**, 2245–2247, doi:10.1039/b603002e.

257. Jung, I.; Jae, K.L.; Kyu, H.S.; Song, K.; Sang, O.K.; Ko, J. Synthesis and photovoltaic properties of efficient organic dyes containing the benzo[b]furan moiety for solar cells. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3652–3658, doi:10.1021/jo0625150.
258. Kitamura, T.; Ikeda, M.; Shigaki, K.; Inoue, T.; Anderson, N.A.; Ai, X.; Lian, T.; Yanagida, S. Phenyl-Conjugated Oligoene Sensitizers for TiO<sub>2</sub> Solar Cells. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806–1812, doi:10.1021/cm0349708.
259. Song, L.; Du, P.; Shao, X.; Cao, H.; Hui, Q.; Xiong, J. Effects of hydrochloric acid treatment of TiO<sub>2</sub> nanoparticles/nanofibers bilayer film on the photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells. *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 978–982, doi:10.1016/j.materresbull.2012.11.094.
260. Slodek, A.; Zych, D.; Golba, S.; Zimosz, S.; Gnida, P.; Schab-Balcerzak, E. Dyes based on the D/A-acetylene linker-phenothiazine system for developing efficient dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 5830–5840, doi:10.1039/c9tc01727e.
261. Shah, Z.A.; Zaib, K.; M, K.; Saeed, M. Dye Sensitized Solar Cells Based on Different Solvents: Comparative Study. *J. Fundam. Renew. Energy Appl.* **2017**, *7*, 1000234, doi:10.4172/2090-4541.1000234.
262. De Marco, L.; Manca, M.; Giannuzzi, R.; Malara, F.; Melcarne, G.; Ciccarella, G.; Zama, I.; Cingolani, R.; Gigli, G. Novel preparation method of TiO<sub>2</sub>-nanorod-based photoelectrodes for dye-sensitized solar cells with improved light-harvesting efficiency. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4228–4236, doi:10.1021/jp910346d.
263. Tański, T.; Jarka, P.; Szindler, M.; Drygała, A.; Matysiak, W.; Libera, M. Study of dye sensitized solar cells photoelectrodes consisting of nanostructures. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *491*, 807–813, doi:10.1016/j.apsusc.2019.04.274.
264. Feldt, S.M.; Gibson, E.A.; Gabrielsson, E.; Sun, L.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Design of organic dyes and cobalt polypyridine redox mediators for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16714–16724, doi:10.1021/JA1088869.
265. Gierszewski, M.; Grądzka, I.; Glinka, A.; Ziółek, M. Insights into the limitations of solar cells sensitized with ruthenium dyes revealed in time-resolved spectroscopy studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 20463–20473, doi:10.1039/c7cp03566g.

