

**Univerza v Ljubljani
Fakulteta za elektrotehniko**

Marko Berginc

**Vpliv snovnogeometrijskih lastnosti in pogojev delovanja na
učinkovitost elektrokemijskih sončnih celic**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:

prof. dr. Marko Topič, univ. dipl. inž. el.

Somentorica:

dr. Urša Opara Krašovec, univ. dipl. kemičarka

Ljubljana, 2009

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem vsem, ki so kakorkoli pripomogli k izboljšanju pričujočega dela. Še posebej pa se zahvaljujem:

Mentorju, prof. dr. Marku Topiču, univ. dipl. inž. elekt., ker me je sprejel v Laboratorij za fotovoltaiiko in optoelektroniko in mi s tem omogočil podiplomski študij. S svojim širokim znanjem mi je nudil neprecenljivo pomoč pri širjenju obzorja na področju fotovoltaike. Še posebej sem mu hvaležen za vse nasvete in kritične opombe pri pregledovanju mojega dela, kar je vodilo do znanstvene odličnosti.

Somentorici, dr. Urši Opari Krašovec, univ. dipl. kemičarki, ki me je nenehno spodbujala in mi stala ob strani s številnimi nasveti. Vedno si je vzela čas za pogovor in mi dajala raziskovalno svobodo. S svojimi bogatimi izkušnjami mi je odpirala nova obzorja ter me skrbno in potrpežljivo vodila na moji raziskovalni poti.

Mateji Hočevar, univ. dipl. kemičarki, sem hvaležen za vso pomoč in za prijetno timsko delo, ki je vodilo k hitrejšemu napredku razvoja elektrokemijskih sončnih celic v našem laboratoriju. Hvaležen sem ji tudi za vso energijo, optimizem in dobro voljo, ki jih je vnesla v vsakodnevno laboratorijsko delo.

Asist. dr. Marku Jankovcu, univ. dipl. inž. elekt., se zahvaljujem za vsestransko pomoč pri karakterizaciji elektrokemijskih sončnih celic.

Jožetu Stepanu, dipl. inž. elekt., se zahvaljujem za vso pomoč pri izdelavi elektrokemijskih sončnih celic.

Vsem članom Laboratorija za fotovoltaiiko in optoelektroniko se zahvaljujem za izkazano pomoč in prijetno delovno in prijateljsko vzdušje. Številne neformalne debate ob kavi so mnogokrat našle rešitve vsakodnevnih raziskovalnih izzivov.

Zahvaljujem se tudi vsem neimenovanim, ki so kakorkoli prispevali k nastanku pričujočega dela.

Nenazadnje bi se želel zahvaliti tudi Ministrstvu za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo RS in Javni agenciji za raziskovalno dejavnost RS za financiranje mojega raziskovalnega dela.

Marko Berginc

Povzetek

V pričujoči doktorski disertaciji se ukvarjamo s študijo elektrokemijskih sončnih celic, ki so v zadnjem desetletju podvržene številnim raziskavam in predstavljajo alternativno tehnologijo ostalim sončnim celicam. Od ostalih tipov sončnih celic se razlikujejo v načinu delovanja, saj nimajo vgrajenega električnega polja, razlike pa so tudi v njihovi specifični zgradbi in uporabljenih materialih. Zaradi vseh naštetih razlik in dejstva, da vsi prikazani rezultati temeljijo na samostojno izdelanih in izmerjenih celicah, sprva predstavimo princip delovanja in nato podrobneje prikažemo postopek njihove izdelave. Uvodni del zaključimo z opisom vseh uporabljenih tehnik karakterizacije, ki so vodile do rezultatov, predstavljenih v nadaljevanju disertacije.

Najbolj omejujoča in dominantna procesa v elektrokemijski celici sta najpogosteje difuzija I_3^- iona v elektrolitu in rekombinacije generiranih elektronov v TiO_2 -plastici z ioni I_3^- elektrolita. Oba procesa sta odvisna tako od koncentracije dodanega joda v elektrolitu in temperature celice kot tudi od intenzitete vpadne svetlobe. V prvem delu doktorske disertacije se posvečamo vplivu omejevalnih parametrov na zmogljivost elektrokemijske sončne celice. Predstavljene so tokovno-napetostne karakteristike elektrokemijskih sončnih celic z različno koncentracijo joda v enostavnem elektrolitu na osnovi ionske tekočine 1-propil-3-metil-imidazolijskega jodida (PMII). Meritve posamezne sončne celice smo izvedli pri različnih intenzitetah vpadne svetlobe ($10\text{--}100\text{ mW/cm}^2$) ter različnih temperaturah celice ($5\text{--}55\text{ }^\circ\text{C}$).

Študiji enostavnega elektrolita sledi pregled sončnih celic, osnovanih na kompleksnejših elektrolitih iz dveh različnih ionskih tekočin (mešanica 1-propil-3-metil-imidazolijskega jodida (PMII) z 1-etil-3-metil-imidazolijskim dicianamidom (EMI-DCA), 1-butil-3-metil-imidazolijskim tetrafluoroboratom (BMI-TFB) ali 1-etil-3-metil-imidazolijskim tetracianoboratom $EMIB(CN)_4$). Vsem binarnim mešanicam ionskih tekočin smo spreminjali koncentracijo dodanega joda. Ponovno smo celicam ovrednotili temperaturne odvisnosti pomembnejših parametrov zmogljivosti, določenih pri intenziteti svetlobe 100 mW/cm^2 . Omenjeni elektroliti so zanimivi zaradi njihove večje viskoznosti v primerjavi z enostavnim elektrolitom na osnovi ionske tekočine PMII, kar močno izboljša difuzijo. Zato je praviloma potrebna manjša koncentracija joda v elektrolitu za podoben potek temperaturne odvisnosti parametrov zmogljivosti. Študijo tekočih elektrolitov zaključimo z elektrolitom na osnovi hlapnega topila acetonitrila. Slednje sončne celice dosegajo največjo učinkovitost pretvorbe, saj imajo ioni I_3^- v acetonitrilu dovolj velik difuzijski koeficient, da celica ni omejena z difuzijo, omejujoče so predvsem rekombinacije, ki pa zaradi nizke koncentracije I_2 niso tako izrazite.

Raziskave elektrolitov nadaljujemo s proučevanjem kvazitrčnih elektrolitov. Začnemo z vplivom nanodelcev (SiO_2) v elektrolitu, ki uredijo strukturo elektrolita in s tem v elektrolit vnesejo nov mehanizem prenosa naboja, kar privede do povečanja kratkostičnega toka in učinkovitosti pretvorbe sončne celice. Predstavili smo rezultate celic z osnovnim elektrolitom na osnovi PMII in enotno koncentracijo joda, masni delež nanodelcev pa smo spreminjali. Nadaljujemo s študijo kvazitrčnih elektrolitov, strjenih s pomočjo organskega polimera. Za obe vrsti trdnih elektrolitov prikažemo temperaturno odvisnost parametrov sončne celice. Študija različnih vrst elektrolitov nam je omogočila poenotenje vpliva temperature celice na delovanje elektrokemijske sončne celice ob uporabi različnih tipov elektrolitov.

Temeljite študije elektrokemijskih sončnih celic z različnimi elektroliti, izmerjene pri različnih zunanjih pogojih (temperatura celice, intenziteta vpadne svetlobe), pregledno podajajo rekombinacijsko-difuzijski način delovanja elektrokemijske sončne celice. Za verificiranje rekombinacijsko-difuzijskega načina delovanja smo v nadaljevanju vključili še študijo medsebojnega vpliva geometrije in temperature celice na parametre elektrokemijske sončne celice. Ta študija je narejena na celicah, osnovanih izključno na enostavnem elektrolitu PMII/ I_2 , med seboj pa se celice razlikujejo v debelini aktivne plasti, v razmiku med obema elektrodama, velikosti aktivne površine ali v debelini TCO-plasti (optično prosojen in električno prevoden oksid, angl. *transparent conductive oxide*) na zadnji elektrodi.

Elektrokemijske sončne celice so delno prepustne, zato velik del svetlobe prehaja skozi celico. S preusmeritvijo prepuščene svetlobe nazaj na aktivno plast celice se učinkovitost pretvorbe lahko močno poveča. Zato v tretjem delu disertacije predstavimo novo rešitev zunanje zadnje odbojne plasti elektrokemijske sončne celice, ki predvideva uporabo različnih odbojnih plasti, nameščenih na zunanjo stran zadnje elektrode in ne znotraj celice, kot predlagajo druge skupine raziskovalcev. Ideja je že bila uspešno preizkušena na bistveno manj prosojnih tankoplastnih c-Si-sončnih celicah, po našem vedenju pa še ni bila preizkušena pri bolj prosojnih elektrokemijskih sončnih celicah. Kot zunanjo zadnjo odbojno plast smo preizkusili cenovno ugodne materiale, kot so tanka plast bakra, zrcalo, bela barva in bel papir, za primerjavo pa smo uporabili rezultate s črnim papirjem, ki skoraj povsem absorbira vpadno svetlobo. Ker je učinkovitost uporabe zunanje zadnje odbojne plasti odvisna od prepustnosti elektrokemijske sončne celice, smo študijo izvedli na treh različnih aktivnih plasteh, ki se razlikujejo v debelini in optični prepustnosti oz. v deležu prepuščene direktne in difuzne komponente svetlobe. Prednost nove rešitve je predvsem v povečanju ujetja svetlobe v celici brez neposrednega vpliva na gibanje elektronov v TiO_2 -plasti oz. na gibanje I_3^- ionov v elektrolitu, kot je bilo značilno za dosedanje rešitve. Za študijo smo uporabili elektrolit z ionsko tekočino PMII s konstantno koncentracijo joda, za lažje ovrednotenje vpliva rekombinacij in difuzije pa smo celice izmerili pri treh različnih

temperaturah celice (5, 25 in 53 °C). Bel papir in bela barva sta se izkazala kot najučinkovitejša materiala za zunanjo zadnjo odbojno plast.

V zadnjem poglavju je obravnavan vpliv velikosti maske na delovanje elektrokemijske sončne celice. Prikazani so pomembnejši parametri zmogljivosti elektrokemijske sončne celice, izmerjeni pri različnih temperaturah celice z uporabo mask različnih velikosti površin odprtin.

Tekom doktorskega študija so naša nova spoznanja o ključnih omejevalnih procesih v celici in optimizacije posameznih plasti elektrokemijske celice vodile do izrazitega izboljševanja zmogljivosti celice. Z elektrolitom, osnovanim na mešanici dveh ionskih tekočin, smo izdelali elektrokemijsko sončno celico s 7,2 % učinkovitostjo pretvorbe, medtem ko je uporaba hlapnega elektrolita privedla do 10,2-odstotne učinkovitosti pretvorbe celice. Oba dosežka sodita v sam svetovni vrh na področju elektrokemijskih sončnih celic.

Abstract

This thesis focuses on dye-sensitized solar cells, which have been a subject of intense research in the past decade and represent an alternative technology to other types of solar cells. Dye-sensitized cells differ significantly compared to conventional solar cells in materials used, in their unique structure and in their operation due to the absence of a built in electrical field. For these reasons, first the operation of a dye-sensitized solar cell is given and second, since all the results are based on self-assembled solar cells characterized in our laboratory, their preparation and characterization are explained in detail.

Diffusion of I_3^- ions in the electrolyte and recombinations of generated electrons with I_3^- ions in the electrolyte are recognized as the dominant processes that limit the performance of the dye-sensitized solar cells. They are strongly dependent upon the iodine concentration in the electrolyte, cell temperature and light intensity. Therefore, this thesis continues the study of how these parameters influence the performance of the cells. For this study an electrolyte based on a 1-propyl-3-methyl-imidazolium iodide (PMII) ionic liquid with different concentrations of iodine was used. The current-voltage characteristics for all cells were measured at both different light intensities (10–100 mW/cm²) and cell temperatures (5–55 °C).

The study of a PMII electrolyte is followed by a review of more complex binary mixtures of ionic liquids (1-propyl-3-methyl-imidazolium iodide (PMII) with 1-ethyl-3-methyl-imidazolium dicyanamide (EMI-DCA), 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate (BMI-TFB) or 1-ethyl-3-methyl-imidazolium tetracyanoborate EMIB(CN)₄) having different iodine concentration. The temperature dependence of important solar cell parameters has been evaluated under 100 mW/cm² light intensity. The binary mixture electrolyte had a higher viscosity when compared to a PMII based electrolyte, therefore a lower I_2 concentration could be added to the electrolyte to attain a similar temperature dependence of the performance parameters. Finally, the last liquid electrolyte studied is based on volatile acetonitrile. The I_3^- ions in acetonitrile have the highest diffusion coefficient among all the electrolytes studied. Therefore, in this case the cells performance is mainly influenced by recombinations and not by the diffusion of I_3^- ions in the electrolyte, which consequently leads to higher efficiencies compared to ionic liquid based dye-sensitized solar cells.

Solidified electrolytes are also studied, starting with the effect of adding SiO₂ nanoparticles to the electrolyte. The presence of SiO₂ nanoparticles gave order to the

structure of the electrolyte and consequently introduces a new charge transport mechanism and enhances the overall charge transport in the bulk electrolyte, which result in an increase in the short circuit current and a conversion efficiency of up to 20 % relatively. Herein we present the results obtained for cells containing a PMII electrolyte having a fixed I_2 concentration, while the weight percent of the nanoparticles is varied. This is followed up by a study an electrolyte solidified with an organic polymer. Cells were assembled using both types of solidified electrolytes and the temperature dependence of the cells performance was measured.

The study of dye-sensitized solar cells assembled with different types of electrolytes using different ionic liquids or solvents with a different I_2 concentration being measured at different cell temperatures and light intensities contributed to a better understanding of the operational principles of a dye-sensitized solar cell based on a recombination-diffusion model. To verify this model, additional temperature dependence of performance parameters of solar cells having different geometry is carried out. The dye-sensitized solar cells were assembled with a PMII/ I_2 electrolyte, while the thickness of the active layer, distance between electrodes, active areas of the dye-sensitized solar cells and the thickness of the TCO layer (Transparent Conductive Oxide) on the counter electrode is varied.

Dye-sensitized solar cells are semi-transparent, therefore a significant portion of light is not absorbed in the active layer. The absorption of the light and consequently the efficiency of the solar cell can be enhanced by redirecting the transmitted light back to the photoactive layer. Therefore in the third section of this thesis a novel concept based on the use of an external back reflector placed on the outer side of the counter electrode is presented in contrast to the concepts proposed by other research groups that suggest an additional and/or modified layer inside the cell. This concept has been successfully used in less transparent thin film c-Si solar cells, while to our knowledge it has not been applied to the dye-sensitized solar cells. The advantage is that improved light trapping in the cell does not effect the diffusion of electrons within the photoactive layer and the diffusion of I_3^- ions in the bulk electrolyte. Herein, simple and low cost materials such as copper, a mirror, white pigment and white paper have been tested as external back reflectors, while black paper is used as a reference. Since the transmittance of the cells strongly influences the efficiency of an external back reflector, cells differing in thickness, total transmittance and in the ratio between the direct and diffusive component of transmittance of the active layer have been assembled. For all cells a PMII based electrolyte having a constant I_2 concentration was used, while different operational regimes of the dye-sensitized solar cells (recombination or diffusion limited) have been obtained by varying cell temperature. White paper and a white pigment have been recognized as the most efficient external back reflector for dye-sensitized solar cells.

In the final chapter of this thesis, we present the influence of the aperture area of the mask on the evaluation on cell performance. The temperature dependence of the performance parameters of dye-sensitized solar cells measured using masks with different sized apertures is presented.

The knowledge gained during this study has deepened our understanding of the operation of a dye-sensitized solar cell, which together with the optimization of the individual layers in the cell has led to a significant improvement in performance. A 7.2 % conversion efficiency has been achieved for the dye-sensitized solar cell based on a binary ionic liquid electrolyte, while efficiency was 10.2 % for a volatile acetonitrile based electrolyte. Both results are superior, making us competitive with other prime research laboratories worldwide in the field of dye-sensitized solar cells.

Kazalo

Povzetek	i
Abstract	iv
Kazalo	vii
Seznam uporabljenih simbolov in konstant	ix
Seznam uporabljenih kratic	xii
1 Uvod	1
2 Eksperimentalno-teoretični del	9
2.1 Elektrokemijska sončna celica	9
2.1.1 Izdelava elektrokemijske sončne celice (DSSC)	10
2.1.2 Karakterizacija elektrokemijskih sončnih celic	13
2.1.2.1 Merjenje optičnih lastnosti: odbojnosti, prepustnosti in absorpcije	13
2.1.2.2 Določanje plastne upornosti TCO-plasti	16
2.1.2.3 Tokovno-napetostne karakteristike	16
2.1.2.4 Spektralni odziv elektrokemijske sončne celice	24
2.2 Elektrokemijska simetrična celica	26
2.2.1 Izdelava elektrokemijske simetrične celice	26
2.2.2 Ciklična voltometrija	27
3 Temperaturna odvisnost karakterističnih parametrov zmogljivosti celic z različnimi elektroliti	29
3.1 Elektrolit na osnovi ionske tekočine PMII	31
3.1.1 Gostota omejevalnega toka elektrokemijskih simetričnih celic (J_{LIM}) s PMII-elektrolitom	31
3.1.2 Gostota kratkostičnega toka DSSC s PMII-elektrolitom	32
3.1.3 Napetost odprtih sponk DSSC s PMII-elektrolitom.....	40
3.1.4 Učinkovitost pretvorbe DSSC s PMII-elektrolitom	47
3.2 Elektrolit na osnovi binarnih mešanic ionskih tekočin	50
3.3 Elektrolit na osnovi topila acetonitrila	56

3.4 Kvazitrdni elektrolit, strjen z anorganskimi SiO ₂ -nanodelci in organskimi polimeri	58
3.5 Zaključek	65
4 Geometrija elektrokemijske sončne celice	67
4.1 Vpliv debeline aktivne plasti	68
4.2 Vpliv razmika med elektrodama	72
4.3 Vpliv velikosti aktivne površine celice	75
4.4 Vpliv debeline TCO-plasti zadnje elektrode	79
4.5 Zaključek	83
5 Uporaba zunanje zadnje odbojne plasti	85
5.1 Optične lastnosti elektrokemijske sončne celice in uporabljenih zunanjih zadnjih odbojnih plasti	90
5.2 Vpliv zunanjih zadnjih odbojnih plasti na tokovno-napetostni odziv elektrokemijske sončne celice	95
5.3 Zaključek	102
6 Vpliv velikosti površine odprtine maske na zmogljivost DSSC	105
6.1 Vpliv velikosti površine odprtine maske na <i>I-U</i> odziv	106
6.2 Vira napak pri merjenju DSSC z masko majhne površine odprtine	117
6.3 Zaključek	120
7 Sklep	121
8 Izvirni prispevki k znanosti	125
Literatura	127
Izjava	135

Seznam uporabljenih simbolov in konstant

a	(μm)	debelina aktivne plasti
a	(mV/dekado)	padci napetosti odprtih sponk ob povečanju koncentracije joda v elektrolitu za faktor 10
b	(nm)	debelina TCO-plasti zadnje elektrode
A		absorpcija
A_0	(cm^2)	celotna površina celice
A_A	(cm^2)	aktivna površina celice
A_M	(mm^2)	površina odprtine maske
c	($2,99 \cdot 10^8$ m/s)	svetlobna hitrost
$c_{\text{I}_3^-}$	(M)	koncentracija I_3^- ionov v elektrolitu
$c[\text{I}_2]$	(M)	koncentracija I_2 v elektrolitu
d	(μm)	razmik med elektrodama elektrokemijske sončne celice
d	(p.e.)	globina prodiranja svetlobe od roba okrogle maske
D	(m^2/s)	difuzijski koeficient
D_0	(m^2/s)	temperaturno neodvisen parameter difuzijskega koeficienta
$D_{\text{I}_3^-}$	(m^2/s)	difuzijski koeficient I_3^- ionov v elektrolitu
dU_{oc}/dT	(mV/ $^\circ\text{C}$)	temperaturni koeficient napetosti odprtih sponk
E	(eV)	energija fotona
FF	(%)	polnilni faktor (angl. <i>fill factor</i>)
h	($6,625 \cdot 10^{-34}$ Js)	Planckova konstanta
G	(mW/ cm^2)	intenziteta vpadne svetlobe
G_{TOTAL}	(W/ $\text{m}^2/\mu\text{m}$)	spekter gostote moči vpadne svetlobe AM1.5
G_{SIM}	(W/ $\text{m}^2/\mu\text{m}$)	spekter gostote moči vpadne svetlobe neustreznega sončnega simulatorja
G_{SH}	(S)	ekvivalentna paralelna prevodnost celice
G_{SH}	(S)	paralelna prevodnost celice
I	(mA)	tok
I_{LIM}	(mA)	omejevalni tok elektrokemijske simetrične celice
$I_{NIČELNI}$	(mA)	ničelni kratkostični tok

I_{SC}	(mA)	kratkostični tok
$I_{SC,REF}$	(mA)	kalibrirani kratkostični tok referenčne sončne celice
$I_{SC,SIM}$	(mA)	prilagojeni kratkostični tok referenčne sončne celice
J	(mA/cm ²)	gostota toka
J_{LIM}	(mA/cm ²)	gostota omejevalnega toka simetrične celice
J_{MP}	(mA/cm ²)	gostota toka v točki največje moči
J_S	(μA/cm ²)	gostota toka nasičenja
J_{SC}	(mA/cm ²)	gostota kratkostičnega toka
J_L	(mA/cm ²)	gostota svetlobno generiranega toka
k		imaginarna komponenta lomnega količnika
k	(8,617 10 ⁻⁵ eV/K)	Boltzmannova konstanta
l	(μm)	razmik med elektrodama elektrokemijske simetrične celice
M		faktor neujemanja (angl. <i>mismatch parameter</i>)
n		diodni faktor kvalitete
n		realna komponenta lomnega količnika
n		število elektronov, ki nastopajo v reakciji
N_A	(6,022 10 ²³ mol ⁻¹)	Avogadrovo število
P_{MP}	(mW)	največja generirana moč
$P_{vp.svetloba}$	(mW)	moč vpadne svetlobe
q	(1.602 10 ⁻¹⁹ As)	osnovni naboj
Q_D	(eV)	aktivacijska energija
QE		kvantni izkoristek (angl. <i>quantum efficiency</i>)
r	(p.e.)	polmer okrogle odprtine maske
R	(8,314 J/K mol)	plinska konstanta
R	(%)	totalna odbojnost
R_S	(Ω)	ekvivalentna serijska upornost
R_S	(Ω)	serijska upornost celice
R_{DIF}	(%)	difuzna komponenta odbojnosti
R_{DIR}	(%)	direktna komponenta odbojnost
R_{SH}	(Ω/□)	plastna upornost
R_{TOT}	(%)	totalna odbojnost
S^0		osnovno stanje molekule barvila
S^*		vzbujeno stanje molekule barvila
S^+		pozitivno nabita molekula barvila
SR	(A/W)	spektralni odziv (angl. <i>spectral response</i>)
SR _M	(A/W)	spektralni odziv merjene sončne celice

SR_R	(A/W)	spektralni odziv referenčne sončne celice
t		debelina plasti pri merjenju plastne upornosti
T	(K)	absolutna temperatura
T	(%)	prepustnost
T_C	(°C)	temperatura celice
T_{DIF}	(%)	difuzna komponenta prepustnosti
T_{DIR}	(%)	direktna komponenta prepustnosti
T_{TOT}	(%)	totalna prepustnost
U	(V)	napetost
U_K	(V)	kolenska napetost
U_{MP}	(V)	napetost v točki maksimalne moči
U_{OC}	(V)	napetost odprtih sponk
U_T	(mV)	termična napetost
α	(cm ⁻¹)	absorpcijski koeficient
η	(%)	učinkovitost pretvorbe sončne celice
λ	(W/mK)	toplotna prevodnost
λ	(nm)	valovna dolžina
ν	(Hz)	frekvenca
π	(3.1416)	konstanta
ρ	(Ωm)	specifična prevodnost

Seznam uporabljenih kratic

a-Si	amorfní silicij
ADF	funkcija kotne porazdelitve razpršene svetlobe (angl. <i>angular distribution function</i>)
AM1.5	(angl. Air Mass 1.5)
BMI-TFB	1-butíl-3-metil-imidazolijev tetrafloroborat
C.A.	modificirana pasta (plast) z uporabo citronske kisline
c-Si	monokristalni silicij
CIGS	sončna celica iz CuIn(Ga)Se ₂
CSP	sončne elektrarne s koncentrirano sončno močjo (angl. <i>concentrated solar power</i>)
DSSC	elektrokemijska sončna celica (angl. <i>dye-sensitized solar cell</i>)
EKNSC	elektrokemijska nesimetrična celica
EMI-DCA	1-etil-3-metil-imidazolijev dicianamid
EMIB(CN) ₄	1-etil-3-metil-imidazolijev tetracianoborat
FTO	s fluorom dopiran SnO ₂ (angl. <i>flourine doped tin oxide</i>)
HBZ	Helmholtz-Zentrum Berlin
HOMO	najvišja zasedena molekulska orbitala (angl. <i>highest occupied molecular orbital</i>)
IPCE	učinkovitost pretvorbe vpadne svetlobe v električni tok (angl. <i>incident photon to current efficiency</i>)
ISO	modificirana TiO ₂ -pasta (plast) z uporabo izopropoksida
ITO	z indijem dopiran kositrov oksid (angl. <i>indium doped tin oxide</i>)
LPVO	Laboratorij za fotovoltaiiko in optoelektroniko
LUMO	najnižja nezasedena molekulska orbitala (angl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MM	celica z majhno aktivno površino
MV	celica z majhno aktivno površino, ki je z vseh strani obdana z elektrolitom
N717	komercialna oznaka barvila Ru(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilate) ₂ (NCS) ₂
N-MBI	N-metil benzimidazol
NTC	upor z negativnim temperaturnim koeficientom (angl. <i>negative temperature coefficient</i>)
PMII	1-propil-3-metil-imidazolijev jodid

SEM	vrstični elektronski mikroskop (angl. <i>scanning electron microscope</i>)
STC	standardni testni pogoji (angl. <i>standard test conditions</i>)
TCO	optično prosojen in električno prevoden oksid (angl. <i>transparent conductive oxide</i>)
UV	ultravijolični del spektra svetlobe
UV-Vis	ultravijolični in vidni del spektra svetlobe
VV	celica z veliko aktivno površino
x-Si	polikristalni silicij
μc-Si	mikrokristalni silicij

1. poglavje

Uvod

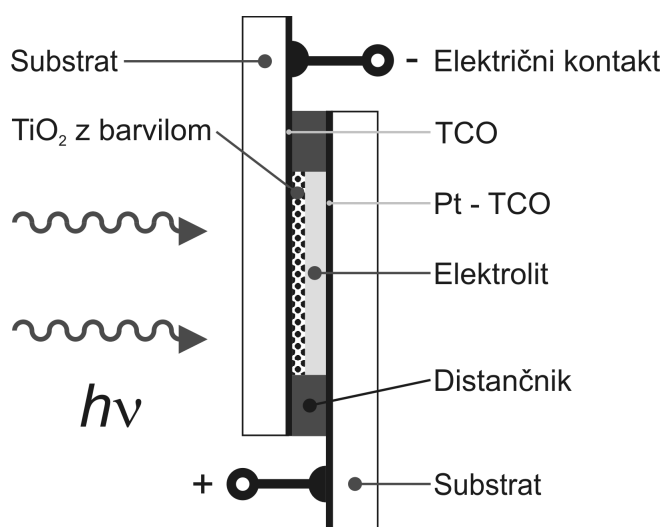
V današnjem svetu potreba po električni energiji iz dneva v dan narašča. Pri pridobivanju energije se največ izrabljajo fosilna goriva (nafta, zemeljski plin, premog, ...) v termoelektrarnah in jedrska goriva v nuklearnih elektrarnah, vendar vsi ti viri onesnažujejo okolje, hkrati pa so njihove zaloge omejene. Da bi omejili onesnaževanje Zemlje in se izognili problemu omejenosti zalog konvencionalnih goriv, se je pojavila težnja po uporabi obnovljivih alternativnih virov energije. Znanih je več vrst alternativnih virov oz. načinov pridobivanja električne energije: hidroelektrarne, vetrne elektrarne, elektrarne, ki izrabljajo morsko valovanje oz. plimovanje, elektrarne na geotermalne vire, elektrarne na biomaso in nenazadnje sončne elektrarne. Slednje imajo številne prednosti pred ostalimi, saj je sonce neusahljiv in ekološko neoporečen vir energije, zato se vedno pogosteje upravičeno navajajo kot energijski vir prihodnosti. Sončne elektrarne s koncentrirano sončno močjo (CSP, angl. *concentrated solar power*) sledijo klasičnemu konceptu pretvarjanja sončne energije v električno energijo preko toplote, fotovoltaične (angl. *photovoltaics*) sončne elektrarne pa pretvarjajo sončno energijo neposredno v enosmerno električno energijo. Temeljni gradniki fotovoltaičnih sončnih elektrarn so sončne celice, kjer poteka neposredna energijska pretvorba.

V splošnem sončne celice delimo na konvencionalne in tankoplastne celice. Med konvencionalne sončne celice uvrščamo monokristalne silicijeve (c-Si), polikristalne silicijeve (x-Si) in monokristalne galijev arzenidne (GaAs) sončne celice, med tankoplastne sončne celice pa sodijo amorfne in mikrokristalne silicijeve sončne celice (a-Si, μ c-Si), polikristalne celice iz CdTe in CuIn(Ga)Se₂ (CIGS). Prednost konvencionalnih sončnih celic je njihova visoka učinkovitost pretvorbe sončne energije v električno energijo, zato so tovrstne celice najpogosteje uporabljene, največja slabost pa se skriva v veliki porabi materiala pri njihovi izdelavi. Ker v zadnjem času trg surovin beleži pomanjkanje silicija, je vedno več raziskav usmerjenih v tankoplastne tehnologije. Te celice imajo praviloma manjšo učinkovitost pretvorbe kot konvencionalne sončne celice, vendar vsebujejo mnogo bolj učinkovit absorber sončne

svetlobe in dovoljujejo uporabo tanjših aktivnih plasti, kar zmanjša porabo materiala in energije za njihovo izdelavo. V zadnjem desetletju poteka mnogo raziskav tudi na novih tehnologijah tankoplastnih sončnih celic, kot so organske sončne celice in elektrokemijske sončne celice (DSSC, angl. *dye-sensitized solar cells*).

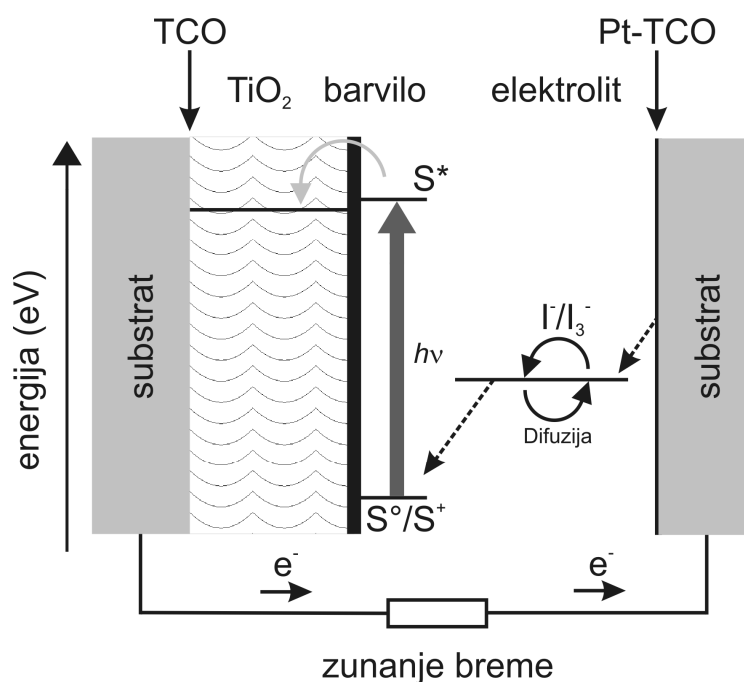
Elektrokemijske sončne celice sta leta 1991 v reviji Nature prvič opisala O'Regan in Grätzel [1]. Sledil je hiter razvoj novega področja in številne raziskave so bile usmerjene v izboljševanje učinkovitosti pretvorbe, njihove stabilnosti ter v proučevanje temeljnih zakonitosti in lastnosti njihovega delovanja. V zadnjem desetletju so raziskave vedno znova vodile do novih rekordnih učinkovitosti pretvorbe, izboljševala se je njihova stabilnost, zato te celice predstavljajo obetajočo alternativo ostalim sončnim celicam [2] in to predvsem zaradi enostavne in cenene tehnologije izdelave, ki ne zahteva uporabe vakuumu in temelji na postopku tiskanja.

Slika 1.1 prikazuje tipično zgradbo elektrokemijske sončne celice v prerezu. Celica je sestavljena iz dveh optično prepustnih in električno prevodnih elektrod. Na substrat, to je steklo ali polimerna folija, je nanosena tanka plast električno prevodnega in optično prosojnega oksida (TCO, angl. *transparent conductive oxide*) s tipično debelino okoli $0,5 \mu\text{m}$. Sprednja elektroda je fotoaktivna, na TCO-plast je nanosena porozna nanokristalinična TiO_2 -plast, debeline $7\text{--}14 \mu\text{m}$ [3, 4], ki jo sestavljajo med seboj dobro povezani TiO_2 -nanodelci. Absorpcija vpadne svetlobe poteka na monomolekularni plasti organskega barvila, osnovanega na rutenijeve kompleksu, ki je kemijsko vezan na površino TiO_2 . Drugo (zadnjo) elektrodo predstavlja TCO-plast, prevlečen s tanko plastjo platine ($\sim 5 \text{ nm}$), ki služi kot katalizator redoks reakcije trijodidnega iona (I_3^-) v jodidni ion (I^-). Prostor med obema elektrodama zapolnjuje elektrolit z redoks parom I_3^-/I^- , distančnik služi kot tesnilo za zatesnitev celice pred zunanjimi vplivi ter hkrati poskrbi za dobro mehansko povezanost obeh elektrod.



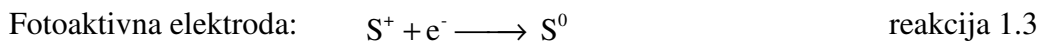
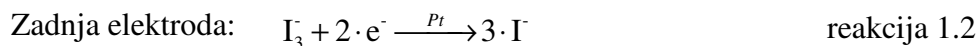
Slika 1.1 Prerez tipične elektrokemijske sončne celice.

Poleg specifične zgradbe elektrokemijske sončne celice se tudi njen princip delovanja močno razlikuje od ostalih tipov sončnih celic, predvsem zaradi odsotnosti vgrajenega električnega polja. Ob absorpciji fotonov molekula barvila, ki je vezana na TiO₂-plast, preide iz osnovnega (S⁰) v vzbujeno stanje (S*), tj. prehod eksitona (par vrzel/elektron) iz najvišje zasedene molekulske orbitale (HOMO, angl. *highest occupied molecular orbital*) v najnižjo nezasedeno molekulske orbitale (LUMO, angl. *lowest unoccupied molecular orbital*). Sledi učinkovit prenos prostega elektrona iz LUMO energijskega nivoja v prevodni pas TiO₂, molekula barvila pa preide v stanje S⁺. Proces je zelo hiter in poteče v nekaj fs [5–10]. Prosti elektron nato s procesom difuzije elektrona preko TiO₂-mreže doseže TCO-plast v časovnem intervalu reda ms–s (odvisno od intenzitete vpadne svetlobe) [11, 12], medtem ko je poljska komponenta toka elektronov zanemarljiva zaradi odsotnosti vgrajenega električnega polja v TiO₂-plast. Energijsko obogaten elektron na zunanem bremenu opravi koristno delo in zatem doseže zadnjo elektrodo. Pozitivno nabita molekula barvila se s prejemom elektrona iz reakcije 1.1 povrne iz vzbujenega stanja (S⁺) v osnovno stanje v času nekaj ns [13]. Oksidacija I



Slika 1.2 Energijski diagram elektrokemijske sončne celice.

iona vodi do nastanka I₃⁻ iona, ki se s procesom difuzije giblje proti zadnji elektrodi, kjer s pomočjo platine v vlogi katalizatorja in sočasnem dotoku elektronov iz zunanega tokokroga poteče nasprotna redoks reakcija (reakcija 1.2), tj. redukcija I₃⁻ iona v I⁻ ion. Jodidni ion se nato s procesom difuzije giblje proti sprednji elektrodi in s tem sklene



električni tokokrog elektrokemijske sončne celice. Kot vse sončne celice imajo tudi elektrokemijske sončne celice optične in električne izgube. Električne izgube opišemo kot rekombinacije svetlobno generiranih elektronov, ki večinoma potekajo med prostimi elektroni na površini TiO₂- ali TCO-plasti in I₃⁻ ioni v elektrolitu (reakcija 1.2) ali s pozitivno nabito vzbujeno molekulo barvila (reakcija 1.3) [14]. Najštevilčnejše so ravno prve rekombinacije [14] in potekajo na časovni skali med ns in ms [15]. Izmed številnih procesov, ki potekajo v elektrokemijski sončni celici, sta difuzija I₃⁻ ionov v elektrolitu in rekombinacije prostih elektronov z I₃⁻ ioni dva najbolj omejujoča in temperaturno odvisna procesa elektrokemijskih sončnih celic in zato močno vplivata na njeno učinkovitost.

Da elektrokemijska sončna celica sploh deluje, mora vsaka posamezna komponenta v številnih pogledih ustrezati številnim zahtevam. **TCO-plast** služi zbiranju in prenosu generiranih elektronov iz TiO₂-plasti na zunanje breme, zato mora biti prevodnost plasti čim večja. Plast mora biti s tega vidika čim debelejša, vendar pa debelejša TCO-plasti izkazujejo manjšo optično prepustnost za vpadno svetlobo, kar privede do omejevanja generacij nosilcev naboja v celici. Zaradi nasprotujočih si zahtev je zgolj določena debelina TCO-plasti optimalna za učinkovitost pretvorbe elektrokemijske sončne celice. Problem serijske upornosti TCO-plasti deloma reši uporaba kontaktnih prstov iz srebra, izdelanih s sitotiskom, tik ob aktivni površini celice. V izogib reakcije med srebrom in elektrolitom pa mora biti srebro zaščiteno s folijo. Poleg omenjenih lastnosti mora biti TCO-plast obstojna tudi na visoke temperature in pri tem ne sme oksidirati, saj je nanosena TiO₂-plast v primeru steklenega substrata med pripravo ponavadi podvržena termični obdelavi, TCO-plast izdelane celice pa tudi ne sme reagirati z elektrolitom. Številnim zahtevam zadosti le nekaj vrst TCO-plasti, najpogosteje se uporablja SnO₂:F, kot alternativo pa se lahko uporablja tudi z indijem dopiran kositrov oksid (ITO, angl. *indium doped tin oxide*). TCO-plast je najpogosteje nanosena na steklen substrat, znižanje temperature termične obdelave TiO₂-plasti pa omogoči uporabo upogljivih plastičnih substratov. Na zadnjo TCO-plast je nanosena še tanka plast platine, ki služi kot katalizator pri redukciji I₃⁻ iona v I⁻ ion. Platina je najpogosteje vakuumsko napršena na TCO-plast [16], možen pa je tudi nanos tanke plasti iz alkoholne raztopine H₂PtCl₆, ki po termični obdelavi vodi do nastanka tanke plasti platine [17, 18], oz. nanos s sitotiskom. Kljub majhnemu deležu porabe platine pri izdelavi celice je njen delež v končni ceni izdelave celice še vedno znaten, zato so raziskave usmerjene tudi v zamenjavo platine s cenejšim grafitom.

Ena izmed najpomembnejših komponent elektrokemijske sončne celice je **TiO₂-plast**, ki mora zadostiti številnim zahtevam:

- enostavna tehnologija nanosa TiO₂-plasti (sitotisk),
- dober oprijem (adhezija) s TCO-plastjo,
- čim večja notranja površina, ki omogoči številčno vezavo molekul barvila (nanoporoznost),
- primerna velikost por v TiO₂-plasti (velikost nanopor plasti ne sme biti premajhna, saj relativno velike molekule barvila ne morejo penetrirati vanje, medtem ko manjše molekule I₃⁻ ionov lahko, zato je na le delno oplaščeni TiO₂-površini stopnja rekombinacij večja),
- dobra medsebojna povezanost nanodelcev v plasti za dober prenos elektronov preko strukture,
- usklajenost energijskih nivojev TiO₂-plasti in barvila (da celica sploh deluje, mora prevodni pas TiO₂-plasti ležati pod LUMO nivojem barvila).

Zaradi porozne strukture plasti je notranja površina v TiO₂-plasti lahko za 1.000-krat večja kot je aktivna površina celice [19, 20], vrednost pa je močno odvisna od velikosti osnovnih TiO₂-nanodelcev pri pripravi paste in načina njihove povezave. Notranja površina aktivne plasti je oplaščena s **plastjo barvila**. Na voljo je veliko število najrazličnejših (organskih) barvil, med najbolj obstojne pa spadajo kovinski kompleksi. Najpogosteje se uporabljajo rutenijevi kompleksi z različnimi ligandi, ki vplivajo na spektralno občutljivost barvila in celice. Učinkovit prenos elektronov iz LUMO nivoja v prevodni pas TiO₂-plasti zagotovi kemijska vezava barvila, medtem ko je za številčno generiracijo elektronov pomembna absorpcija barvila v čim širšem valovnem območju. Barvilo se mora kemijsko vezati na TiO₂-nanodelce [21, 22] in absorbirati svetlobo v čim širšem valovnem območju znotraj sončnega spektra. Ključna za delovanje celice pa je lega LUMO nivoja barvila nad prevodnim pasom TiO₂-plasti in lega HOMO nivoja barvila pod redoks nivojem elektrolita (slika 1.2), za dolgoročno delovanje pa mora biti barvilo poleg vsega še časovno in UV stabilno.