## 7. Spis rysunków

Rysunek 1. Widmo promieniowania słonecznego .....	15
Rysunek 2. Przykładowa charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa PV wraz z parametrami fotowoltaicznymi: natężenie prądu zwarcia ( $I_{sc}$ ), natężenie prądu w punkcie maksymalnej mocy ( $I_{max}$ ), napięcie obwodu otwartego ( $V_{oc}$ ), napięcie w punkcie maksymalnej mocy ( $V_{max}$ ) i maksymalny punkt mocy ( $P_{max}$ ).....	21
Rysunek 3. Przykładowe widmo IPCE ogniwa barwnikowego.....	24
Rysunek 4. Diagram przedstawiający kierunki rozwoju ogniw barwnikowych.....	26
Rysunek 5. Budowa ogniwa barwnikowego .....	27
Rysunek 6. Schemat ogniwa DSSC wraz z zachodzącymi procesami (a) i diagramem energetycznym (b).....	29
Rysunek 7. Struktury najczęściej stosowanych barwników zawierających ruten.....	41
Rysunek 8. Struktury związków chemicznych stosowanych jako barwniki w ogniwach typu DSSC.....	43
Rysunek 9. Budowa chemiczna polimerów stosowanych jako przeciwelektrody w DSSC....	59
Rysunek 10. Dyfraktogram XRD wybranej warstwy półprzewodzącego tlenku tytanu(IV) otrzymanej przez trzykrotne naniesienie pasty $TiO_2$ na podłoże szklane z FTO.....	68
Rysunek 11. Przekroje SEM (a, b) oraz zdjęcia z mikroskopu optycznego (c, d) wybranych podłoży przygotowanych z 2 (a, c) i 3 warstw (b, d) $TiO_2$ .....	69
Rysunek 12. Zdjęcia podłoży składających się z dwóch lub trzech warstw $TiO_2$ odpowiednio (a, c) bez barwnika oraz (b, d) z zakotwiczonymi molekułami barwnika N719.....	71
Rysunek 13. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis barwnika N719 zakotwiczonego do warstw $TiO_2$ o różnej grubości .....	72
Rysunek 14. Prosta kalibracyjna wyznaczona dla barwnika N719 wyznaczona na podstawie pomiarów widm absorpcyjnych UV-Vis przygotowanych roztworów.....	73
Rysunek 15. (a) Krzywe prądowo-napięciowe ogniw fotowoltaicznych (z przygotowanym ogniwnem DSSC), zależność wartości (b) napięcia obwodu otwartego, (c) gęstości prądu zwarcia, (d) współczynnika wypełnienia, (e) sprawności urządzenia od grubości warstw $TiO_2$ .....	74
Rysunek 16. Widma absorpcyjne barwnika N719 zaadsorbowanego do $TiO_2$ dla różnych rozpuszczalników po 72 godzinach zanurzenia w roztworze oraz (b) dla mieszaniny ACN: <i>t</i> -BuOH po 24, 48 i 72 godzinach zanurzenia w roztworze.....	76

Rysunek 17. Krzywe prądowo-napięciowe zarejestrowane dla ogniw (a) otrzymanych przy użyciu różnych rozpuszczalników (po 72 h) oraz (b) przy zastosowaniu różnego czasu zanurzenia anody w roztworze barwnika .....	77
Rysunek 18. Struktury chemiczne zastosowanych koadsorbentów .....	81
Rysunek 19. Widma absorpcyjne fotoanod z N719 oraz badanymi koadsorbentami.....	81
Rysunek 20. Wyznaczone kąty między powierzchnią TiO <sub>2</sub> a szkieletem (a) CDCA, (b) DCA i (c) CA.....	83
Rysunek 21. Modele koadsorbentów zaadsorbowanych do podłoża TiO <sub>2</sub> .....	84
Rysunek 22. Krzywe prądowo-napięciowe ogniw słonecznych zawierających N719 i koadsorbenty .....	85
Rysunek 23. Budowa chemiczna wybranych barwników zastosowanych w ogniwach DSSC88	
Rysunek 24. Diagram przedstawiający temperatury topnienia wybranych związków .....	89
Rysunek 25. Widma absorpcyjne UV-Vis (a) roztworów barwników oraz (b) fotoanod po 24 godzinach zanurzenia podłoża w roztworach wybranych barwników .....	90
Rysunek 26. Diagram energetyczny wybranych barwników wraz z pasmem przewodnictwa TiO <sub>2</sub> i potencjałem redoks elektrolitu [254].....	93
Rysunek 27. Charakterystyki prądowo-napięciowe zarejestrowane dla urządzeń zawierających molekuly wybranych barwników .....	95
Rysunek 28. Widma absorpcyjne UV-Vis (a) roztworów N719, D-1 i ich mieszaniny w DMF-ie oraz (b) molekuł barwników zakotwiczonych do powierzchni TiO <sub>2</sub> (48 h) .....	99
Rysunek 29. Widma absorpcyjne N719 i D-10 w roztworach (a) DMF-u i (b) ACN: <i>t</i> -BuOH .....	103
Rysunek 30. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis przygotowanych fotoanod zawierających barwniki N719 i D-10 przy użyciu (a) DMF-u oraz (b) ACN: <i>t</i> -BuOH .....	104
Rysunek 31. Wybrane zdjęcia AFM fotoanod z zakotwiczonymi molekułami (a) D-10+N719 (DMF), (b) D-10+N719 (ACN: <i>t</i> -BuOH), (c) D-10+N719+CDCA (DMF) i (d) D-10+N719+CDCA (ACN: <i>t</i> -BuOH) .....	106
Rysunek 32. Charakterystyki I-V urządzeń zawierających barwniki D-10, N719 i ich mieszaninę przygotowane z (a) DMF-u oraz (b) ACN: <i>t</i> -BuOH .....	107
Rysunek 33. Struktury chemiczne pochodnych fenotiazyny różniących się podstawnikiem w pozycji 7 .....	110
Rysunek 34. Diagram temperatur 5% ubytku masy pochodnych fenotiazyny .....	111