Elektrolit je naslednja ključna komponenta elektrokemijske sončne celice. Pri visokoučinkovitih elektrokemijskih sončnih celicah je osnovan na acetonitrilu. Velik difuzijski koeficient I₃⁻ ionov v acetonitrilu omogoča visoke učinkovitosti pretvorbe, trenutno do 11,3 % pri standardnih testnih pogojih (STC, angl. *standard test conditions*) na majhni DSSC z aktivno površino < 0,2 cm² [23]. Zaradi velike hlapljivosti acetonitrila je zatesnitev teh celic zahtevnejša, sicer je njihova življenjska doba kratka. V želji po časovno stabilnejših celicah je bilo mnogo raziskav usmerjenih v iskanje rešitev za zamenjavo acetonitrila z nehlapnimi ionskimi tekočinami, ki se sočasno odlikujejo tudi po veliki napetostni stabilnosti v širokem elektrokemijskem oknu. Poleg omenjenih lastnosti morajo biti ionske tekočine tudi termično stabilne, stabilne na UV-svetlobo, biti morajo tudi okolju prijazne in čim cenejše. Tipični predstavniki

ionskih tekočin, identificirani kot uporabni za aplikacije v DSSC, so 1,3-alkilimidazolijeve soli z različnimi anioni (jodid, dicianamid, tetrafloroborat, tiocianat, triflorometansulfonat, ...) [24–28]. Elektrolit mora vsebovati tri komponente: topilo, vir jodida in jod. Ionske tekočine na osnovi 1,3-alkilimidazolijevega jodida združujejo lastnosti topila in vira Γ iona, vendar je njihova viskoznost majhna, kar se odraža na majhnem difuzijskem koeficientu I_3^- ionov elektrolita. Zato je v tem primeru v elektrolitu potrebna višja koncentracija joda v primerjavi z elektrolitom na osnovi acetonitrila. To se odrazi v izrazitejših rekombinacijah v sončni celici, ki znižujejo tok in učinkovitost pretvorbe sončne celice, saj se z večanjem števila I_3^- ionov povečuje verjetnost rekombinacij prostih elektronov v prevodnem pasu TiO_2 -plasti s številčnejšimi I_3^- ioni v elektrolitu. V želji, da bi zmanjšali koncentracijo joda v elektrolitu in s tem ohranili čim nižjo stopnjo rekombinacij, so se uveljavile mešanice dveh ionskih tekočin, od katerih ena z visoko viskoznostjo služi kot topilo, medtem ko druga služi kot vir Γ iona. Do sedaj najvišja objavljena učinkovitost pretvorbe take elektrokemijske sončne celice je presegla 7 % pod STC za majhno celico ($0,158 \text{ cm}^2$) z uporabo mešanice dveh ionskih tekočin 1-etil-3-metilimidazolijevega tetracianoborata in 1-propil-3-metilimidazolijevega jodida v volumskem razmerju 7 : 13 [27, 29]. Še večja učinkovitost pretvorbe, 8,2 %, je bila izmerjena na majhni celici z aktivno površino $0,158 \text{ cm}^2$ ob uporabi mešanice treh ionskih tekočin 1,3-dimetilimidazolijevega jodida, 1-etil-3-metilimidazolijevega jodida in 1-etil-3-metilimidazolijevega tetracianoborata [30]. Kljub uporabi nehlapljivih elektrolitov z ionskimi tekočinami problem učinkovite zatesnitve celic še ni povsem rešen za večletno delovanje na prostem. Nadaljnji razvoj gre zato tudi v smeri strjevanja elektrolita z organskimi [31, 32] in/ali organsko-anorganskimi mrežami [33–36], ali z dodajanjem anorganskih nanodelcev v elektrolit [37, 38]. V zadnjem primeru prihaja do organiziranja strukture elektrolita, z nanodelcem v centru, kateremu sledijo imidazolijevi kationi, adsorbirani na površini anorganskega nanodelca, na zunanem robu pa sledi kontinuirana izmenjujoča veriga Γ in I_3^- ionov. Transport naboja preko tako organizirane strukture ne temelji več le na difuziji, temveč tudi na reakciji izmenjave elektronov znotraj organizirane strukture elektrolita. Tu prihaja do preskakovanja elektronov preko Γ/I_3^- verige, kar privede do pospešitve prenosa naboja v elektrolitu [39] in s tem celo do 20-odstotnega relativnega povečanja učinkovitosti pretvorbe tovrstnih elektrokemijskih sončnih celic, glede na enake celice brez anorganskih nanodelcev v elektrolitu [37, 38].

V pričujoči doktorski disertaciji bomo v 2. poglavju predstavili izdelavo in metode električne, kemijske in optične karakterizacije elektrokemijske simetrične celice in elektrokemijske sončne celice. V 3. poglavju se bomo posvetili vplivu temperature celice, intenzitete vpadne svetlobe in koncentracije joda na tokovno-napetostni odziv elektrokemijskih sončnih celic. Študija bo razširjena za različne tipe elektrolitov, sprva za preprost elektrolit na osnovi preproste ionske tekočine, sledijo elektroliti na osnovi mešanice dveh ionskih tekočin in na osnovi acetonitrila, v zadnjem delu pa tudi

kvazitrdni elektroliti, strjeni z anorganskimi nanodelci ali z organskimi polimeri. Obširno študijo bomo zaključili s posplošenim rekombinacijsko-difuzijskim modelom, ki ga bomo v 4. poglavju verificirali z vplivom geometrijskih lastnosti in temperature celice na tokovno-napetostni odziv. V ta namen bomo spreminjali debelino aktivne plasti, razmik med elektrodama, velikost aktivne površine celice in debelino TCO-plasti na zadnji elektrodi. V 5. poglavju bomo predstavili nov pristop izboljšanja absorpcije svetlobe celice z uporabo različnih zadnjih odbojnih plasti, nameščenih na zunanji strani celice. Na pravilnost karakterizacije elektrokemijskih sončnih celic vpliva tudi velikost odprtine maske, nameščene na celico, zato se bomo temu vprašanju posvetili v 6. poglavju, v zadnjem, 7. poglavju, pa bomo povzeli najpomembnejše zaključke doktorske disertacije.

2. poglavje

Eksperimentalno-teoretični del

Raznovrstne meritve elektrokemijskih sončnih celic so temeljne za vse rezultate, objavljene v pričujoči doktorski disertaciji, zato se v prvem delu tega poglavja (podpoglavje 2.1) osredotočamo na postopek izdelave elektrokemijske sončne celice in na njeno karakterizacijo. Ker so elektrokemijske sončne celice po svoji sestavi pogosto preveč kompleksne za opazovanje posamezne komponente celice ali posameznega procesa, bomo v drugem delu poglavja opisali zgradbo in postopek izdelave elektrokemijskih simetričnih celic, ki so večinoma namenjene karakterizaciji elektrolita.

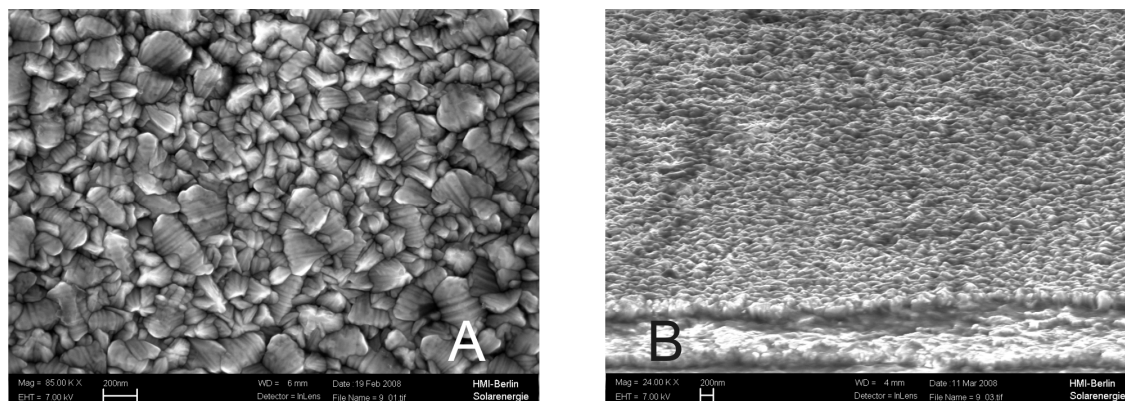
V podpoglavju 2.1 se sprva osredotočamo na opis posameznih uporabljenih komponent in na postopek izdelave elektrokemijske sončne celice (razdelek 2.1.1), medtem ko v razdelku 2.1.2 predstavimo optične in električne metode karakterizacije, ki smo jih v doktorski disertaciji uporabili za karakterizacijo elektrokemijskih sončnih celic. Nadaljujemo z elektrokemijskimi simetričnimi celicami, pri katerih najprej opišemo postopek njihove izdelave (razdelek 2.2.1), nato pa se posvetimo njeni karakterizaciji s pomočjo ciklovoltametrije (razdelek 2.2.2).

2.1 Elektrokemijska sončna celica

Elektrokemijske sončne celice se v svoji zgradbi razlikujejo od ostalih tipov sončnih celic, saj ne vsebujejo le trdnih anorganskih materialov, temveč združujejo tako trdne anorganske (TiO_2) kot tudi tekoče (elektrolit) ali trdne organske materiale (barvilo). Zato se sprva posvetimo izdelavi elektrokemijskih sončnih celic (razdelek 2.1.1) in nadaljujemo z njihovo optično (prepustnost, odbojnost in absorpcija) in električno karakterizacijo (tokovno-napetostna karakteristika v temi in pri osvetlitvi ter spektralni odziv) v razdelku 2.1.2.

2.1.1 Izdelava elektrokemijske sončne celice (DSSC)

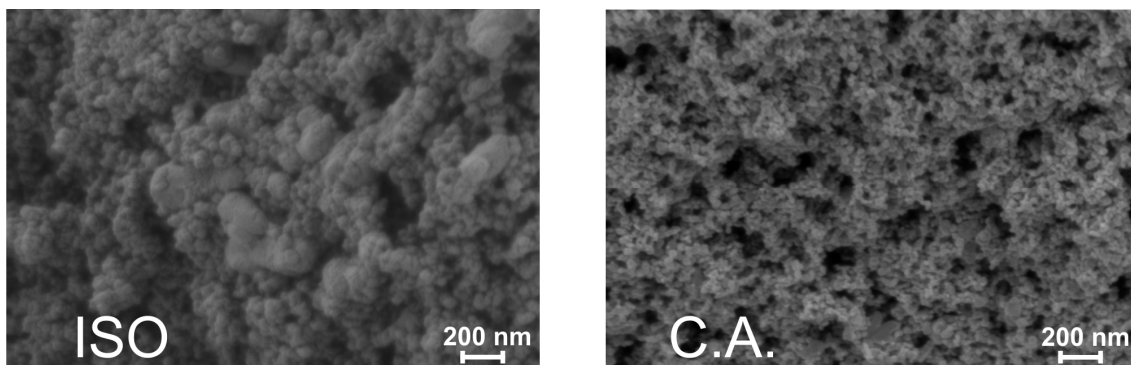
Elektrokemijske sončne celice izdelamo iz dveh elektrod, ki hkrati služita kot kontakta. Kot substrat aktivne elektrode smo uporabili na steklo naneseno tanko TCO-plast (angl. *transparent conductive oxide*) s fluorom dopiranega SnO₂ (FTO, angl. *fluorine doped tin oxide*), debeline 600 nm, s plastno upornostjo $10 \Omega/\square$ in s specifično upornostjo $\rho = 6 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$. Povprečna totalna prepustnost svetlobe v območju 400–800 nm je 76-odstotna, medtem ko je delež razpršene svetlobe v odbojnosti (angl. *haze*) pri valovni dolžini 500 nm 5,3-odstoten in delež razpršene svetlobe v prepustnosti pri 500 nm 1,3-odstoten. FTO-plast, nanesena na steklo, je prikazana na sliki 2.1, s pogledom od zgoraj (slika 2.1 A) in s pogledom s strani (slika 2.1 B). Posnetka sta bila narejena z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM, angl. *scanning electron microscopy*) na inštitutu Helmholtz-Zentrum Berlin. Kristalna zrna SnO₂ so različnih oblik, velikosti 10–100 nm, med seboj pa so trdno povezana, kar zagotavlja dobro električno povezanost.



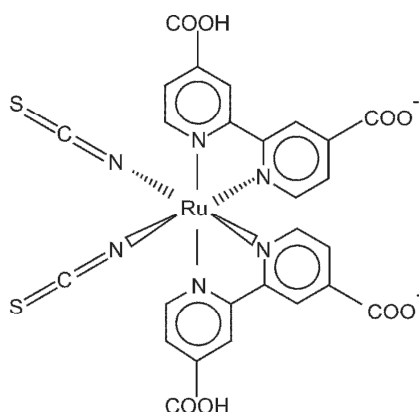
Slika 2.1 Z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) posneti TCO-plasti s fluorom dopiranega SnO₂ (FTO). Slika A predstavlja pogled od zgoraj, slika B pa v poševnem pogledu. Obe sliki sta bili posneti na inštitutu Helmholtz-Zentrum v Berlinu.

Na tanko FTO-plast se je nato s pomočjo sitotiska nanesla okoli 10 μm debelo plast TiO₂-paste [40]. Pasta je bila izpostavljena neprestanemu izboljševanju, vseeno pa so bile vse celice v pričujoči disertaciji izdelane iz dveh različnih tipov past. V večini primerov smo uporabljali pasto z izboljšano medsebojno povezanost TiO₂-nanodelcev (ISO), ponekod pa smo uporabili tudi pasto C.A., ki temelji na Pechinijevi sol-gel metodi in poleg dobre povezanosti TiO₂-nanodelcev vsebuje tudi povečano notranjo površino TiO₂-plasti [4]. Tanke plasti paste, nanesene na substrat, so bile nato termično obdelane (1 h pri 450 °C). Debeline izdelanih TiO₂-plasti so odvisne tako od uporabljene paste kot tudi od števila večkratnih zaporednih nanosov TiO₂-paste z vsakokratnim sintranjem. Na ta način je bilo mogoče izdelati aktivne TiO₂-plasti, debeline 7–21 μm , kot je bilo določeno s površinskim profilometrom (Taylor-Hobson Ltd.). SEM sliki TiO₂-plasti od obeh past v pogledu od zgoraj sta prikazani na sliki 2.2.

Po termični obdelavi so bile TiO₂-plasti za 12 ur namočene v raztopino etanola in barvila na osnovi rutenijevega kompleksa (Ru(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilate)₂ (NCS)₂). Barvilo je bolj znano pod komercialnim imenom N719, zgradba molekule pa je prikazana na sliki 2.3. Prednja elektroda z aktivno TiO₂-plastjo, ki je bila oplašena z barvilom, je s tem pripravljena.



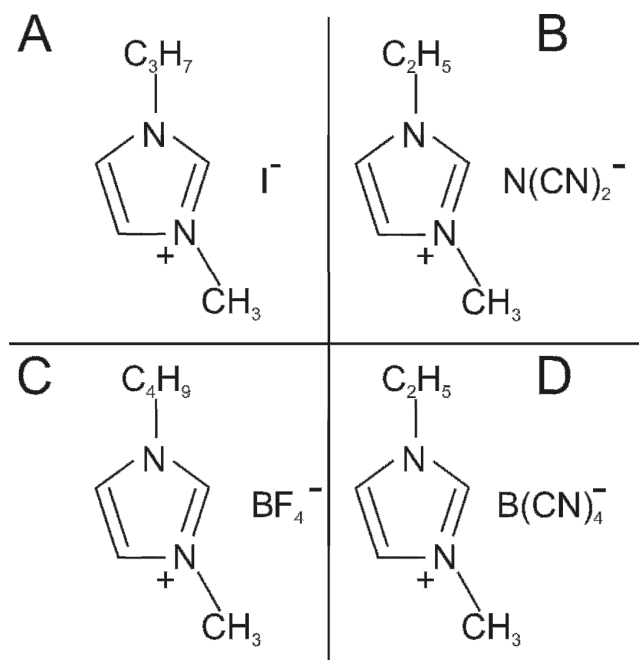
Slika 2.2 Sliki, posneti z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM), v pogledu od zgoraj – TiO₂-plasti, izdelane iz standardne (ISO) paste in iz paste C.A. Obe sliki sta bili posneti na Kemijskem inštitutu v Ljubljani.



Slika 2.3 Molekula barvila na osnovi rutenijevega kompleksa (Ru(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilate)₂ (NCS)₂), bolj znanega pod komercialnim imenom N719, ki smo ga uporabljali za obarvanje TiO₂-plasti elektrokemijskih sončnih celic.

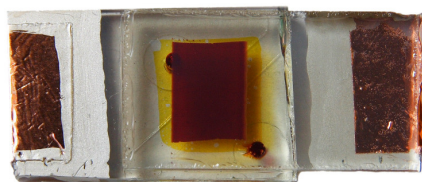
Zadnja elektroda celic je bila prav tako tanka FTO-plast, nanesena na steklen substrat, nanjo pa je bila dodatno napršana tanka plast platine. Obe stekli s TCO-plastjo smo zatesnili pred vplivi okolice z uporabo 25 μm debele folije (Surlyn), le v nekaterih primerih, kjer je to posebej navedeno, je bila debelina folije večja. Pri povišani temperaturi (120 °C) se je folija stopila in s tem poskrbela za mehansko povezanost in natančno distanciranje obeh elektrod med seboj. Režo med obema elektrodama je zapolnil elektrolit, ki smo ga vbrizgali skozi dve predhodno izvrtani luknji v zadnji elektrodi. V večini primerov so bili elektroliti osnovani na ionskih tekočinah. Elektroliti so bili izdelani iz ene same ionske tekočine 1-propil-3-metil-imidazolijskega jodida (PMII) ali pa je bila tej ionski tekočini primešana še katera izmed ostalih ionskih

tekočin (1-etil-3-metil-imidazolijev dicianamid (EMI-DCA), 1-butil-3-metil-imidazolijev tetrafluoroborat (BMI-TFB), 1-etil-3-metil-imidazolijev tetracianoborat (EMIB(CN)₄)). Zgradbe molekul uporabljenih ionskih tekočin prikazuje slika 2.4.



Slika 2.4 Molekule štirih različnih ionskih tekočin (1-propil-3-metil-imidazolijev jodid (PMII) – slika A, 1-etil-3-metil-imidazolijev dicianamid (EMI-DCA) – slika B, 1-butil-3-metil-imidazolijev tetrafluoroborat (BMI-TFB) – slika C, 1-etil-3-metil-imidazolijev tetracianoborat (EMIB(CN)₄) – slika D), na katerih so bili osnovani elektroliti.

Obravnavani elektroliti imajo pogosto majhno viskoznost in potreben je določen čas, da elektrolit omoči celotno notranjo površino nanoporozne TiO₂-plasti. Zato so izdelane celice en dan pred prvo karakterizacijo mirovale v temi pri odprtih sponkah, da je elektrolit zagotovo omočil vse pore TiO₂-plasti. Vsak korak izdelave celice je izveden ročno in posledično se ni dalo narediti identičnih celic. Ker se celice med seboj lahko nekoliko razlikujejo, smo pri vsaki študiji izdelali najmanj tri celice po enakih postopkih in enakih vhodnih materialih z aktivno površino okoli 0,7 cm² (slika 2.5).



Slika 2.5 Fotografija v našem laboratoriju izdelane prototipne elektrokemijske sončne celice.

2.1.2 Karakterizacija elektrokemijskih sončnih celic

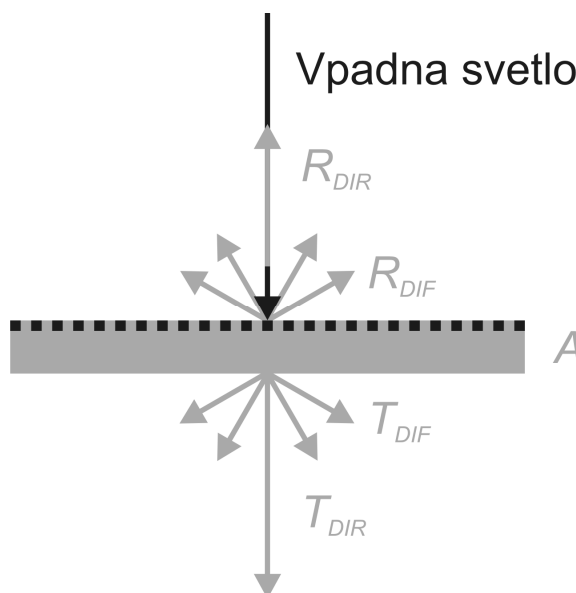
Izdelavi sončne celice vedno sledi karakterizacija na nivoju posameznih plasti, podsklopov ali celotne sončne celice s stališča električnih, elektrokemijskih, kemijskih ali optičnih lastnosti.

2.1.2.1 Merjenje optičnih lastnosti: odbojnosti, prepustnosti in absorpcije

Optične lastnosti opisujemo s številnimi parametri in funkcijami, kot so absorpcijski koeficient α , realna in imaginarna komponenta lomnega količnika (n in k), funkcija kotne porazdelitve razpršene svetlobe (ADF, angl. *angular distribution function*), obstajajo pa tudi številni drugi parametri in funkcije. V pričujoči disertaciji smo se ukvarjali z merjenjem optičnih lastnosti elektrokemijske sončne celice, pri čemer smo se osredotočili predvsem na osnovne funkcije, kot so prepustnost (T), odbojnost (R) in absorpcija (A), slika 2.6. Prepustnost predstavlja delež svetlobe, ki prehaja skozi določeno plast znane debeline, medtem ko odbojnost določa delež svetlobe, ki se na vpadni strani odbije od plasti. Delež svetlobe, ki niti ne prehaja skozi plast in se niti od te plasti ne odbija, ostane absorbiran v plasti in ta funkcija je absorpcija. Vse tri funkcije so medsebojno povezane s preprosto enačbo 2.1, ki govori, da je absorpcija določena kot del vpadne svetlobe, ki se ni odbil od plasti ali ni prišel skozi plast.

$$A = 1 - R - T$$

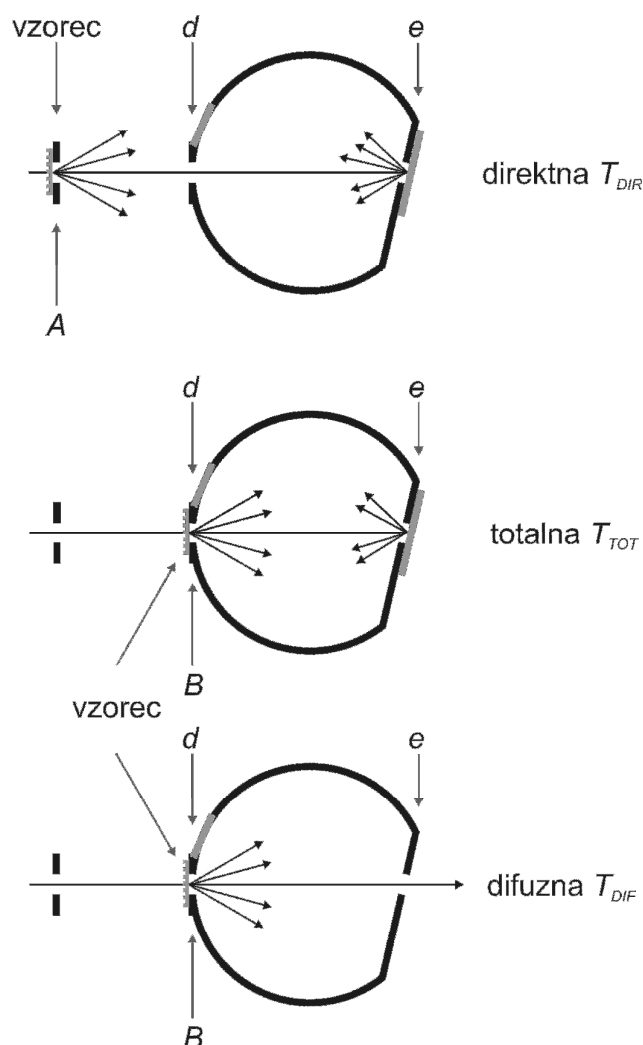
enačba 2.1



Slika 2.6 Osnovne optične funkcije merjene plasti: R_{DIF} in R_{DIR} sta difuzna (razpršena) in direktna komponenta odbojnosti, T_{DIF} in T_{DIR} pa difuzna in direktna komponenta prepustnosti. V obeh primerih tvori vsota difuzne in direktne komponente totalno odbojnost/prepustnost. Funkcija A je absorpcija plasti. Vsota vseh prikazanih funkcij je vedno enaka 1.

Vse plasti bolj ali manj razpršujejo svetlobo, zato se vpadna svetloba ne odbije zgolj v eni smeri, temveč v več smereh, enako pa velja tudi za svetlobo, ki prehaja skozi plast. Zato tako pri odbojnosti kot pri prepustnosti ločimo direktno in difuzno komponento svetlobe, v vsoti pa obe tvorita totalno odbojnost ali totalno prepustnost (slika 2.6).

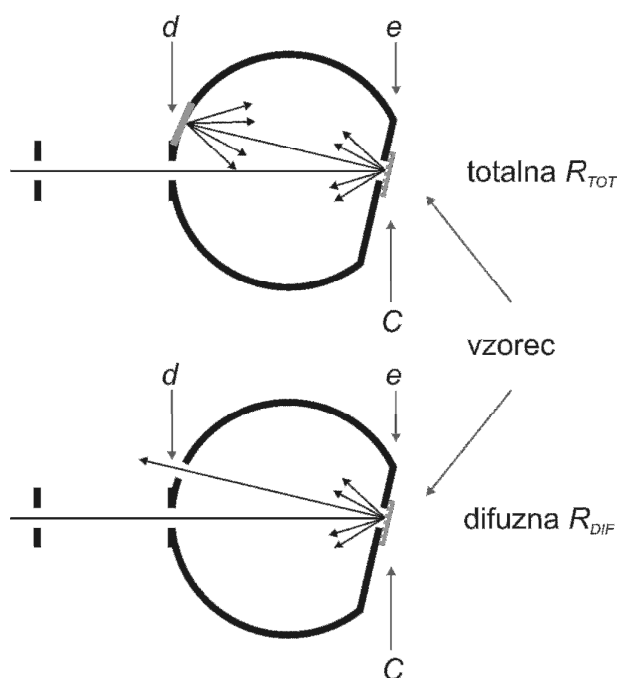
Kot pri vseh ostalih sončnih celicah je tudi pri elektrokemijski sončni celici zaželena čim večja absorpcija vpadne svetlobe, predvsem v aktivnem delu celice. To pomeni, da morata biti odbojnost na sprednji strani celice in prepustnost celotne celice čim manjša. Ker določen del vpadne svetlobe neabsorbirano prehaja skozi celico, je smiselna uporaba zunanje zadnje odbojne plasti, ki mora imeti v nasprotju z DSSC čim večjo odbojnost. Celica in zadnja odbojna plast praviloma razpršita svetlobo, zato smo pri merjenju optičnih lastnosti merili obe komponenti svetlobe (difuzno in direktno). Vse meritve smo izvedli s pomočjo UV-Vis spektrometra Lambda 950 (Perkin Elmer).



Slika 2.7 Prikaz postopka merjenja direktne, totalne in difuzne prepustnosti. Pri merjenju direktne komponente je vzorec postavljen v položaj A, odprtini d in e sta zaprti. Pri merjenju totalne prepustnosti je vzorec tik ob sferi v položaju B, sfera je ponovno zaprta. Če je odprtina e odprta, direktna svetloba zapusti sfero in senzor znotraj sfere meri le difuzno komponento svetlobe.

Meritve so večinoma potekale v območju 300–800 nm, s korakom 5 nm, svetloba pa je bila zbrana v 150 mm Ulbrichtovi integracijski sferi, prevlečeni s spektralomom. Postopki merjenja prepustnosti so prikazani na sliki 2.7. Pri merjenju direktne prepustnosti je merjenec postavljen v položaj A, obe odprtini sfere d in e sta zaprti z difuznim reflektorjem, prevlečenim s spektralomom. Ob upadu svetlobe na vzorec se svetloba razprši, a le direkten del svetlobe vstopi v sfero. Podobno se meri tudi totalno prepustnost, le da je vzorec postavljen v položaj B. V tem primeru sfera zbere obe komponenti prepustnosti. Z odstranitvijo odprtine e na zadnji strani se direktni komponenti omogoči izstop iz sfere in se izmeri samo difuzno komponento prepustnosti.

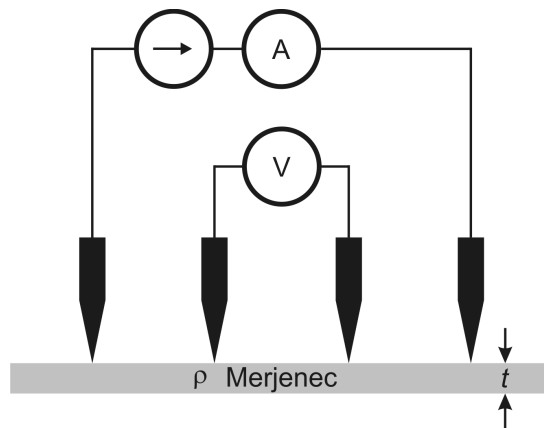
Slika 2.8 prikazuje postopek merjenja totalne in difuzne komponente odbojnosti. Merjenec je v vseh primerih nameščen v položaju C, ki je za 8° zamaknjen glede na os vpadne svetlobe. Pri merjenju totalne odbojnosti je odprtina d ponovno zaprta z difuznim reflektorjem, prevlečenim s spektralomom, in tako sfera zbere celotno odbito svetlobo. Če pa je odprtina d odprta, senzor v integracijski sferi izmeri le difuzno komponento, saj je direktni komponenti odbite svetlobe omogočen izhod iz sfere zaradi 8-stopinjskega zamika postavitve vzorca. Neposredno merjenje direktne komponente odbojnosti ni mogoče, zato smo jo vedno izračunali kot razliko med totalno in difuzno komponento odbojnosti.



Slika 2.8 Prikaz postopka merjenja totalne in difuzne komponente odbojnosti. Pri merjenju odbojnosti je vzorec vedno postavljen v položaj C. Pri merjenju totalne odbojnosti je odprtina d zaprta, zato sfera zbere celotno odbito svetlobo, z odprtjem odprtine d pa je direktni komponenti odbite svetlobe omogočen izstop iz sfere in senzor izmeri le difuzno komponento odbojnosti.

2.1.2.2 Določanje plastne upornosti TCO-plasti

Plastno upornost TCO-plasti smo izmerili z inštrumentom SRM-232 (BRIDGE Technology), ki uporablja štiritočkovno metodo merjenja plastne upornosti vzorca (slika 2.9). Kontaktna sonda ima v ravni liniji v enakomernem medsebojnem razmiku



Slika 2.9 Shema štiritočkovnega merjenja plastne upornosti plasti, debeline t .

nameščene štiri kontaktne igle. Preko zunanjih dveh tokovni generator vsiljuje tok I , ki ga ampermetr izmeri, medtem ko se preko notranjih dveh kontaktnih igel meri napetost U . V primeru, da je debelina plasti t mnogo manjša od razmika med iglami in je hkrati razdalja od točke merjenja do roba vzorca mnogo večja od razmika med iglami, je plastno upornost mogoče izračunati s preprosto enačbo 2.2.

$$R_{SH} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I} = 4.35 \cdot \frac{U}{I} \quad \text{enačba 2.2}$$

2.1.2.3 Tokovno-napetostne karakteristike

Temeljna električna metoda karakterizacije sončnih celic je tokovno-napetostna karakteristika, ki se izvaja pri različnih pogojih osvetlitve in temperaturah celice. Pri izbrani osvetlitvi in temperaturi celice je iz izmerjenih I - U karakteristik mogoče določiti učinkovitosti pretvorbe in ostale ključne parametre zmogljivosti izdelane sončne celice. Tokovno-napetostne karakteristike se merijo tudi v temi, saj ponujajo pomembne dodatne informacije o delovanju celice.

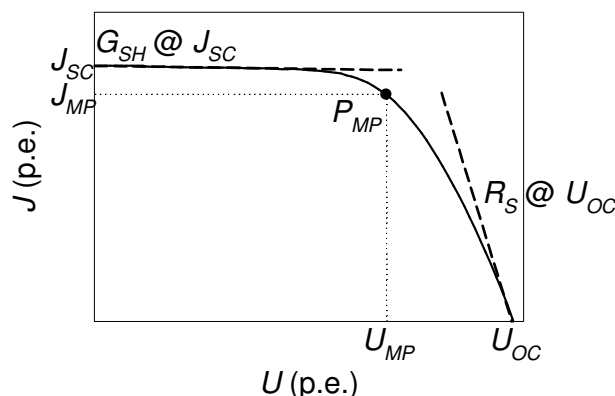
Z merjenjem tokovno-napetostnega odziva osvetljenih celic smo se v pričujoči disertaciji tudi največ ukvarjali. Ker se je površina izdelanih celic spreminjala, smo namesto toka uporabljali gostoto toka J (mA/cm^2), kot izmerjeni električni tok, normiran z aktivno površino celice. Tipično tokovno-napetostno karakteristiko v generatorskem režimu delovanja je mogoče zapisati s poenostavljeno enačbo 2.3, v kateri je J_S – gostota toka nasičenja, J_L – gostota svetlobno generiranega toka,

U_T – termična napetost ($U_T = k \cdot T / q$) in n – diodni faktor kvalitete. Z upoštevanjem serijske upornosti celice (R_S) in paralelne prevodnosti celice (G_{SH}) pa je enačba 2.3 mogoče nadgraditi v enačbo 2.4, kjer nastopa odvisnost $J(U)$ na obeh straneh enačbe.

$$J(U) = J_L - J_S \left(e^{\frac{U}{n \cdot U_T}} - 1 \right) \quad \text{enačba 2.3}$$

$$J(U) = J_L - J_S \left(e^{\frac{U+J \cdot R_S}{n \cdot U_T}} - 1 \right) - G_{SH} \cdot (U + J \cdot R_S) \quad \text{enačba 2.4}$$

Tipična tokovno-napetostna karakteristika je v generatorskem režimu delovanja izrisana na sliki 2.10, najpomembnejši parametri pa so: J_{SC} – gostota kratkostičnega toka, U_{OC} – napetost odprtih sponk, J_{MP} – gostota toka v točki največje moči, U_{MP} – napetost v točki največje moči, R_S – ekvivalentna serijska upornost pri odprtih sponkah in G_{SH} – ekvivalentna paralelna prevodnost pri kratkem stiku.



Slika 2.10 Tipična tokovno-napetostna karakteristika pod osvetlitvijo, izrisana v generatorskem režimu delovanja z označenimi parametri zmogljivosti sončne celice (J_{SC} – gostota kratkostičnega toka, U_{OC} – napetost odprtih sponk, J_{MP} – gostota toka v točki največje moči, U_{MP} – napetost celice v točki največje moči, P_{MP} – največja moč, R_S – ekvivalentna serijska upornost pri odprtih sponkah in G_{SH} – ekvivalentna paralelna prevodnost pri kratkem stiku).

Gostota kratkostičnega toka elektrokemijske sončne celice je posredno omejena z razliko v energiji med HOMO in LUMO nivojem barvila. Vsak foton, katerega energija presega to razliko, lahko generira en prosti elektron v TiO_2 -plast. Seštevek vseh elektronov, ki jih generirajo vpadni fotoni različnih energij nad mejno vrednostjo, določa prvi pomemben parameter na tokovno-napetostni karakteristiki, gostoto kratkostičnega toka. Pri pogojih kratkega stika sončna celica generira maksimalen tok, vendar sta tu napetost in generirana moč enaka nič. Podobno je z močjo pri odprtih sponkah, kjer je napetost celice maksimalna (U_{OC}), vendar je tok celice enak nič. Nekje vmes na tokovno-napetostni karakteristiki vselej obstaja točka maksimalne moči, kjer je produkt generiranega toka (J_{MP}) in napetosti (U_{MP}) največji. Ta točka z enačbo 2.5

definira dodaten parameter kvalitete, t.i. polnilni faktor FF (angl. *fill factor*), katerega vrednost je med 0 in 100 % in kvantitativno opredeljuje podobnost tokovno-napetostne karakteristike s pravokotnikom omejenim z J_{SC} , U_{OC} in koordinatnim izhodiščem.

$$FF = \frac{U_{MP} \cdot J_{MP}}{U_{OC} \cdot J_{SC}} \quad \text{enačba 2.5}$$

Zelo pomemben parameter sončne celice je učinkovitost pretvorbe (η), ki je razmerje med generirano električno močjo in močjo vpadne svetlobe oz. gostoto električne moči in intenzitete vpadne svetlobe (enačba 2.6).

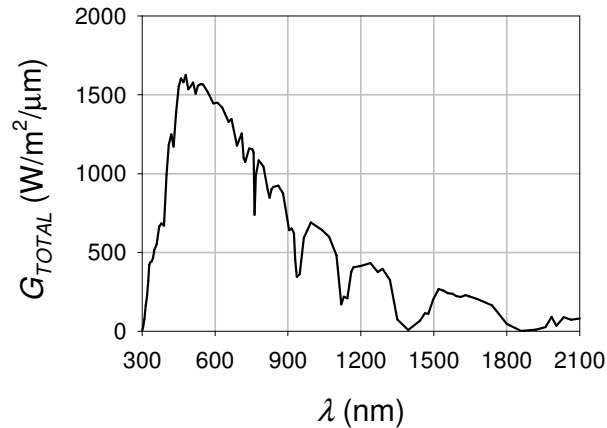
$$\eta = \frac{P_{MP}}{P_{vp.svetloba}} = \frac{U_{MP} \cdot J_{MP}}{G} = \frac{U_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{G} \quad \text{enačba 2.6}$$

Za delovanje sončne celice sta pomembna še dva parametra, ekvivalentna serijska upornost sončne celice (R_S) in ekvivalentna paralelna prevodnost (G_{SH}), ki sta definirani kot obratni vrednosti odvoda tokovno-napetostne karakteristike pri odprtih sponkah oz. pri kratkem stiku na celici (slika 2.10).

Tokovno-napetostne karakteristike sončnih celic se merijo pod nadzorovanimi pogoji, običajno pod standardiziranimi pogoji. Pri standardnih testnih pogojih (STC, angl. *standard test conditions*) morajo biti celice osvetljene z intenziteto vpadne svetlobe 100 mW/cm^2 , spekter vpadne svetlobe pa mora ustrezati spektru AM1.5 (slika 2.11), ki je predpisan v mednarodnem standardu IEC 60904-3 [41]. Spekter je sestavljen iz številnih fotonov različnih energij oz. valovnih dolžin. Zvezo med njihovo valovno dolžino in energijo podaja enačba 2.7, v kateri je h – Planckova konstanta, c – svetlobna hitrost in λ – valovna dolžina fotona.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \text{enačba 2.7}$$

Predpisanemu spektru AM1.5 je praktično nemogoče zadostiti v celoti in le peščica dragih sončnih simulatorjev na trgu zadosti temu pogoju. Glede na izpolnjevanje zahtev razvrščamo sončne simulatorje v različne kakovostne razrede (od AAA do CCC). Razred AAA lahko dosežemo le z nekaterimi najbolj kakovostnimi sončnimi simulatorji in tudi pod določenimi pogoji z merjenjem na prostem. Standard 60904-4 dopušča takšno karakterizacijo sončnih celic na prostem pod pogojem, da je intenziteta vpadne svetlobe $80\text{--}120 \text{ mW/cm}^2$, izmerjene rezultate pa se po meritvi proporcionalno skalira na intenziteto svetlobe 100 mW/cm^2 . Tudi ta metoda ni najbolj primerna, saj je preveč odvisna od trenutnih vremenskih razmer, letnih časov in trenutne onesnaženosti ozračja. Zato morajo biti številni vremenski pogoji pred karakterizacijo celic natančno



Slika 2.11 Po standardu IEC 60904-3 predpisan spekter AM1.5 za karakterizacijo sončnih celic.

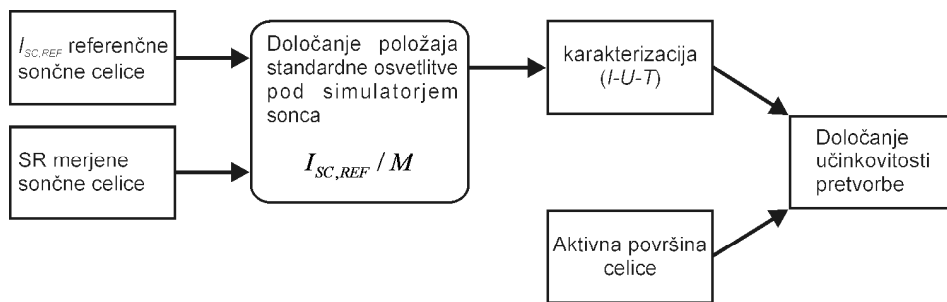
preverjeni [42, 43]. Iz praktičnih razlogov se pri karakterizaciji sončnih celic najpogosteje uporablja sončne simulatorje različnih cenovnih razredov, osnovane na ksenonskih in/ali volframovih sijalkah skupaj s posebnimi korekcijskimi optičnimi filtri. Spektri simulatorjev se vseeno (bolj ali manj) razlikujejo od spektra AM1.5, hkrati pa intenziteta svetlobe upada z naraščajočo razdaljo, zato je treba pred začetkom merjenja vsak sončni simulator ustrezno kalibrirati.

V primeru popolnega ujemanja spektra sončnega simulatorja s predpisanim spektrom AM1.5 se za kalibracijo sončnega simulatorja uporablja časovno stabilno referenčno sončno celico s kalibriranim kratkostičnim tokom ($I_{SC,REF}$) pri osvetlitvi 100 mW/cm^2 in spektru AM1.5. Vertikalni odmik referenčne sončne celice pod sončnim simulatorjem spreminjamo, dokler ne dobimo položaja, v katerem celica generira $I_{SC,REF}$. Na tej višini so doseženi pogoji standardne osvetlitve, kjer nadalje potekajo vse meritve celic, ne glede na tehnologijo njihove izdelave. Če se spekter simulatorja razlikuje od predpisanega AM1.5 spektra, pa se kalibracija sončnega simulatorja bistveno spremeni, saj imajo različne tehnologije sončnih celic praviloma različne spektralne odzive. V primeru, če se vrhova spektra neustreznega svetlobnega vira in spektralni odziv sončne celice prekrivata po valovnih dolžinah, je generiran kratkostični tok merjene sončne celice velik, po drugi strani pa lahko uporaba drugega neustreznega svetila močno zniža kratkostični tok iste merjene sončne celice, čeprav je bila intenziteta svetlobe obeh neustreznih svetlobnih virov enaka. Zato je treba v primeru razlikovanja spektra simulatorja in spektra AM1.5 izračunati novo vrednost kratkostičnega toka referenčne sončne celice $I_{SC,SIM}$ in jo podobno kot prej uporabiti za določitev pozicije standardne osvetlitve (netočnega) sončnega simulatorja. Izračun $I_{SC,SIM}$ temelji na zahtevi, da sta generirana kratkostična tokova merjene sončne celice pod AM1.5 spektrom in pod sončnim simulatorjem enaka, saj ima vpadna svetloba največji vpliv ravno na kratkostični tok, medtem ko je vpliv na ostale parametre zmogljivosti manjši. Po standardu IEC 60904-3 [41] se izračun $I_{SC,SIM}$ izvede s pomočjo enačbe 2.8, v njej pa G_{TOTAL} in G_{SIM} predstavljata spekter AM1.5 in spekter sončnega simulatorja, medtem ko

$$I_{SC,SIM} = I_{SC,REF} \cdot \frac{\int G_{TOTAL}(\lambda) \cdot SR_M(\lambda) \cdot d\lambda}{\int G_{SIM}(\lambda) \cdot SR_M(\lambda) \cdot d\lambda} \cdot \frac{\int G_{SIM}(\lambda) \cdot SR_R(\lambda) \cdot d\lambda}{\int G_{TOTAL}(\lambda) \cdot SR_R(\lambda) \cdot d\lambda}$$

$$I_{SC,SIM} = I_{SC,REF} \frac{1}{M} \quad \text{enačba 2.8}$$

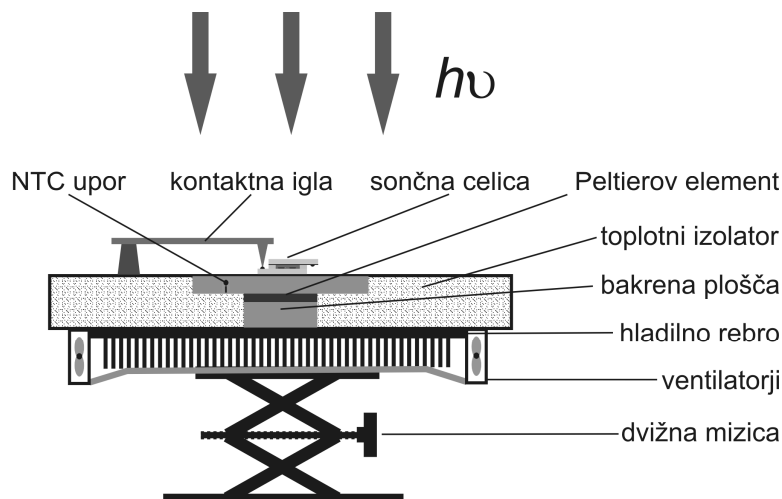
sta SR_R in SR_M spektralna odziva referenčne (SR_R) in merjene sončne celice (SR_M). V primeru enakosti spektralnega odziva merjene in referenčne sončne celice ali v primeru enakosti spektra sončnega simulatorja in spektra AM1.5 izračun novega $I_{SC,SIM}$ ni potreben, saj velja $I_{SC,SIM} = I_{SC,REF}$. Ko nastopijo razlike hkrati v spektru sonca kot tudi v spektralnem odzivu obeh celic, je po enačbi 2.8 treba izračunati $I_{SC,SIM}$ in ga pred merjenjem $I-U$ karakteristik uporabiti za določitev višine oz. razdalje, ki zagotavlja standardno osvetlitev. Sledi merjenje $I-U$ karakteristike, z upoštevanjem aktivne površine celice pa se določi parametre zmogljivosti merjene sončne celice (slika 2.12). S temi vprašanji smo se podrobneje ukvarjali v prispevku na mednarodni konferenci [44], kjer je prikazana tudi izpeljava enačbe 2.8.