Rysunek 35. Znormalizowane widma UV-Vis badanych pochodnych fenotiazyny w roztworach (a) ACN: <i>t</i> -BuOH, (b) PTZ-3 w badanych rozpuszczalnikach oraz zakotwiczonych na TiO <sub>2</sub> z roztworu (c) DMF i (d) ACN: <i>t</i> -BuOH.....	112
Rysunek 36. Diagram energetyczny pochodnych fenotiazyny wraz z pasmem przewodnictwa TiO <sub>2</sub> i potencjałem redoks elektrolitu [254].....	115
Rysunek 37. Krzywe prądowo-napięciowe urządzeń zawierających pochodne fenotiazyny (a) fotoanody przygotowane w DMF-ie i (b) w mieszaninie ACN: <i>t</i> -BuOH.....	117
Rysunek 38. Widma absorpcyjne UV-Vis fotoanod z zakotwiczonymi molekułami barwnika D-10 wraz z badanymi koadsorbentami przygotowane z (a) DMF-u i (b) ACN: <i>t</i> -BuOH.....	121
Rysunek 39. Zdjęcia AFM fotoanod zawierających (a) D-10, (b) D-10+CA (c) D-10+DCA oraz (d) D-10+CDCA (c) D-10, (d) D-10+CDCA otrzymanych z ACN: <i>t</i> -BuOH.....	123
Rysunek 40. Charakterystyki prądowo-napięciowe dla urządzeń przygotowanych przy użyciu (a) DMF-u lub (b) mieszaniny ACN: <i>t</i> -BuOH.....	124
Rysunek 41. Przekroje SEM fotoanod z zakotwiczonymi molekułami N719 zawierające warstwy blokujące o grubości (a) 50, (b) 150 i (c) 300 nm.....	128
Rysunek 42. Widma UV-Vis fotoanod zawierających warstwy blokujące o różnej grubości.....	129
Rysunek 43. Krzywe prądowo-napięciowe ogniw słonecznych o różnej grubości warstwach blokujących zawierających barwnik N719.....	130
Rysunek 44. Charakterystyki prądowo-napięciowe dla urządzeń z N719 różniące się warstwami blokującymi.....	132
Rysunek 45. Widma UV-Vis fotoanod z warstwami blokującymi zawierające molekuły (a) N719, (b) D-10 oraz (c) D-10+N719.....	134
Rysunek 46. Wybrane krzywe prądowo-napięciowe urządzeń zawierających badane warstwy blokujące oraz zakotwiczone molekuły (a) N719, (b) D-10 i (c) D-10+N719.....	135
Rysunek 47. Zdjęcia SEM powierzchni warstw TiO <sub>2</sub> zawierających (a) nanocząstki kuliste TiO <sub>2</sub> , (b) nanodruty TiO <sub>2</sub> oraz (c,d) nanorurki TiO <sub>2</sub> .....	138
Rysunek 48. Zestawione widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis wytworzonych fotoanod z (a) N719, (b) D-10 oraz (c) D-10+N719 z rozważanymi domieszkami nanostruktur.....	139
Rysunek 49. Przekroje SEM podłoży tlenkowych zawierających dodatki (a) nanocząstek kulistych, (b) nanodrutów i (c) nanorurek.....	141
Rysunek 50. Charakterystyki prądowo-napięciowe urządzeń PV zawierających barwniki (a) N719, (b) D-10 i (c) D-10+N719 na różnych podłożach.....	142



## 8. Spis tabel

Tabela 1. Parametry fotowoltaiczne ogniw zawierających barwnik N719 przygotowane w różnych temperaturach wygrzewania TiO <sub>2</sub> .....	32
Tabela 2. Wpływ grubości warstwy mezoporowatej TiO <sub>2</sub> na parametry fotowoltaiczne ogniwa zawierającego barwnik N719 .....	33
Tabela 3. Parametry fotowoltaiczne ogniw DSSC zawierające różne nanostruktury TiO <sub>2</sub> w warstwie mezoporowatej.....	35
Tabela 4. Parametry fotowoltaiczne ogniw DSSC z barwnikiem N719 zawierających warstwy blokujące .....	38
Tabela 5. Parametry fotowoltaiczne ogniw słonecznych zawierających wybrane barwniki ...	44
Tabela 6. Parametry fotowoltaiczne ogniw zawierających barwnik N719 przy zróżnicowanym czasie zanurzenia podłoża w roztworze barwnika .....	49
Tabela 7. Parametry PV ogniw barwnikowych zawierające dodatek koadsorbentów.....	51
Tabela 8. Parametry fotowoltaiczne ogniw słonecznych zawierających N719 i ciekły elektrolit o różnych parach redoks.....	53
Tabela 9. Parametry fotowoltaiczne barwnikowych ogniw słonecznych zawierających elektrolit żelowy oraz barwnik N719 .....	55
Tabela 10. Parametry fotowoltaiczne ogniw barwnikowych z wykorzystaniem polimerowych przeciwelektrod .....	59
Tabela 11. Parametry fotowoltaiczne ogniw barwnikowych zawierające węglowe przeciwelektrody .....	62
Tabela 12. Grubości i parametry morfologiczne podłoży tlenkowych o różnych grubościach TiO <sub>2</sub> .....	70
Tabela 13. Parametry fotowoltaiczne wytworzonych ogniw oraz zawartość barwnika w fotoanodzie o różnej grubości TiO <sub>2</sub> .....	73
Tabela 14. Parametry fotowoltaiczne wytworzonych urządzeń DSSC.....	78
Tabela 15. Parametry fotowoltaiczne ogniw barwnikowych zawierających badane koadsorbenty .....	85
Tabela 16. Właściwości absorpcyjne UV-vis wybranych związków do przygotowania ogniw barwnikowych .....	91
Tabela 17. Parametry fotowoltaiczne ogniw słonecznych zawierających wyselekcjonowane barwniki.....	96
Tabela 18. Parametry fotowoltaiczne skonstruowanych ogniw DSSC z warunkami przygotowania fotoanody .....	100

Tabela 19. Właściwości absorpcyjne D-10, N719 i mieszaniny w badanych rozpuszczalnikach .....	103
Tabela 20. Właściwości absorpcyjne Uv-vis wytworzonych fotoanod zawierających zakotwiczone molekuly N719 i D-10 przy użyciu DMF-u i ACN: <i>t</i> -BuOH .....	105
Tabela 21. Wartości RMS dla fotoanod zawierających barwniki D-10, N719 oraz ich mieszaniny.....	106
Tabela 22. Zebrane parametry fotowoltaiczne ogniw zawierających pojedyncze barwniki oraz ich mieszaniny.....	107
Tabela 23. Właściwości absorpcyjne UV-vis badanych pochodnych fenotiazyny w roztworze DMF-u i mieszaninie ACN: <i>t</i> -BuOH .....	113
Tabela 24. Parametry fotowoltaiczne urządzeń zawierające pochodne fenotiazyny .....	117
Tabela 25. Właściwości absorpcyjne UV-vis fotoanod zawierających barwnik D-10 oraz koadsorbenty w dwóch wybranych rozpuszczalnikach .....	122
Tabela 26. Współczynnik chropowatości powierzchni fotoanod.....	123
Tabela 27. Parametry fotowoltaiczne ogniw z barwnikiem D-10 i wybranymi koadsorbentami .....	125
Tabela 28. Parametry fotowoltaiczne ogniw DSSC o różnych grubościach warstw blokujących wykonanych metodą ALD zawierających barwnik N719.....	130
Tabela 29. Zebrane parametry fotowoltaiczne urządzeń zawierających barwnik N719 oraz warstwy blokujące.....	132
Tabela 30. Parametry fotowoltaiczne ogniw słonecznych zawierających warstwy blokujące .....	136
Tabela 31. Parametry fotowoltaiczne przygotowanych ogniw słonecznych zawierające dodatkowe nanostruktury TiO <sub>2</sub> .....	142
Tabela 32. Parametry fotowoltaiczne ogniw DSSC z zastosowaniem modyfikacji elektrolitu oraz przeciwelektrody .....	145