Slika 2.12 Shematski prikaz merjenja tokovno-napetostne karakteristike sončne celice pri standardni osvetlitvi. Pred karakterizacijo je treba po enačbi 2.8 izračunati $I_{SC,SIM}$ ($I_{SC,REF} / M$) in ga uporabiti za določitev položaja standardne osvetlitve pod sončnim simulatorjem. Sledi merjenje $I-U$ karakteristike pri znani temperaturi celice, z upoštevanjem aktivne površine celice pa se določi parametre zmogljivosti sončne celice.

Nekaj tokovno-napetostnih karakteristik najboljših celic iz 3. poglavja smo opravili pod Oriol Class A sončnim simulatorjem, ki ima nameščen $1.5G$ air mass filter, ki še dodatno prilagodi spekter sončnega simulatorja predpisanemu spektru AM1.5, večino ostalih meritev v pričujoči doktorski disertaciji pa smo opravili s sončnim simulatorjem, osnovanim na volframovih halogenskih sijalkah, s spektrom črnega telesa in z barvno temperaturo 3200 K. Nižje intenzitete svetlobe smo dosegli z zmanjševanjem razdalje med sijalkami in merjeno celico, z zmanjšanjem števila sijalk v simulatorju ali s kombinacijo obeh metod. V vseh primerih zmanjšanje intenzitete vpadne svetlobe ni spremenilo spektra simulatorja. Ker v primeru sončnega simulatorja s halogenskimi sijalkami prihaja do večjega odstopanja od predpisanega AM1.5 spektra, smo skladno z enačbo 2.8 izračunali $I_{SC,SIM}$, za nastavitev položaja pri obeh sončnih simulatorjih pa smo uporabljali kalibrirano c-Si-referenčno sončno celico (WPVS 047-2002).

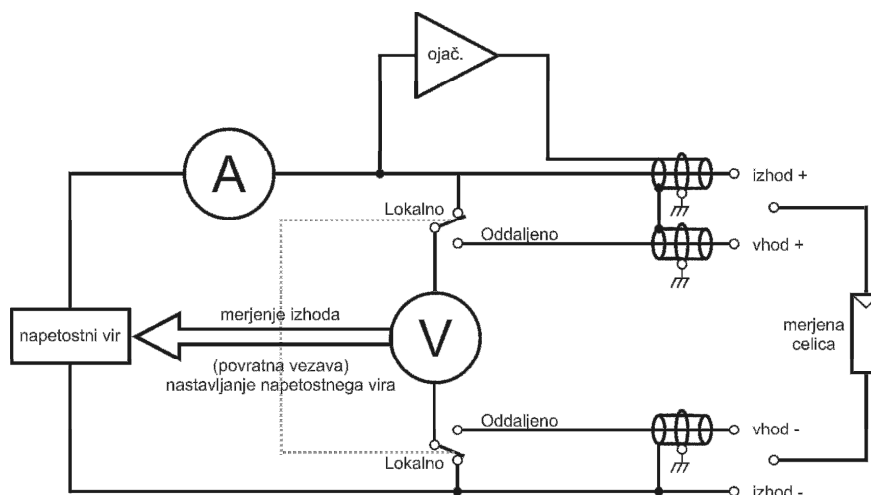
Med karakterizacijo so bile celice pokrite s črno masko, katere površina odprtine se je ujemala z aktivno površino merjene sončne celice. S tem je bil preprečen odboj svetlobe od robnega neaktivnega dela na aktivno površino celice [17, 45]. Za stabilizacijo temperature celice na 25 °C (STC) ali druge poljubne temperature celice ($0\text{ °C} < T_C < 55\text{ °C}$) smo izdelali sistem za gretje in hlajenje sončnih celic, osnovan na Peltierovem elementu (slika 2.13). Pred meritvijo je bila celica nameščena na bakreno ploščo, kontaktna igla pa je hkrati zagotavljala dober električni kontakt in termični stik z bakreno ploščo. Nato je bila celica pokrita s termoizolacijskim pokrovom, izdelanim



Slika 2.13 Sistem za gretje in hlajenje sončnih celic, osnovan na Peltierovem elementu. Naprava omogoča stabilizacijo temperature celice v območju med 0 in 55 °C, temperatura celice pa je določena kot povprečje temperatur dveh NTC-uporov, izmerjenih pred in po I - U karakterizaciji.

iz materiala z majhno toplotno prevodnostjo (*Styrodur*[®], toplotna prevodnost $\lambda = 0,032\text{ W/mK}$), ki je preprečeval neželeno segrevanje celice zaradi osvetlitve, istočasno pa je bila temperatura celice merjena s pomočjo dveh NTC-uporov in dveh digitalnih multimetrov. Prvi upor je bil nameščen v bakreni plošči tik pod merjeno celico in drugi neposredno na merjeno celico. Ko sta se temperaturi obeh NTC-uporov stabilizirali pri željeni temperaturi celice, sta se sprva shranili temperaturi obeh uporov, nato se je odstranil termoizolacijski pokrov in izmerjena je bila tokovno-napetostna karakteristika pod osvetlitvijo. Po izmerjeni tokovno-napetostni karakteristiki sta bili ponovno odčitani temperaturi obeh NTC-uporov, končna temperatura celice pa je bila določena kot povprečje vseh štirih meritev temperature (zgornji in spodnji NTC-upor, pred in po I - U meritvi). Temperatura obeh NTC-uporov je bila po končani I - U meritvi zaradi osvetlitve praviloma višja kot pred začetkom meritve, vendar razlika v nobenem primeru ni presegala 1 °C. Zato je merilna negotovost pri določevanju temperature celice zagotovo manjša od te vrednosti.

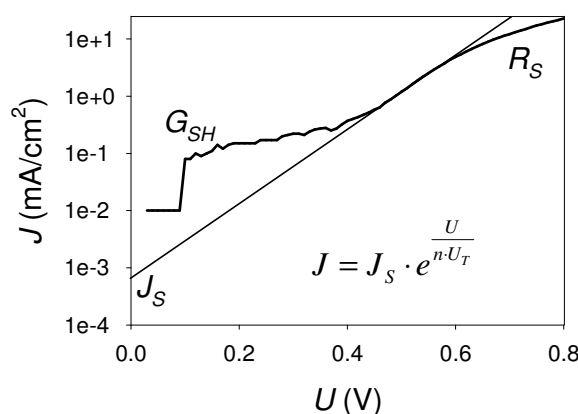
Za merjenje tokovno-napetostne karakteristike smo uporabili instrument Keithley 238, ki celico s poljubno vsiljeno napetostjo postavi v želeno delovno točko, kjer izmeri tok po principu štiritočkovne metode (slika 2.14). Vse karakteristike so bile izmerjene s povečevanjem napetosti od 0 V (kratek stik) do napetosti 0,9 V, ki je vedno preseгла napetost U_{OC} , medtem ko je bil korak med posameznimi napetostnimi točkami enak 10 mV. Elektrokemijska sončna celica ima veliko kapacitivnost v primerjavi z ostalimi tehnologijami sončnih celic [46], zato je mogoče zaznati izrazit tokovni prehodni pojav ob spremembi napetosti na celici. Prehodni pojav je še posebej izrazit pri merjenju $I-U$ karakteristike od kratkostične točke proti napetosti odprtih sponk, saj tokovne špice v okolici U_{OC} navidezno in kratkotrajno povzročijo spremembo predznaka toka, ki predstavlja navidezen prehod preko U_{OC} [47, 48]. Zato je v tem primeru izmerjena U_{OC} podcenjena. Pri merjenju v obratni smeri, od višjih napetosti proti nižjim, prihaja do obratnega efekta, pri katerem je izmerjena U_{OC} nekoliko precenjena, zaradi tokovnih špic pa je v tem primeru napačno izmerjen J_{SC} . Zato Koide s sodelavci svetuje [47, 48] merjenje dveh tokovno-napetostnih karakteristik za vsako celico, vsaka izmed karakteristik v drugi smeri, končni parametri zmogljivosti pa so izračunani kot povprečje obeh meritev. Mi se te metode nismo poslužili. Naš merilni postopek v LabView programskem okolju po spremembi napetosti na celici med merjenjem $I-U$ karakteristik vedno počaka 40 ms, da tokovni prehodni pojav mine, čemur sledi meritev toka.



Slika 2.14 Shema za štiritočkovno merjenje tokovno-napetostne karakteristike elektrokemijske sončne celice z napetostnim virom.

Vse $I-U$ karakteristike v pričujoči doktorski disertaciji so izmerjene pri standardnih testnih pogojih (intenziteta vpadne svetlobe 100 mW/cm^2 , temperatura celice $25 \text{ }^\circ\text{C}$), z belim papirjem v vlogi zunanje zadnje odbojne plasti in s črno masko, ki je določala velikost aktivne površine. Kakršnakoli odstopanja merilnih pogojev so sproti navedena ob prikazu rezultatov.

Tokovno-napetostna karakteristika pa se ne meri le pod osvetlitvijo (ali pod različnimi intenzitetami vpadne svetlobe), pač pa se pogosto meri tudi v temi. Temna tokovno-napetostna karakteristika razkriva številne parametre sončne celice, kot so diodni faktor kvalitete (n), gostota toka nasičenja (J_S), odstopanje od idealnega poteka pa izkazuje izgube zaradi serijske upornosti celice (R_S) ali paralelne prevodnosti celice (G_{SH}). Tipična temna tokovno-napetostna karakteristika elektrokemijske sončne celice je v semi-logaritemskem merilu, prikazana na sliki 2.15, na kateri so navedeni vsi parametri. Pri nizkih napetostih odstopanje od asimptotske premice eksponentno naraščajočega poteka izkazuje paralelno prevodnost, medtem ko odstopanje pri višjih napetostih na celici izkazuje izgube zaradi serijske upornosti. V vmesnem področju semi-logaritemskega merila je mogoče potegniti premico, katere presečišče z ordinatno osjo ($U = 0$) podaja gostoto toka nasičenja sončne celice (J_S), medtem ko je naklon premice obratno sorazmeren diodnemu faktorju kvalitete sončne celice (n). Slednji predstavlja pomembno merilo kakovosti sončnih celic, njegova vrednost pa je med 1 (idealna sončna celica, ki nima rekombinacij) in 2 (sončna celica ima veliko rekombinacij). Diodni faktor kvalitete se načeloma določa klasičnim silicijevim sončnim celicam, vendar ga je mogoče aplicirati tudi na ostale tipe sončnih celic.



Slika 2.15 Tipična temna tokovno-napetostna karakteristika elektrokemijske sončne celice, izrisana v semi-logaritemskem merilu z označenimi parametri. Preprosta enačba opisuje premico, položeno na linearni del karakteristike, s pomočjo katere se določi diodni faktor kvalitete (n) in gostoto toka nasičenja (J_S) ter serijsko upornost R_S in paralelno prevodnost (G_{SH}).

2.1.2.4 Spektralni odziv elektrokemijske sončne celice

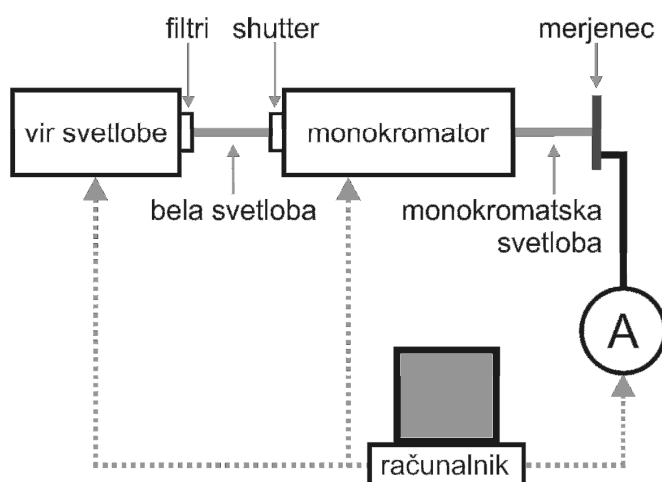
V idealnem primeru vsak absorbiran foton, katerega energija presega energijsko razliko med LUMO in HOMO nivojem barvila, lahko generira prosti elektron v TiO₂-plast. V tem primeru je generacija prostih elektronov stopničasta funkcija, mejo pa predstavlja kritična valovna dolžina, določena iz energijske razlike med LUMO in HOMO nivojem in enačbo 2.7. Ker ima vsaka celica električne izgube (rekombinacije, izgube na serijski upornosti, paralelni prevodnosti, ...) in optične izgube (odboj svetlobe od sprednje elektrode, nepopolna absorpcija svetlobe znotraj aktivne plasti, ...), določen delež fotonov valovnih dolžin, ki so manjši od kritične valovne dolžine, ne prispeva h generacijam prostih elektronov. Pomembna funkcija, ki opisuje vse omenjene lastnosti, je kvantni izkoristek sončne celice (QE, angl. *quantum efficiency*), pogosto imenovan tudi kot IPCE (angl. *incident photon to current efficiency*). Ta predstavlja delež fotonov pri izbrani valovni dolžini, ki generirajo proste elektrone in s tem tok celice. Njegova vrednost za običajne sončne celice se nahaja med 0 in 1 in je funkcija valovne dolžine. Zapis odvisnosti odziva na valovno dolžino na malo drugačen način opisuje spektralni odziv sončne celice (SR, angl. *spectral response*), kateri določa gostoto kratkostičnega toka, ki jo generira spekter gostote moči vpadne svetlobe pri izbrani valovni dolžini. Obe funkciji sta med seboj povezani z enačbo 2.9, v kateri je q – osnovni naboj.

$$SR(\lambda) = \frac{q \cdot \lambda}{h \cdot c} \cdot QE(\lambda) \quad \text{enačba 2.9}$$

Obstajajo številne metode merjenja spektralnega odziva oz. kvantnega izkoristka, vendar vse vključujejo nastavljeni vir monokromatske svetlobe [49]. Ne glede na uporabljeno metodo se sprva izmeri tokovni odziv referenčnega fotodetektorja z znanim spektralnim odzivom na vzbujanje z monokromatsko svetlobo in nato tokovni odziv merjenca, kateremu se s primerjalno metodo glede na odziv referenčnega fotodetektorja določi spektralni odziv. Najenostavnejše merjenje spektralnega odziva je statično, kjer se uporablja le monokromatsko svetlobo brez osvetlitve iz ozadja [49]. Intenziteta monokromatske svetlobe je običajno velikosti nekaj mW/cm², v nekaterih primerih pa je lahko celo primerljiva z intenziteto svetlobe pri standardnih testnih pogojih (100 mW/cm²). Ta pristop najpogosteje ni primeren za merjenje spektralnega odziva elektrokemijskih sončnih celic, saj je njihov spektralni odziv močno odvisen od intenzitete vpadne svetlobe in od smeri vpadne svetlobe [3]. Zato je zaželeno dinamično merjenje spektralnega odziva, kjer je med merjenjem celica istočasno osvetljena s časovno modulirano monokromatsko svetlobo in s stalnim svetlobnim virom intenzitete 100 mW/cm² spektra AM1.5, kar omogoči delovanje elektrokemijske sončne celice kot pri standardnih testnih pogojih [49]. Ločevanje generiranih tokov obeh svetlobnih virov je pri tej metodi nujno, zato monokromatska svetloba prečka mehanski modulator monokromatske svetlobe (angl. *chopper*), katerega frekvenca je običajno med 0,1 in 100 Hz. Sončna celica generira velik kratkostični tok zaradi osvetlitve iz ozadja in

majhen merjeni izmeničen tok zaradi vzbujanja z razsekano monokromatsko svetlobo. Za medsebojno sinhronizacijo izmeničnega tokovnega odziva z razsekano monokromatsko svetlobo in za pravilno ločevanje obeh komponent toka poskrbi »lock-in« ojačevalnik. Opisani postopek je uporaben za večino tehnologij sončnih celic, medtem ko je treba pri elektrokemijskih sončnih celicah posebno pozornost posvetiti frekvenci mehanskega modulatorja, saj imajo te celice veliko kapacitivnost [46] in s tem počasen tokovni odziv na pulzno vzbujanje s svetlobo. Manjša kot je viskoznost elektrolita, tem počasnejši je odziv na vzbujanje, zato je celicam z elektrolitom na osnovi acetonitrila praviloma enostavneje izmeriti SR v primerjavi z DSSC na osnovi ionskih tekočin [3]. Zaradi podobnih vzrokov je tudi časovni odziv celic z debelejšo aktivno plastjo daljši kot pri tanjših aktivnih plasteh [3]. Prehodni pojav, preden tok doseže svojo končno vrednost, lahko traja celo nekaj sekund [3], zato mora biti frekvenca pulznega svetlobnega vzbujanja čim nižja (tipično < 1 Hz). Ker je minimalna frekvenca odvisna od vsake posamezne celice, je treba pred merjenjem SR ovrednotiti časovni odziv toka za vsako posamezno merjeno celico [49].

Uporaba običajnega mehanskega modulatorja monokromatske svetlobe z vetrnico zaradi zelo počasne in postopne zatemnitve aktivne površine celice ni primerna. Tokovni odziv celice prav tako nima pulzne oblike, zato je uporaba »lock-in« ojačevalnika omejena [3]. Pri nižjih frekvencah je primernejša uporaba mehanskega zapirala (angl. *shutter*), ki omogoča bliskovite preklope monokromatske svetlobe. Za izračun spektralnega odziva pri določeni valovni dolžini se vzame razlika tokov celice, osvetljene z in brez monokromatske svetlobe, a pri stalni osvetlitvi iz ozadja. V izogib naključnim napakam je preklope mogoče ponoviti poljubno mnogokrat, hkrati pa metoda omogoča tudi nastavitev poljubne časovne zakasnitve med preklopom in meritvijo toka. Iz naštetih vzrokov smo pri merjenju spektralnega odziva elektrokemijskih sončnih celic ta postopek izbrali tudi v LPVO, merilna shema pa je prikazana na sliki 2.16.



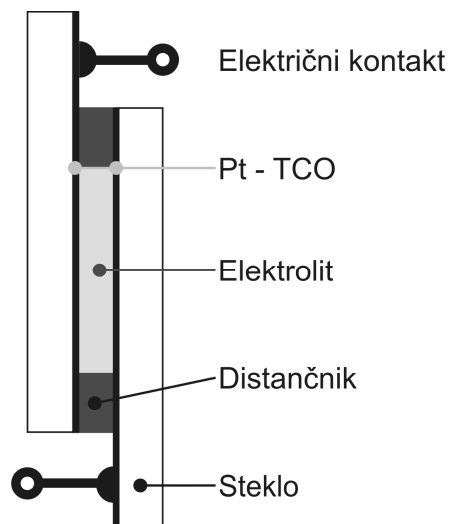
Slika 2.16 Shema za merjenje spektralnega odziva elektrokemijske sončne celice.

2.2 Elektrokemijska simetrična celica

Elektrokemijska sončna celica je izdelana iz številnih komponent in združuje številne procese, zato je njena zgradba velikokrat neprimerna za karakterizacijo posamezne komponente celice oz. za opazovanje posameznega procesa v celici. Primer take komponente je elektrolit, pri katerem je elektrokemijska simetrična celica mnogo primernejša struktura za karakterizacijo. Njena sestava bo podrobneje opisana v razdelku 2.2.1, medtem ko se bomo v razdelku 2.2.2 posvetili karakterizaciji elektrokemijske simetrične celice s pomočjo ciklovoltametrije.

2.2.1 Izdelava elektrokemijske simetrične celice

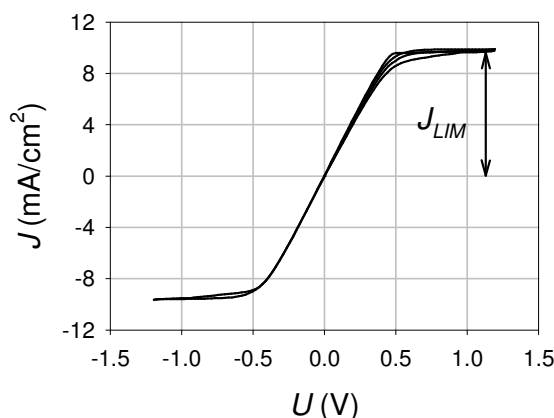
Elektrokemijska simetrična celica je po svoji zgradbi preprostejša od DSSC, saj je sestavljena le iz dveh elektrod; na steklen substrat s TCO-plastjo (SnO_2 , dopiran s fluorom, $\text{SnO}_2:\text{F}$) je dodatno nanesa tanka plast platine (Pt), tipične debeline okoli 5 nm (Pt-TCO) [50]. Tipična aktivna površina elektrokemijske simetrične celice, izdelane v našem laboratoriju, znaša okoli $0,7 \text{ cm}^2$. Prostor med obema elektrodama (25 ali $60 \mu\text{m}$) zapolnjuje elektrolit na osnovi ionske tekočine (običajno 1-propil-3-metilimidazolijev jodid) z različnimi koncentracijami joda v območju 0,05–0,44 M (slika 2.17).