## Dorobek naukowy

Sumaryczny Impact Factor (IF) = 98,768

Indeks Hirsha = 7 (wg bazy Web of Science na dzień 07.06.2023)

## Publikacje naukowe wchodzące w zakres rozprawy doktorskiej

- 1) S. Kula, A. Szlapa-Kula, A. Fabiańczyk, **P. Gnida**, M. Libera, K. Bujak, M. Siwy, E. Schab-Balcerzak „Effect of thienyl units in cyanoacrylic acid derivatives toward dye-sensitized solar cells”, *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, 2019, 197, 111555 (**IF: 4,067, pkt MEiN:100**).
- 2) A. Słodek, D. Zych, S. Golba, S. Zimosz, **P. Gnida**, E. Schab-Balcerzak „Dyes based on the D/A-acetylene linkerphenothiazine system for developing efficient dye-sensitized solar cells”, *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7, 5830-5840 (**IF: 6,641, pkt MEiN: 140**).
- 3) S. Kotowicz, D. Sęk, S. Kula, A. Fabiańczyk, J. G. Małecki, **P. Gnida**, S. Maćkowski, M. Siwy, E. Schab-Balcerzak „Photoelectrochemical and thermal characterization of aromatic hydrocarbons substituted with a dicyanovinyl unit”, *Dyes Pigm.*, 2020, 180, 108432 (**IF: 4,889, pkt MEiN: 100**).
- 4) **P. Gnida**, M. Libera, A. Pająk, E. Schab-Balcerzak „Examination of the Effect of Selected Factors on the Photovoltaic Response of Dye-Sensitized Solar Cells”, *Energy Fuels*, 2020, 34, 14344–14355 (**IF: 3,605, pkt MEiN: 100**).
- 5) A. Słodek, D. Zych, G. Szafraniec-Gorol, **P. Gnida**, M. Vasylieva, E. Schab-Balcerzak „Investigations of New Phenothiazine-Based Compounds for Dye-Sensitized Solar Cells with Theoretical Insight”, *Materials*, 2020, 13, 2292 (**IF: 3,623, pkt MEiN: 100**).
- 6) **P. Gnida**, P. Jarka, P. Chulkin, A. Drygała, M. Libera, T. Tański, E. Schab-Balcerzak „Impact of TiO<sub>2</sub> Nanostructures on Dye-Sensitized Solar Cells Performance”, *Materials*, 2021, 14, 1633 (**IF: 3,623, pkt MEiN: 140**).
- 7) A. Słodek, **P. Gnida**, J.G. Małecki, G. Szafraniec-Gorol, P. Chulkin, M. Vasylieva, J. Nycz, M. Libera, E. Schab-Balcerzak „New Benzo[h]quinolin-10-ol Derivatives as Co-sensitizers for DSSCs”, *Materials*, 2021, 14, 3386 (**IF: 3,623, pkt MEiN: 140**).
- 8) A. Fabiańczyk, **P. Gnida**, P. Chulkin, S. Kula, M. Filapek, A. Szlapa-Kula, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak „Effect of heterocycle donor in 2-cyanoacrylic acid conjugated derivatives for DSSC applications”, *Sol. Energy*, 2021, 220, 1109-1119 (**IF: 7,188, pkt MEiN: 100**).
- 9) **P. Gnida**, A. Słodek, P. Chulkin, M. Vasylieva, A.K. Pająk, A. Seweryn, M. Godlewski, B.S. Witkowski, G. Szafraniec-Gorol, E. Schab-Balcerzak „Impact of blocking layer on

DSSC performance based on new dye -indolo[3,2,1-jk]carbazole derivative and N719”  
*Dyes Pigm.*, 2022, 200, 110166. (IF: 5,122, pkt MEiN: 100).

10) S. Zimosz, A. Slodek, **P. Gnida**, A. Glinka, M. Ziółek, D. Zych, A.K. Pająk, M. Vasylieva, E. Schab-Balcerzak „New D- $\pi$ -D- $\pi$ -A Systems Based on Phenothiazine Derivatives with Imidazole Structures for Photovoltaics”, *J. Phys. Chem. C*, 2022, 126, 8986-8999. (IF: 4.177, pkt MEiN: 140).

11) **P. Gnida**, A. Slodek, E. Schab-Balcerzak „Effect of photoanode structure and sensitization conditions on the photovoltaic response of dye-sensitized solar cells”, *Opto-Electron. Rev.*, 2022, 30, 140739. (IF: 2,227, pkt MEiN: 100).

12) **P. Gnida**, M.F. Amin, A.K. Pająk, B. Jarząbek „Polymers in High-Efficiency Solar Cells: The Latest Reports”, *Polymers*, 2022, 14, 1946. (IF: 4,967, pkt MEiN: 100).

$\Sigma$ IF = 53,752  
 $\Sigma$ MEiN = 1360

#### Publikacje inne

- 1) **P. Gnida**, A. Pająk, S. Kotowicz, J. G. Malecki, M. Siwy, H. Janeczek, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak „Symmetrical and unsymmetrical azomethines with thiophene core: structure-properties investigations”, *J. Mat. Sci.*, 2019, 54, 13491-13508 (IF 3,442, pkt MEiN: 100).
- 2) S. Kula, A. Pająk, A. Szlapa-Kula, A. Mieszczanin, **P. Gnida**, M. Lipiński, E. Schab-Balcerzak „9,9'-bifluorenylidene derivatives as novel hole-transporting materials for potential photovoltaic application”, *Dyes Pigm.*, 2020, 174, 108031. (IF: 4,889, pkt MEiN: 100).
- 3) **P. Gnida**, K. Bujak, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, J. Konieczkowska „Poly(amic acid)s vs. polyimides with  $\pi$ -conjugated -N=N- units: Cis-trans isomerization reaction and kinetics of thermal imidization”, *Opt. Mater.*, 2020, 104, 109931 (IF: 3,080, pkt MEiN: 70).
- 4) A.K. Pająk, **P. Gnida**, S. Kotowicz, J. G. Malecki, M. Libera, K. Bednarczyk, E. Schab-Balcerzak „New Thiophene Imines Acting as Hole Transporting Materials in Photovoltaic Devices”, *Energy Fuels*, 2020, 34, 10160-10169 (IF: 3,605, pkt MEiN: 100).
- 5) M. Korzec, D. Tavgeniene, N.S. Samuel, R. Beresneviciute, G. Krucaite, A.K. Pająk, S. Kotowicz, M. Vasylieva, **P. Gnida**, J. G. Malecki, S. Grigalevicius, E. Schab-Balcerzak „Synthesis and Thermal, Photophysical, Electrochemical Properties of 3,3-di[3-Arylcabazol-9-ylmethyl]oxetane Derivatives”, *Materials*, 2021, 14, 5569 (IF: 3,623, pkt MEiN: 140).