Slika 2.17 Prerez tipične elektrokemijske simetrične celice, sestavljene iz dveh enakih elektrod (Pt-TCO), kjer režo med obema elektrodama zapolnjuje merjeni elektrolit. Distančnik poskrbi za dobro mehansko povezanost obeh elektrod in za zatesnitev celice pred zunanjimi vplivi.

2.2.2 Ciklična voltometrija

Preprosta zgradba elektrokemijske simetrične celice ima številne prednosti; zaradi ploščatosti elektrokemijske simetrične celice je znotraj električno polje praktično homogeno, konvekcija je zanemarljiva in zato postane fizična difuzija Γ in še zlasti I_3^- ionov dominanten mehanizem prenosa naboja znotraj elektrokemijske simetrične celice. Zato je elektrokemijska simetrična celica zelo primerna za enostavno določevanje difuzijskega koeficienta I_3^- ionov v elektrolitu. Treba je izmeriti ciklovoltamogram elektrokemijske simetrične celice (elektrokemijska postaja Zahner, IM6e) (slika 2.18) ter v območju nasičenja toka določiti vrednost gostote omejevalnega toka elektrokemijske simetrične celice (J_{LIM}), difuzijski koeficient I_3^- ionov v elektrolitu (D_{I_3}) pa se nato določi iz enačbe 2.10 [50].



Slika 2.18 Tipičen ciklovoltamogram elektrokemijske simetrične celice, v katerem J_{LIM} označuje gostoto omejevalnega toka elektrokemijske simetrične celice (elektrolit: PMII/0,05 M I_2 , razmik med elektrodama 25 μm). Hitrost preleta je 2 mV/s.

$$J_{LIM} = \frac{2 \cdot n \cdot q \cdot D_{I_3} \cdot c_{I_3} \cdot N_A}{l} \quad \text{enačba 2.10}$$

V enačbi 2.10 n označuje število elektronov, ki nastopajo v reakciji (v primeru DSSC je n enak 2), q je osnovni naboj, c_{I_3} je koncentracija iona I_3^- v elektrolitu, N_A Avogadrovo število, ter l razmik med obema elektrodama elektrokemijske simetrične celice. Ker je elektrokemijska simetrična celica po svoji zgradbi izredno podobna elektrokemijski sončni celici in je v obeh primerih prisotna fizična difuzija I_3^- iona v elektrolitu, predstavlja gostota omejevalnega toka elektrokemijske simetrične celice tudi maksimalno možno gostoto kratkostičnega toka DSSC, če je v obeh primerih uporabljen identičen elektrolit in se hkrati razmik elektrokemijske simetrične celice ujema z razmikom, ki ga v elektrokemijski sončni celici zapolnjuje elektrolit. Zato predstavljajo elektrokemijske simetrične celice in njihova gostota omejevalnega toka teoretično

maksimalno vrednost, ki bi jo lahko DSSC generirala, če bi bile rekombinacije zanemarljive in generacija prostih elektronov dovolj velika.

Temperaturna odvisnost toka J_{LIM} in difuzijskega koeficienta elektrolitov je bila izmerjena v temperaturno nadzorovani komori, katere temperaturo smo spreminjali s pomočjo Peltierovega elementa v temperaturnem območju 15–55 °C, medtem ko je bila notranja temperatura zraka v komori določena z uporabo kalibriranih NTC-uporov, pritrjenih neposredno na elektrokemijsko simetrično celico.

3. poglavje

Temperaturna odvisnost karakterističnih parametrov zmogljivosti celic z različnimi elektroliti

Elektrokemijske sončne celice (DSSC) so sestavljene iz številnih materialov, ki so v želji po večji učinkovitosti pretvorbe izpostavljeni številnim raziskavam in razvoju. Vsaki spremembi v celici obvezno sledi karakterizacija za ovrednotenje zmogljivosti celice in ugotavljanja skladnosti novega materiala z obstoječimi komponentami sončne celice pod osvetlitvijo. Karakterizacija običajno poteka tako na nivoju posamezne komponente kot tudi na končni izdelani celici, najpogosteje z merjenjem tokovno-napetostne karakteristike celice. Slednja karakterizacija se najpogosteje izvaja pri standardnih testnih pogojih (temperatura celice 25 °C, intenziteta vpadne svetlobe 100 mW/cm², spekter AM1.5, hitrost vetra 1 m/s, ... [IEC 60904-1]), medtem ko so merjenja pod drugačnimi pogoji (različna temperatura celice (T_C), različna intenziteta vpadne svetlobe, ...) prepogosto zapostavljene. Prav širok nabor meritev daje bolj objektivno in celovito sliko, saj so sončne celice oz. fotonapetostni moduli med obratovanjem izpostavljeni najrazličnejšim pogojem delovanja, npr. nenehnim spremembam intenzitete vpadne svetlobe, pod osvetlitvijo se segrevajo. Kot bomo prikazali v tem poglavju, celovita karakterizacija omogoča tudi natančno opazovanje posameznih procesov znotraj celice in vrednotenje njihovega vpliva na zmogljivost.

Sončne celice, izdelane iz kristalnega silicija (c-Si), so zelo dobro raziskane in njihove lastnosti se zaradi kristalne zgradbe praktično ne spreminjajo [51]. Gostota kratkostičnega toka (J_{SC}) v c-Si-sončnih celicah linearno narašča z naraščajočo intenziteto vpadne svetlobe in naraščajočo temperaturo celice (+0,06 %/°C). Slednje je posledica ožanja energijske reže silicija, kar privede do povečanja števila fotonov, katerih energija zadostuje za generacijo parov elektron–vrzel. Napetost odprtih sponk (U_{OC}) logaritemsko narašča z naraščajočo intenziteto svetlobe in linearno upada z naraščajočo temperaturo celice (tipično -0,3 %/°C). Polnilni faktor (FF) c-Si-sončne celice prav tako upada z naraščajočo temperaturo (približno -0,15 %/°C), posledično pa ima učinkovitost pretvorbe c-Si-sončne celice negativen temperaturni koeficient.

Negativna temperaturna odvisnost učinkovitosti pretvorbe je manjša za sončne celice z večjo energijsko režo, zato so GaAs-sončne celice pol manj občutljive na povišanje temperature v primerjavi s c-Si-sončnimi celicami [51]. Podobno odvisnost glede na temperaturo celice in intenziteto vpadne svetlobe je mogoče opaziti tudi pri heterospojnih n-C/p-Si-sončnih celicah [52]. Pri organskih sončnih celicah U_{OC} monotonno upada z naraščajočo temperaturo celice, medtem ko J_{SC} in FF pogosto monotonno naraščata, kar privede do večjih izmerjenih učinkovitosti pretvorbe (η) pri višjih temperaturah celice [53].

Za elektrokemijske sončne celice ni bila objavljena nobena sistematična študija, ki bi sočasno obravnavala vpliv temperature celice in intenzitete vpadne svetlobe na delovanje elektrokemijskih sončnih celic. Študije, ki obravnavajo vpliv temperature celice ali intenzitete vpadne svetlobe, so si pogosto med seboj nasprotujoče [10, 27, 54–60]. Kuang s sodelavci [27] in Grätzel s sodelavci [54] sta pokazala, da je učinkovitost pretvorbe DSSC na osnovi acetonitrila neobčutljiva na spremembe temperature celice. Po drugi strani je Sebastián s sodelavci izmeril oscilatorno obnašanje parametrov zmogljivosti J_{SC} , U_{OC} , FF in η pri T_C pod in nad sobno temperaturo. Pettersonn s sodelavci [56] je proučeval vpliv temperature celice na zmogljivost monolitских DSSC-modulov pri majhni osvetlitvi (250 lx). Odkril je, da je J_{SC} neodvisen na spremembo temperature, medtem ko je točka največje moči od nje zelo odvisna. Nazeeruddin s sodelavci [10] je izmeril prirast J_{SC} z naraščajočo temperaturo pri intenziteti svetlobe 100 mW/cm^2 za DSSC z elektrolitom na osnovi acetonitrila. Prirast toka je povezal s povečanjem viskoznosti elektrolita, kar privede do manjšega omejevanja gibanja I_3^- ionov v elektrolitu, pri nižjih intenzitetah vpadne svetlobe (10 mW/cm^2) pa naj bi bil J_{SC} praktično temperaturno neodvisen. Napetost odprtih sponk upada z naraščajočo temperaturo celice, medtem ko je polnilni faktor prav tako neodvisen od temperature. Izjema je ob uporabi elektrolita z majhno viskoznostjo, kjer FF zaradi izboljševanja difuzije I_3^- iona narašča z naraščajočo temperaturo celice. Vsi ti parametri zmogljivosti celice imajo nasprotujoče si trende, zato ima sprememba temperature celice relativno majhen vpliv na učinkovitost pretvorbe celice [10]. V primeru, ko je vloga tekočega elektrolita zamenjana s trdo polprevodniško plastjo tipa p (angl. *solid-state dye-sensitized solar cell*), je ponovno mogoče opaziti linearen upad U_{OC} z naraščajočo temperaturo celice [57, 58] in logaritemsko naraščanje U_{OC} z naraščajočo intenziteto vpadne svetlobe [58]. Slednje naj bi izhajalo iz predpostavke, da naraščanje števila generacij z naraščajočo intenziteto vpadne svetlobe prekosi naraščanje rekombinacij [58].

Nobena od opisanih študij ni sistematično analizirala vpliva koncentracije joda, temperature celice in hkrati tudi intenzitete vpadne svetlobe, čeprav vse troje močno vpliva na procese v celicah, med njimi tudi na ključna in pogosto omejujoča procesa, na rekombinacije elektronov prevodnega pasu TiO_2 -plastii in na difuzijo I_3^- ionov v elektrolitu. Zato se bomo tej tematiki posvetili v tem poglavju. Začeli bomo s

sistematično študijo enostavnega elektrolita z različnim deležem joda (0,05 in 0,44 M) v ionski tekočini 1-propil-3-metil-imidazolijevega jodida (PMII). Študija temperaturne odvisnosti elektrolita bo izvedena z merjenjem gostote omejujočega toka elektrokemijskih simetričnih celic (J_{LIM}) in z merjenjem tokovno-napetostnih karakteristik elektrokemijskih sončnih celic (podpoglavje 3.1). Slednje meritve celic z različnim deležem joda v elektrolitu bodo izmerjene tako pri različnih temperaturah celice (5–55 °C, s korakom 5 °C), kot tudi pri različnih intenzitetah vpadne svetlobe (10–100 mW/cm²). V nadaljevanju 3. poglavja bomo zaključke meritev temperaturne odvisnosti celic s preprostim elektrolitom preverili tudi na sončnih celicah, izdelanih iz treh bolj kompleksnih elektrolitov na osnovi binarne mešanice ionskih tekočin z različnim deležem dodanega joda (podpoglavje 3.2). Za primerjavo pa bodo prikazani tudi rezultati DSSC s standardnim elektrolitom na osnovi topila acetonitrila (podpoglavje 3.3), poglavje pa bomo sklenili s študijo temperaturne odvisnosti kvazitrčnih elektrolitov (podpoglavje 3.4).

3.1 Elektrolit na osnovi ionske tekočine PMII

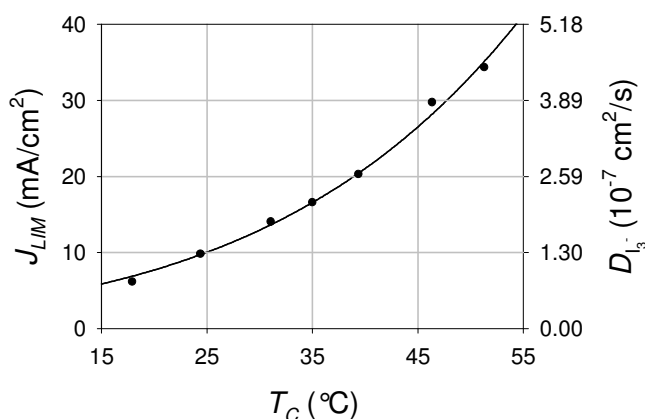
3.1.1 Gostota omejevalnega toka elektrokemijskih simetričnih celic (J_{LIM}) z elektrolitom na osnovi PMII

Vloga jodidnega iona (I⁻) v elektrolitu elektrokemijske sončne celice je regeneracija pozitivno nabite vzbujene molekule barvila v električno nevtralno stanje z donacijo elektrona iz redoks reakcije (reakcija 1.1). Nastali I₃⁻ ion z difuzijo pride do zadnje elektrode, kjer poteče nasprotna redoks reakcija (reakcija 1.2). Zato so fizična difuzija I⁻ iona in še posebej mnogo večjega I₃⁻ iona v elektrolitu ter prenos elektronov na zadnji elektrodi na stiku elektrolit Pt–TCO zelo pomembni procesi za reakcijo 1.2 in s tem za učinkovitost delovanja DSSC. Poleg omenjenih procesov elektrokemijska sončna celica vključuje tudi številne druge procese, vendar smo se na začetku omejili le na proučevanje procesov v elektrolitu. Zato so bile izdelane elektrokemijske simetrične celice z različnimi elektroliti, katerim smo iz ciklovoltametričnih meritev določili gostoto omejevalnega toka elektrokemijskih simetričnih celic J_{LIM} tako pri sobni temperaturi (25 °C) kot tudi pri drugih temperaturah.

V skladu z Arrheniusovim zakonom (enačba 3.1) difuzijski koeficient ionov eksponentno narašča z naraščajočo temperaturo [61]. V njej so: D – temperaturno odvisen difuzijski koeficient, D_0 – temperaturno neodvisen parameter difuzijskega koeficienta, Q_D – aktivacijska energija, R – plinska konstanta in T – absolutna temperatura.

$$D(T) = D_0 \cdot e^{-\frac{Q_D}{RT}} \quad \text{enačba 3.1}$$

Ker sta difuzijski koeficient (D) in gostota omejevalnega toka (J_{LIM}) elektrokemijskih simetričnih celic med seboj linearno povezana (enačba 2.10), je pričakovati eksponentno naraščanje J_{LIM} elektrokemijske simetrične celice z naraščajočo temperaturo. Da bi to preverili, smo izdelali elektrokemijsko simetrično celico s preprostim elektrolitom na osnovi 1-propil-3-metil-imidazolijevega jodida z 0,05 M joda. Izmerjeni so bili ciklovoltamogrami pri različnih temperaturah in iz njih smo določili gostote omejevalnih tokov elektrokemijske simetrične celice (slika 3.1). Rezultati potrjujejo eksponentno naraščanje tako J_{LIM} kot tudi z naraščajočo temperaturo. Polna črta v sliki 3.1 prikazuje eksponentni potek difuzijskega koeficienta, kot ga veleva Arrheniusov zakon (enačba 3.1) z izbranimi vrednostmi parametrov $Q_D = 38,3$ kJ/mol in $D_0 = 0,665$ cm²/s. Izbrana eksponentna krivulja se zelo dobro ujema z vrednostmi $D_{I_3^-}$, ki so izračunane pa enačbi 2.10 iz izmerjenih J_{LIM} .



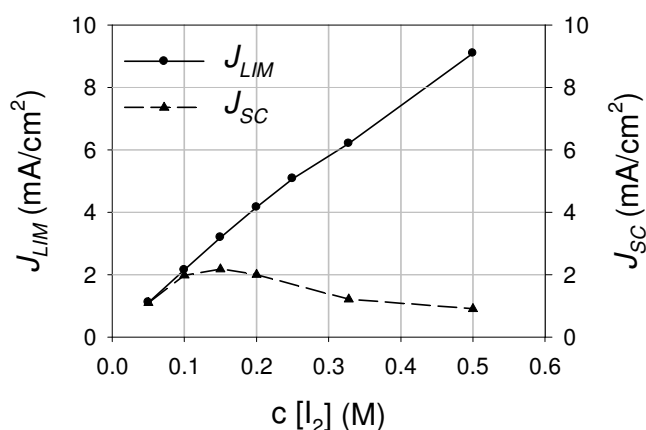
Slika 3.1 Temperaturna odvisnost gostote omejevalnega toka (J_{LIM}) elektrokemijske simetrične celice in difuzijskega koeficienta (D) elektrolita na osnovi 1-propil-3-metil-imidazolijevega jodida z 0,05 M I_2 . Polna črta prikazuje eksponentno naraščanje $D_{I_3^-}$ z naraščajočo temperaturo v skladu z Arrheniusovim zakonom z $Q_D = 38,3$ kJ/mol in $D_0 = 0,665$ cm²/s. Razmik med elektrodama je 25 μ m.

Tudi elektrokemijske simetrične celice z drugačno koncentracijo joda izkazujejo eksponentno zvezo med J_{LIM} in temperaturo elektrolita oz. celice.

3.1.2 Gostota kratkostičnega toka DSSC z elektrolitom na osnovi PMII

Eden izmed najbolj vplivnih procesov DSSC poleg fizične difuzije I_3^- iona v elektrolitu so rekombinacije. Te najpogosteje nastopajo na stiku med TiO_2 in elektrolitom ali TCO-plastjo in elektrolitom, kjer svetlobno generirani elektroni reagirajo z I_3^- ioni (reakcija 1.2). Gre za neželjeno redoks reakcijo na sprednji elektrodi, ki predstavlja izgubni mehanizem, saj v procesu rekombinacije svetlobno generiran prosti elektron odnese. Rekombinacije postajajo izrazitejše, če je v elektrolitu večja koncentracija joda

ali ob višji temperaturi celice. Da bi ocenili vrednost rekombinacij v DSSC, smo spreminjali koncentracijo joda v elektrolitu. Izdelali in pomerili smo tako elektrokemijske simetrične celice kot tudi DSSC-celice. Celice smo merili pri $T_C = 20\text{ }^\circ\text{C}$, razmik v vseh celicah je bil enak ($60\text{ }\mu\text{m}$), kar je omogočalo neposredno primerjavo J_{LIM} elektrokemijske simetrične celice in J_{SC} elektrokemijske sončne celice (slika 3.2) in s tem ovrednotenje vpliva rekombinacij v obravnavanih elektrokemijskih sončnih celicah.

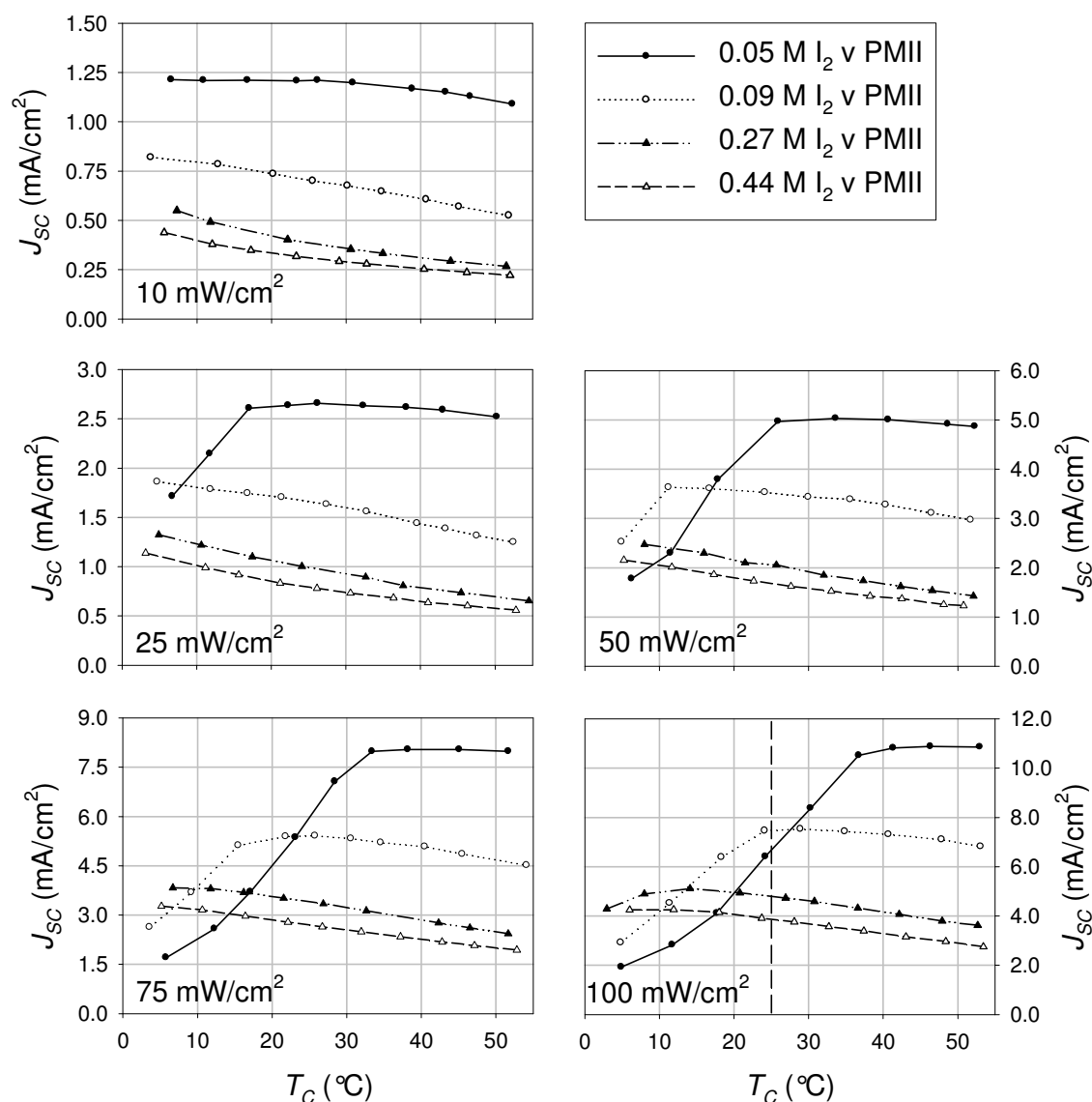


Slika 3.2 Vpliv koncentracije joda na gostoto omejevalnega toka elektrokemijske simetrične celice (J_{LIM}) in na gostoto kratkostičnega toka elektrokemijske sončne celice (J_{SC}). Vse celice so bile izmerjene pri temperaturi celice $25\text{ }^\circ\text{C}$, razmik med elektrodama celic je bil $60\text{ }\mu\text{m}$.

Pri nizki koncentraciji joda ($0,05\text{ M I}_2$) je koncentracija I_3^- iona majhna, zato je tudi gostota omejevalnega toka majhna in kljub dobri absorpciji svetlobe omejuje J_{SC} sončne celice. Zaradi nizke koncentracije joda je stopnja rekombinacij majhna, zato vrednosti J_{SC} sledijo vrednostim J_{LIM} , vendar jih nikoli ne presežejo. Pri višjih koncentracijah joda v elektrolitu ($0,15\text{ M}$) je tudi koncentracija I_3^- ionov večja, zato difuzija v elektrolitu ni več tako problematična. Manjša vrednost J_{SC} v primerjavi z J_{LIM} pa je v tem primeru rezultat večje stopnje rekombinacij, ki prav tako naraščajo z naraščajočo koncentracijo joda v elektrolitu. Nadaljnje povečevanje koncentracije joda v elektrolitu privede do linearnega povečevanja gostote omejevalnega toka elektrokemijske simetrične celice in izboljšanja že tako dobrega transporta I_3^- ionov v elektrolitu, po drugi strani pa postanejo rekombinacije bolj izražene, zato J_{SC} upada z naraščajočo koncentracijo joda. Zaradi nasprotujočih trendov naraščanja in upadanja rekombinacij in difuzije je mogoče določiti maksimalno vrednost J_{SC} za določeno koncentracijo joda. V predstavljenem PMII-elektrolitu ($T_C = 20\text{ }^\circ\text{C}$) je optimalna koncentracija I_2 v elektrolitu $0,15\text{ M}$, vrednost pa je odvisna od številnih parametrov, npr. temperature celice, vrste elektrolita, TiO_2 -plast, snovnogeometrijskih lastnosti, ...

Da bi boljše razumeli obnašanje DSSC in različnih dejavnikov (različne koncentracije joda v elektrolitu, temperatura celice in intenziteta vpadne svetlobe), so bile izdelane

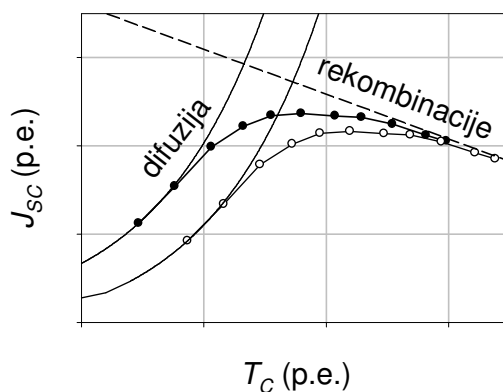
celice s 25-mikrometrskim razmikom med obema elektrodama in različno koncentracijo joda v elektrolitu (0,05–0,44 M). Vsem celicam je bila izmerjena tokovno-napetostna karakteristika pri različnih intenzitetah svetlobe (10, 25, 50, 75 in 100 mW/cm²) in hkrati pri različnih temperaturah celice (5–55 °C, s korakom 5 °C). Iz izmerjenih karakteristik DSSC so bili povzeti pomembnejši parametri zmogljivosti (J_{SC} , U_{OC} in η). Vpliv koncentracije joda v elektrolitu, temperature celice in intenzitete vpadne svetloba na gostoto kratkostičnega toka (J_{SC}) DSSC je prikazan na sliki 3.3.



Slika 3.3 Temperaturna odvisnost gostote kratkostičnega toka (J_{SC}), izmerjena pri 10, 25, 50, 75 in 100 mW/cm², za različne koncentracije I₂ v elektrolitu.

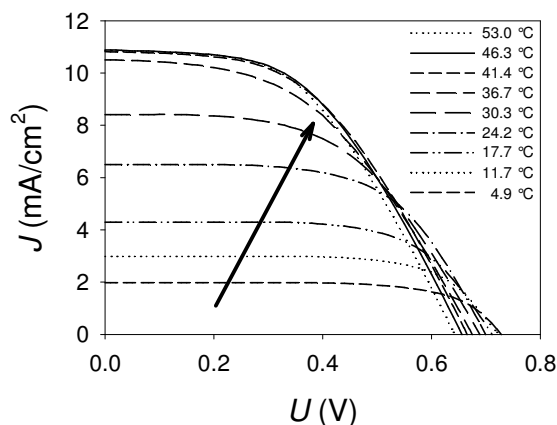
Pri standardnih testnih pogojih (25 °C in 100 mW/cm²), vertikalna črtkana linija v zadnjem grafu na sliki 3.3, je najvišji J_{SC} , izmerjen pri koncentraciji 0,09 M I₂. Če je koncentracija joda v elektrolitu višja ali nižja od te vrednosti, je J_{SC} nižji zaradi slabše difuzije I₃⁻ ionov (nizka koncentracija joda) ali zaradi izrazitejših rekombinacij (višja koncentracija joda), kar je skladno z izmerjenimi rezultati celic, katerih razmik med

obema elektrodama znaša $60 \mu\text{m}$ (slika 3.2). Na difuzijo I_3^- ionov in na rekombinacije elektrokemijske sončne celice pa podobno vpliva tudi temperatura celice (slika 3.4). Pri nizki temperaturi celice je difuzijski koeficient I_3^- ionov manjši, zato so celice omejene z difuzijo I_3^- ionov. S povečevanjem temperature celice difuzijski koeficient eksponentno narašča (enačba 3.1) in difuzija ionov je vedno manj omejujoča. Izrazitejše postajajo rekombinacije, zato se pri določeni temperaturi celice oblikuje vrh J_{SC} (slika 3.4). Pri intenziteti vpadne svetlobe 100 mW/cm^2 gostota kratkostičnega toka celice z najnižjo koncentracijo joda v elektrolitu ($0,05 \text{ M}$) narašča z naraščajočo temperaturo celice ter doseže maksimalno vrednost pri $46 \text{ }^\circ\text{C}$ (slika 3.3). Naraščanje J_{SC} je rezultat izboljševanja difuzije I_3^- iona elektrolita, medtem ko so zaradi nizke koncentracije joda rekombinacije praktično zanemarljive. Izrazitejše postanejo šele pri višjih temperaturah ($> 46 \text{ }^\circ\text{C}$) in izničijo vpliv povečevanja difuzijskega koeficienta I_3^- iona, zato je tu mogoče zaslediti majhno upadanje J_{SC} z naraščajočo temperaturo celice. V primeru te celice je zaradi vpliva J_{LIM} pri nižjih temperaturah naraščanje J_{SC} z naraščajočo temperaturo celice mnogo večje, kot je to značilno za konvencionalne sončne celice (c-Si) [51]. Izmerjene tokovno-napetostne karakteristike DSSC s PMIII/ $0,05 \text{ M I}_2$ pri različnih T_C so prikazane na sliki 3.5.



Slika 3.4 Vpliv temperature celice na difuzijski koeficient I_3^- ionov v elektrolitu in na rekombinacije v elektrokemijski sončni celici. Oba procesa pri različnih temperaturah celice različno vplivata na J_{SC} , zato se pri določeni temperaturi celice oblikuje vrh J_{SC} .

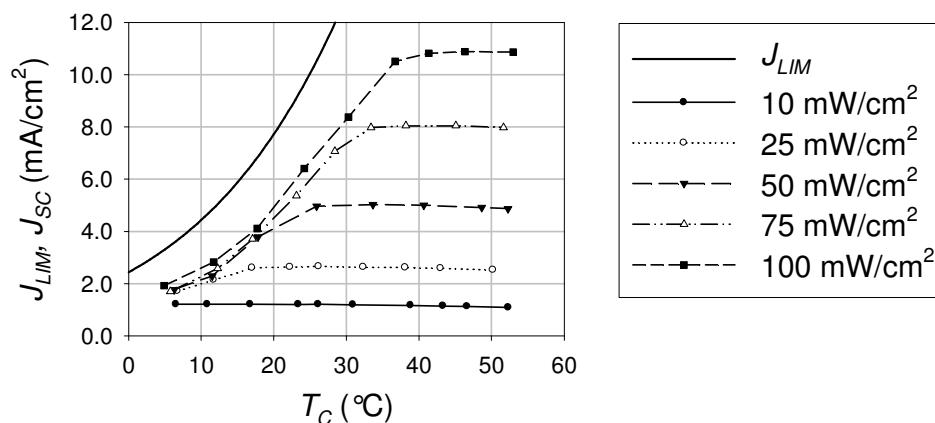
Zmanjševanje J_{SC} s povečevanjem T_C preko celotnega intervala je mogoče opaziti pri celici z najvišjo vsebnostjo joda v elektrolitu ($0,44 \text{ M}$), slika 3.3. V tem primeru je koncentracija joda velika, zato je na voljo dovolj I_3^- ionov za prenos naboja v elektrolitu in difuzija celice ni problematična niti pri najnižjih opazovanih temperaturah celice ($5 \text{ }^\circ\text{C}$). Zaradi velike koncentracije joda so prisotne rekombinacije, ki s povečevanjem temperature postajajo še izrazitejše, zato J_{SC} monotono upada čez celotno opazovano temperaturno okno. Če je koncentracija joda med obema ekstremnima koncentracijama ($0,05 \text{ M} < c[\text{I}_2] < 0,44 \text{ M}$), J_{SC} na začetku narašča z naraščajočo temperaturo celice zaradi povečevanja difuzijskega koeficienta I_3^- iona, nato pri neki temperaturi oblikuje višek, pri višjih temperaturah pa J_{SC} upada zaradi prevladujočih rekombinacij. Z naraščanjem deleža joda v elektrolitu J_{SC} doseže maksimalno vrednost pri nižji temperaturi celice.



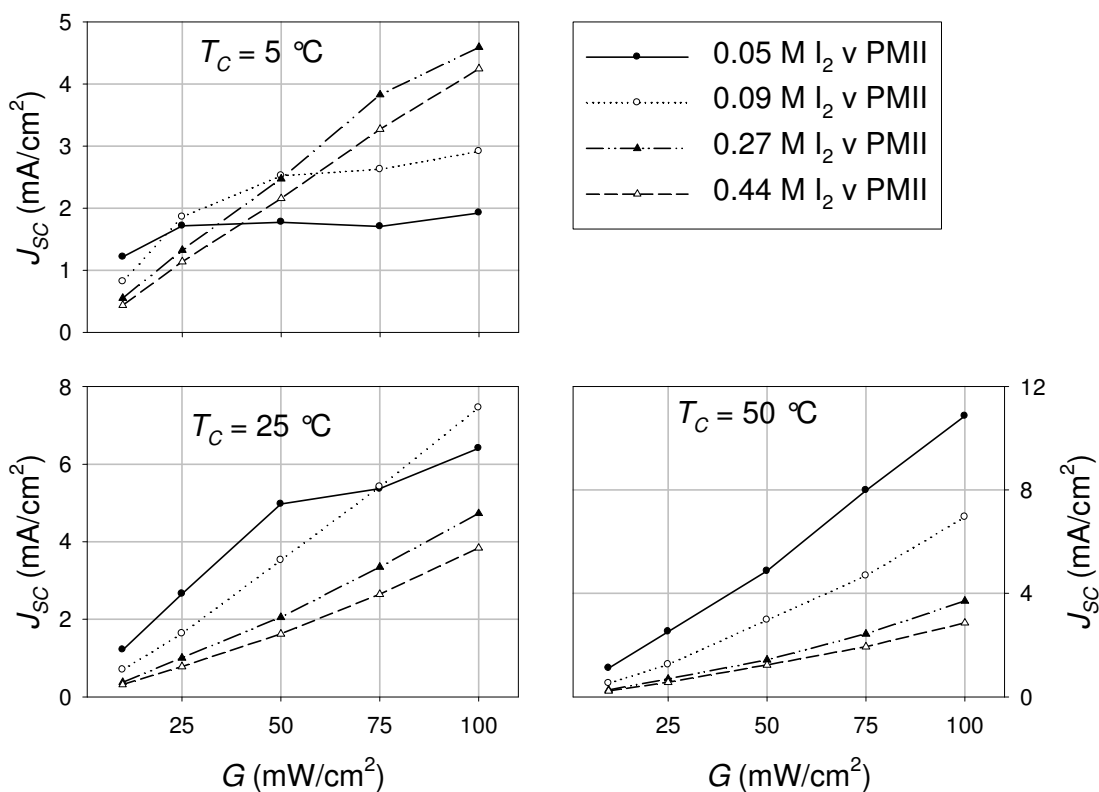
Slika 3.5 Vpliv temperature celice na tokovno-napetostno karakteristiko DSSC, izmerjeno pri različnih T_C in intenziteti vpadne svetlobe 100 mW/cm^2 (elektrolit PMII/0,05 M I_2 , razmik med elektrodama $25 \text{ }\mu\text{m}$). Polna črta predstavlja temperaturo celice ($46,3 \text{ }^\circ\text{C}$), kjer je bila izmerjena največja gostota kratkostičnega toka DSSC.

Pri nižjih intenzitetah svetlobe so vrednosti J_{SC} sorazmerno manjše. Pri najnižji opazovani intenziteti vpadne svetlobe (10 mW/cm^2) je opaziti monoton upad J_{SC} v celotnem opazovanem temperaturnem oknu, ne glede na koncentracijo joda v elektrolitu (prvi graf na sliki 3.3). Tudi pri relativno višji intenziteti vpadne svetlobe (25 mW/cm^2) je obnašanje J_{SC} podobno, le v primeru celice z najnižjo koncentracijo joda se vrh J_{SC} oblikuje že pri $26 \text{ }^\circ\text{C}$. Rezultati so ponovno skladni z opisanim rekombinacijsko-difuzijskim modelom, saj je pri nižji intenziteti vpadne svetlobe manjše število generiranih elektronov, J_{SC} celice zato ni omejen zaradi slabe difuzije, temveč postanejo rekombinacije glavni omejevalni mehanizem v celici. Pri vmesnih intenzitetah vpadne svetlobe (50 in 75 mW/cm^2) se v večini primerov obravnavanih celic oblikuje vršek v $J_{SC}(T)$ odvisnosti. Vrh v J_{SC} se oblikuje pri višjih temperaturah celice z naraščanjem intenzitete vpadne svetlobe, ne glede na koncentracijo joda v elektrolitu.

Pri celici z najnižjo koncentracijo dodanega I_2 v elektrolitu ($0,05 \text{ M}$) je mogoče pri različnih intenzitetah vpadne svetlobe v opazovanem temperaturnem oknu zaslediti oba prevladujoča režima delovanja. Zato so vse temperaturne odvisnosti J_{SC} te celice, izmerjene pri različnih intenzitetah vpadne svetlobe, ponovno zbrane na sliki 3.6. Pri intenziteti svetlobe 100 mW/cm^2 je celica v večjem delu temperaturnega okna (do $46 \text{ }^\circ\text{C}$) omejena z difuzijo I_3^- iona, zato J_{SC} do temperature celice $46 \text{ }^\circ\text{C}$ narašča. Pri intenziteti svetlobe 10 mW/cm^2 je vrednost J_{SC} sorazmerno manjša, omejujoče pa so predvsem rekombinacije, zato J_{SC} v celotnem opazovanem temperaturnem oknu monotonno upada z naraščajočo T_C . Kratkostični tok v področju prevladujočih rekombinacij monotonno narašča z G , medtem ko se maksimalna vrednost J_{SC} oblikuje pri višjih T_C z naraščajočo G . Za $T_C > 15 \text{ }^\circ\text{C}$ je celica difuzijsko omejena za vse $G > 10 \text{ mW/cm}^2$, zato izmerjene vrednosti J_{SC} pri teh pogojih merjenja sovpadajo in v nobenem primeru ne presežejo teoretične vrednosti J_{SC} , ki jo določa J_{LIM} elektrokemijske simetrične celice.



Slika 3.6 Temperaturna odvisnost J_{SC} celice z najnižjo koncentracijo dodanega I_2 v elektrolitu (0,05 M), izmerjena pri različnih intenzitetah vpadne svetlobe in teoretično maksimalni vrednosti J_{SC} pri različnih temperaturah celice, ki jih določa $J_{LIM}(T)$ z $Q_D = 38,3$ kJ/mol, $D_O = 0,665$ cm²/s, $l = 25$ μm, $c_{I_3} = 0,05$ M (slika 3.1).



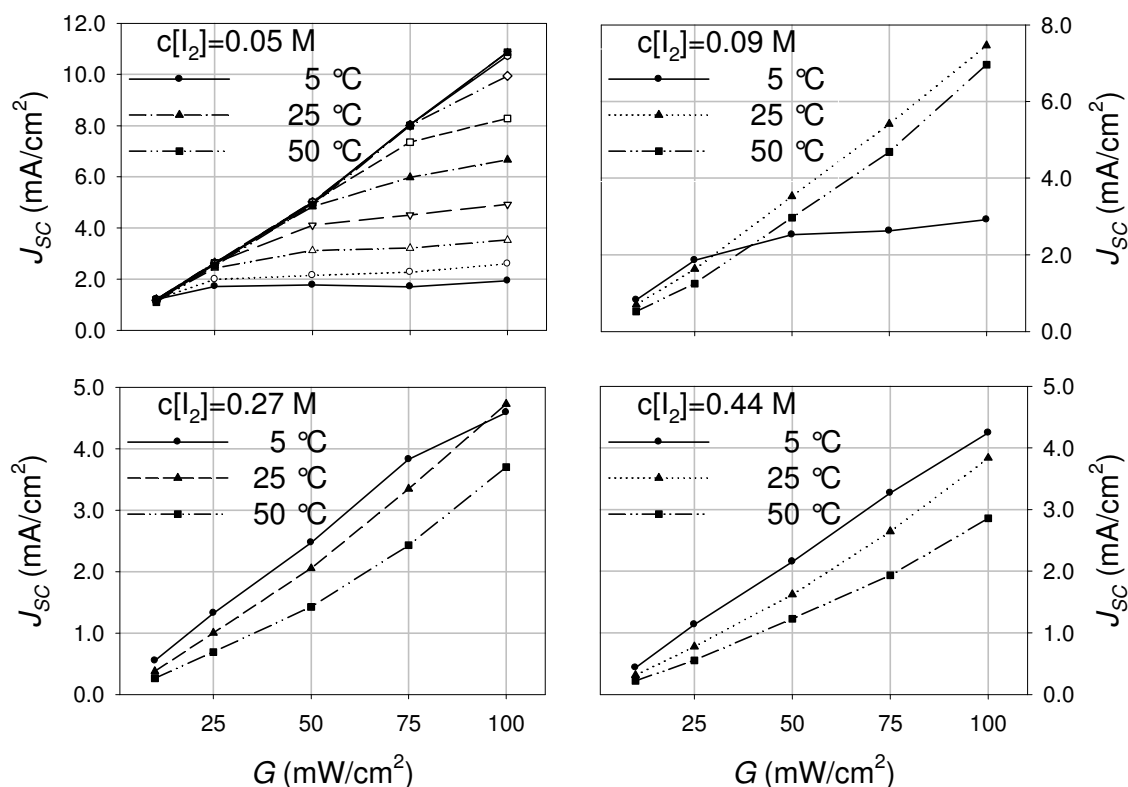
Slika 3.7 Vpliv intenzitete vpadne svetlobe na gostoto kratkostičnega toka pri temperaturah celic 5, 25 in 50 °C.

Preurejeni isti merilni rezultati so ponovno prikazani na sliki 3.7, ki prikazuje odvisnost J_{SC} od intenzitete vpadne svetlobe za tri različne temperature celic (5, 25 in 50 °C) in za različno koncentracijo joda. V splošnem gostota kratkostičnega toka linearno narašča z naraščajočo intenziteto vpadne svetlobe, čeprav se nakloni naraščanja s T_C in $c[I_2]$ močno razlikujejo. Ta odvisnost velja v primerih, ko celica ni omejena z difuzijo I_3^- .

iona. Zato je v ekstremnih pogojih, ko difuzija omejuje prenos naboja v elektrolitu (tj. pri nizki temperaturi celice $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ in hkrati nizki koncentraciji joda), gostota kratkostičnega toka praktično neodvisna od intenzitete svetlobe. Pri nekoliko višjih koncentracijah joda ($0,09\text{ M}$, $5\text{ }^{\circ}\text{C}$) ali višjih temperaturah celice ($0,05\text{ M}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$), J_{SC} linearno narašča z naraščajočo intenziteto svetlobe, nato pa pri določeni intenziteti postane difuzija I_3^- iona omejujoča, zato je naraščanje gostote kratkostičnega toka manjše. V ostalih primerih (višja T_C ali višja $c[\text{I}_2]$) celice niso difuzijsko omejene, zato J_{SC} linearno narašča z naraščajočo intenziteto svetlobe. Podobno povezavo med difuzijsko omejenostjo celice in intenziteto vpadne svetlobe je opisal tudi Nazeeruddin s sodelavci [10]. Prikazali so, da je linearna odvisnost gostote kratkostičnega toka od intenzitete vpadne svetlobe dokaz, da celica ni omejena z difuzijo I_3^- ionov v elektrolitu.