- 6) A. Kaim, P. Piotrowski, K. Zaręba, K.A. Bogdanowicz, W. Przybył, A. Kwak, M. Skompska, **P. Gnida**, E. Schab-Balcerzak, A. Iwan „Thermal imaging and deep optical and electrochemical study of C70 fullerene derivatives with thiophene, pyrrolidine or indene moieties along with electropolymerization with thiophene substituted imine: Blends with P3HT and PTB7”, *Electrochim. Acta*, 2022, 426, 140741. (**IF: 7,336, pkt MEiN: 100**).
- 7) K. Piechowska, A. Baranowska-Łączkowska, K.Z. Łączkowski, J. Konieczkowska, M. Siwy, M. Vasylieva, **P. Gnida**, P. Nitschke, E. Schab-Balcerzak „Novel Azocoumarin Derivatives—Synthesis and Characterization”, *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, 23, 5767. (**IF: 6,208, pkt MEiN: 140**).
- 8) A.K. Pająk, S. Kotowicz, **P. Gnida**, J.G. Małecki, A. Ciemięga, A. Łuczak, J. Jung, E. Schab-Balcerzak „Synthesis and Characterization of New Conjugated Azomethines End-Capped with Amino-thiophene-3,4-dicarboxylic Acid Diethyl Ester”, *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, 23, 8160. (**IF: 6,208, pkt MEiN: 140**).
- 9) B. Hajduk, P. Jarka, T. Tański, H. Bednarski, H. Janeczek, **P. Gnida**, M. Fijalkowski „An Investigation of the Thermal Transitions and Physical Properties of Semiconducting PDPP4T:PDBPyBT Blend Films”, *Materials*, 2022, 15, 8392. (**IF: 3,748, pkt MEiN: 140**).
- 10) M.F. Amin, **P. Gnida**, S. Kotowicz, J.G. Małecki, M. Siwy, P. Nitschke, E. Schab-Balcerzak „Spectroscopic and Physicochemical Investigations of Azomethines with Triphenylamine Core towards Optoelectronics”, *Materials*, 2022, 15, 8392. (**IF: 3,748, pkt MEiN: 140**).

## Konferencje naukowe

### Prezentacje ustne

- 1) **P. Gnida**, M. Siwy, A. Fabiańczyk, S. Kula, E. Schab-Balcerzak, „Wpływ sposobu przygotowania fotoanody na parametry fotowoltaiczne ogniwa barwnikowego”, VIII Edycja Konferencji dla Młodych Naukowców „Pomiędzy Naukami 2019” 19-20.09.2019, Chorzów.

### Prezentacje plakatowe

- 1) **P. Gnida**, A. Słodek, E. Schab-Balcerzak „Dye-sensitized solar cells based on phenothiazine derivatives” IV Międzynarodowa Konferencja „InterNano Poland 2019”, 16-17.10.2019, Katowice.
- 2) **P. Gnida**, P. Jarka, A. Drygała, E. Schab-Balcerzak „Wpływ nanostruktur TiO<sub>2</sub> na

parametry fotowoltaiczne barwnikowych ogniw fotowoltaicznych (DSSC)”, II Krajowa Konferencja Nauki i Przemysłu „Fotowoltaika 2025”, 31.05-03.06.2021, Ryto.

- 3) **P. Gnida**, P. Nitschke, E. Schab-Balcerzak „Impact of experimental conditions of organic solar cell preparation on photovoltaic response”, Międzynarodowa Konferencja „Silesian Meetings on Polymer Materials POLYMAT2022”, 17.03.2022, Zabrze.

### **Patenty**

- 1) G. Szafraniec-Gorol, A. Słodek, E. Schab-Balcerzak, J. Nycz, **P. Gnida**, „Kwas 10-hydroksybenzo[h]chinolino-9-cyjanoakrylowy oraz sposób jego otrzymywania”, PL 241981 B1, 02.01.2023.
- 2) G. Szafraniec-Gorol, A. Słodek, E. Schab-Balcerzak, J. Nycz, **P. Gnida**, „Kwas 10-hydroksybenzo[h]chinolino-7,9-di(cyjanoakrylowy) oraz sposób jego otrzymywania”, PL 241985 B1, 02.01.2023.

### **Staż naukowe**

- 1) Staż Naukowy w “Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry, Rumuńska Akademia Nauk, Jassy 17-22 Październik 2022

### **Wyróżnienia i stypendia**

- 1) Dyplom Rady Naukowej Centrum Materiałów Polimerowych PAN w Zabrze za wyróżniającą się aktywność naukową w latach 2020-2021.
- 2) Grant badawczy służący rozwojowi młodych naukowców 2019, CMPW PAN, *Konstrukcja i optymalizacja budowy barwnikowych ogniw fotowoltaicznych (DSSC)*.