V področju linearne odvisnosti gostote kratkostičnega toka in intenzitete svetlobe (slika 3.7) smo izmerjenim točkam po metodi najmanjših kvadratov določili gradient odvisnosti $J_{SC}(G)$. Velikost gradienta oz. strmina naraščanja J_{SC} z naraščajočo intenziteto vpadne svetlobe je močno odvisna tako od temperature celice kot tudi od koncentracije joda v elektrolitu. Več kot je rekombinacij oz. bolj kot je celica omejena z difuzijo I_3^- iona, tem manjši je gradient. Zato gradient $J_{SC}(G)$ pri nizki koncentraciji joda ($0,05\text{ M}$) linearno narašča z naraščajočo temperaturo celice (difuzija vedno manj omejuje), medtem ko gradient odvisnosti $J_{SC}(G)$ pri celici z veliko koncentracijo joda v elektrolitu ($0,44\text{ M}$) monotono upada z naraščajočo T_C (rekombinacije postajajo izrazitejše). Pri vmesnih koncentracijah joda v elektrolitu ($0,09$ in $0,27\text{ M}$) pa se oblikuje vrh gradienta odvisnosti $J_{SC}(G)$ pri določeni temperaturi celice. Povedano z drugimi besedami, pri določeni temperaturi celice je največji možni gradient krivulje $J_{SC}(G)$ mogoče najti pri določeni koncentraciji joda v elektrolitu. Pripišemo ga lahko ravnovesju med difuzijo I_3^- iona v elektrolitu in rekombinacijami.

Podobna odvisnost $J_{SC}(G)$ je ponovno prikazana na sliki 3.8, le da je kot spremenljivka tu izbrana temperatura celice in ne koncentracija joda. Na tej sliki so vrednosti J_{SC} preračunane za okrogle vrednosti T_C s pomočjo linearne interpolacije rezultatov, izmerjenih pri različnih temperaturah celice. Pri najnižji koncentraciji joda v elektrolitu ($0,05\text{ M}$) je mogoče opaziti, da je pri najnižji temperaturi celice J_{SC} praktično neodvisen od intenzitete vpadne svetlobe zaradi omejene difuzije I_3^- iona. Pri višjih temperaturah celice ($5\text{ }^{\circ}\text{C} < T_C < 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) J_{SC} na začetku linearno narašča z G , nato pa pri določeni intenziteti svetlobe difuzija I_3^- ionov začne omejevati nadaljnjo linearno priraščanje toka. Višja kot je temperatura celice, pri višji intenziteti se zgodi prelom karakteristike. Pri visokih temperaturah ($> 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) difuzija ni omejevalna, zato J_{SC} linearno narašča z G . Pri nizki koncentraciji joda v elektrolitu so rekombinacije manjše, četudi je temperatura visoka, zato so gradienti $J_{SC}(G)$ praktično enaki in mnogo krivulj, izmerjenih pri višjih temperaturah celice, sovpada. Enake trende medsebojne soodvisnosti gostote kratkostičnega toka, intenzitete svetlobe in koncentracije joda v elektrolitu je objavil tudi Liu s sodelavci [62].

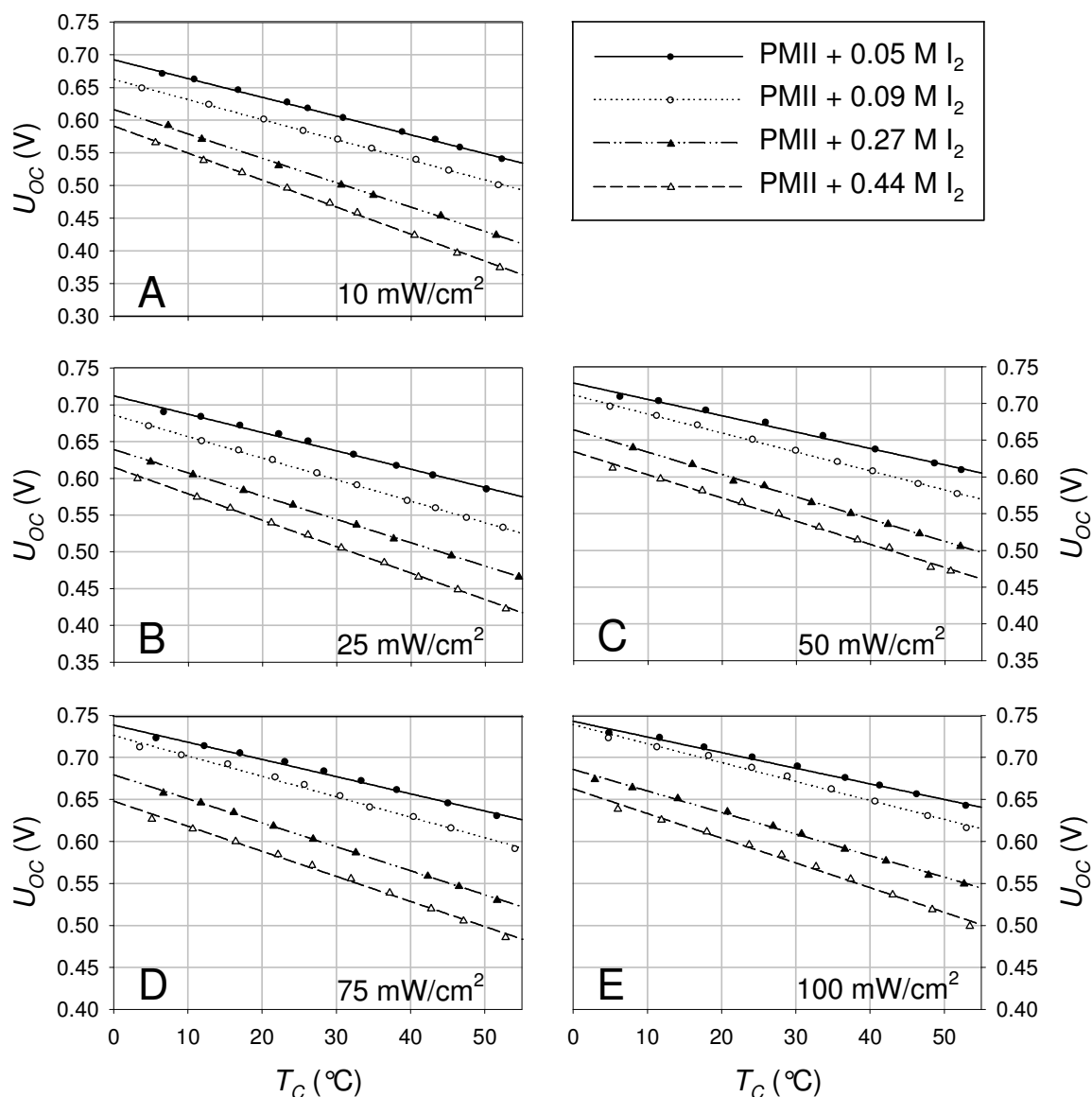


Slika 3.8 Vpliv intenzitete vpadne svetlobe na gostoto kratkostičnega toka za različne koncentracije joda v elektrolitu 0,05, 0,09, 0,27 in 0,44 M. Polna, črtkana in črta-pika-pika-črta označujejo temperaturo celice (5, 25 in 50 °C). Vrednosti gostot kratkostičnih tokov so preračunane na okrogle vrednosti temperature celice s pomočjo linearne interpolacije rezultatov, izmerjenih pri različnih temperaturah celice.

Pri višjih koncentracijah joda (0,27 in 0,44 M), kjer difuzija ne omejuje delovanja celice, in pri vseh temperaturah J_{SC} linearno narašča z G in ni opaziti preloma krivulje. Največji gradient je pri nizki temperaturi celice (5 °C), medtem ko so pri višjih temperaturah gradienti in tokovi manjši zaradi povečevanja rekombinacij. Navidezno z višanjem temperature celice prihaja do vzporednih premikov $J_{SC}(G)$ odvisnosti (slika 3.8, $c[I_2] = 0,44$ M). Pri vmesni koncentraciji joda (0,09 M) je mogoče zaslediti vpliv difuzijske omejenosti in rekombinacij. Pri nizki temperaturi celice (5 °C) je krivulja zaradi difuzijske omejenosti I_3^- ionov prelomljena, pri sobni temperaturi pa so doseženi optimalni pogoji delovanja, zato J_{SC} linearno narašča z največjim gradientom. Pri višjih temperaturah celice (50 °C) postajajo rekombinacije močnejše, zato so gradient in tokovi nižji in krivulja se navidezno vzporedno premakne proti višjim intenzitetam svetlobe v primerjavi s 25 °C.

3.1.3 Napetost odprtih spenk DSSC z elektrolitom na osnovi PMII

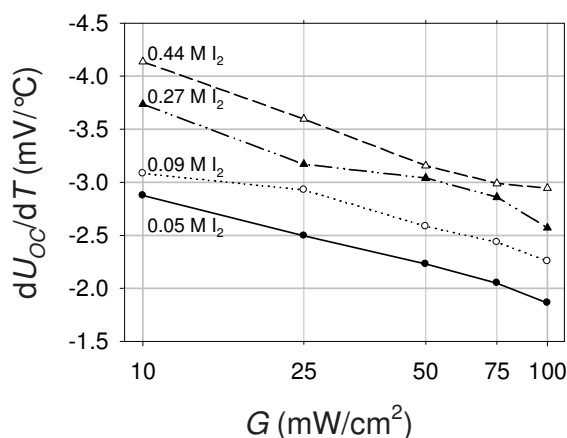
Temperaturna odvisnost napetosti odprtih spenk (U_{OC}) za DSSC z različno koncentracijo joda v elektrolitu na osnovi PMII, izmerjena pri različnih intenzitetah svetlobe, je prikazana na sliki 3.9. Napetost odprtih spenk linearno upada z naraščajočo temperaturo celice, ne glede na intenziteto vpadne svetlobe ali koncentracije I_2 v elektrolitu, spreminja se le strmina oz. naklon premic, ki odraža negativni temperaturni koeficient napetosti odprtih spenk.



Slika 3.9 Temperaturna odvisnost napetosti odprtih spenk, izmerjena pri intenziteti svetlobe 10, 25, 50, 75 in 100 mW/cm². Posamezni simboli ponazarjajo meritve DSSC z 0,05, 0,09, 0,27 in 0,44 M koncentracije I_2 v PMII-elektrolitu, medtem ko premice prikazujejo linearno ujemanje z izmerjenimi podatki.

Iz slike 3.9 smo vsem celicam z različno koncentracijo joda, izmerjenim pri različnih intenzitetah vpadne svetlobe, povzeli negativni temperaturni koeficient napetosti odprtih

spenk dU_{OC}/dT , rezultati pa so prikazani na sliki 3.10. Absolutna vrednost temperaturnega koeficienta dU_{OC}/dT narašča z naraščajočo koncentracijo joda v elektrolitu, kar je po mnenju Krona in sodelavcev [57] povezano z večjo verjetnostjo rekombinacij. Kron [58] je izmeril temperaturno odvisnost napetosti odprtih spenk klasičnih elektrokemijskih sončnih celic z elektrolitom na osnovi acetonitrila kot tudi za elektrokemijske sončne celice, kjer je vloga elektrolita zamenjana s p-tipom polprevodnika. V obeh primerih napetost odprtih spenk linearno upada z naraščajočo temperaturo celice. Napetostni temperaturni koeficienti so bili določeni iz slike 1 [58] in znašajo $-1,5 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ za klasične elektrokemijske sončne celice in $-1,7 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ za elektrokemijske sončne celice, kjer je vloga elektrolita zamenjana s p-tipom polprevodnika. V primeru DSSC z elektrolitom na osnovi PMII so dU_{OC}/dT koeficienti pri $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ med $-1,8$ in $-3,0 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ (slika 3.10).

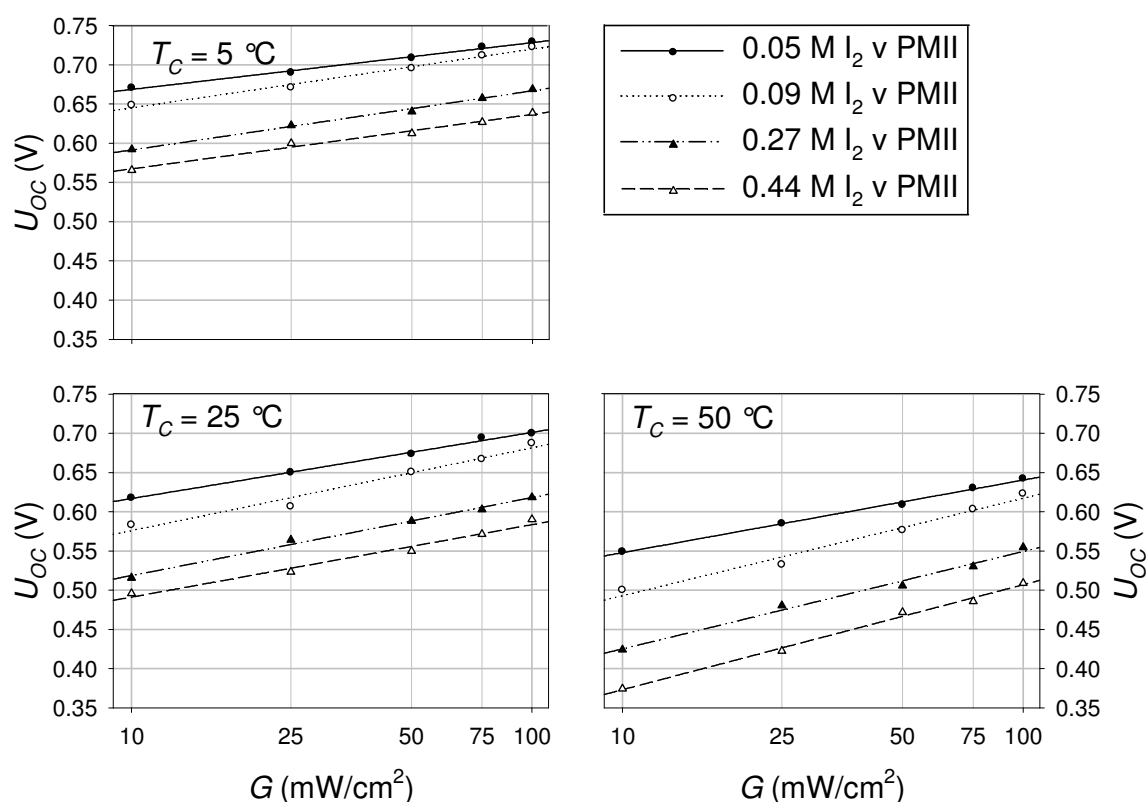


Slika 3.10 Odvisnost vrednosti napetostnega temperaturnega koeficienta celic (dU_{OC}/dT) od koncentracije joda v elektrolitu in od intenzitete vpadne svetlobe.

Absolutna vrednost dU_{OC}/dT se z upadajočo intenziteto vpadne svetlobe povečuje (linearna odvisnost v semi-logaritemskem grafu). Pri intenziteti vpadne svetlobe $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ so bile izmerjene mnogo večje absolutne vrednosti dU_{OC}/dT (med $-2,9$ in $-4,1 \text{ mV}/^\circ\text{C}$), kar znaša preko $-1 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ na dekada. To se lahko ponovno razloži z manjšo stopnjo generacij pri nižji intenziteti svetlobe, zato difuzija I_3^- iona ne omejuje delovanja celice, temveč postanejo omejujoče rekombinacije, kar se posledično odrazi v zvečanju absolutne vrednosti dU_{OC}/dT . To je skladno s študijo temperaturne odvisnosti Lobata in sodelavcev [63], ki so proučevali temperaturno odvisnost U_{OC} elektrokemijskih sončnih celic. Tudi oni so opazili linearen upad U_{OC} z naraščajočo temperaturo celice, njihove simulacije pa kažejo, da je mogoče najti večje absolutne vrednosti koeficientov dU_{OC}/dT pri nižjih intenzitetah vpadne svetlobe, hkrati pa absolutna vrednost dU_{OC}/dT logaritemsko upada z naraščajočo intenziteto vpadne svetlobe. Trendi, kot jih je pokazala teoretična simulacija, se odlično ujemajo z našimi meritvami (slika 3.10).

Na sliki 3.11 je prikazana odvisnost U_{OC} od G , izmerjena za celice z različno koncentracijo joda v PMII elektrolitu pri različnih temperaturah celic. Izmerjene napetosti logaritemsko naraščajo z naraščajočo intenziteto vpadne svetlobe in se dobro ujemajo s trendom, ki ga narekuje enačba 3.2. Enačba opisuje odvisnost napetosti odprtih sponk od temperature celice, v njej pa označuje: n – diodni faktor kvalitete, J_L – gostota svetlobno generiranega toka (ustreza gostoti kratkostičnega toka), J_S – gostota toka nasičenja, medtem ko U_T označuje termično napetost, definirano kot $U_T = k \cdot T / q$, pri čemer je k – Boltzmannova konstanta, T – absolutna temperatura in q – osnovni naboj.

$$U_{OC}(T) = n \cdot U_T \cdot \ln\left(\frac{J_L}{J_S} + 1\right) \quad \text{enačba 3.2}$$



Slika 3.11 Odvisnost napetosti odprtih sponk od intenzitete vpadne svetlobe, izmerjene pri različnih temperaturah celice (5, 25 in 50 °C). Različni simboli prikazujejo meritve celic z različno koncentracijo joda v elektrolitu (0,05, 0,09, 0,27 in 0,44 M), medtem ko črte ponazarjajo ujemanje izmerjenih napetosti z enačbo 3.2.

Ponovno je mogoče opaziti, da so napetosti pri nizkih temperaturah celice in nizkih koncentracijah joda v elektrolitu večje. Poleg tega napetost hitreje narašča z naraščajočo intenziteto vpadne svetlobe pri višjih temperaturah celice, spremembe U_{OC} , ob zvečanju intenzitete vpadne svetlobe z 10 na 100 mW/cm^2 , pa so med 60 in 134 mV. Podobne rezultate je dobil tudi Lie s sodelavci [62], ki je prav tako izdelal elektrokemijske sončne celice z različno koncentracijo joda v elektrolitu na osnovi 3-metoksi

propilnitrila, etilen karbonata ali propilen karbonata in celicam pri sobni temperaturi pomeril U_{OC} pri različnih intenzitetah svetlobe. Tudi on je opazil logaritemsko naraščanje U_{OC} z naraščajočo intenziteto svetlobe, napetost pa se je v povprečju povečala za 64 mV pri povečanju intenzitete vpadne svetlobe z 10 na 100 mW/cm² [62].

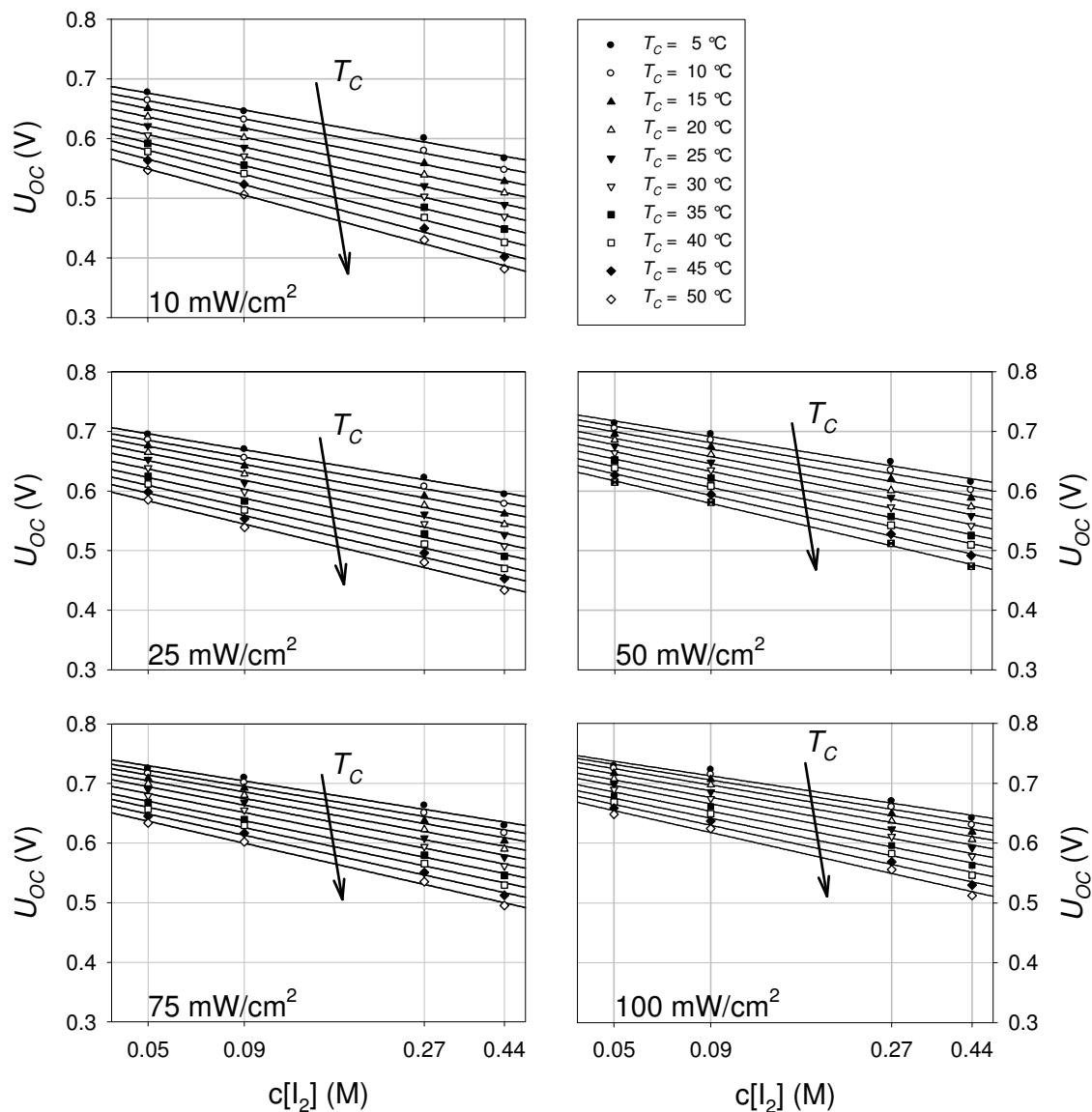
Na U_{OC} močno vpliva tudi koncentracija dodanega joda v elektrolitu. U_{OC} logaritemsko upada z naraščajočo koncentracijo joda v elektrolitu (slika 3.12), kar je skladno s teoretično študijo idealnega stika polprevodnik–elektrolit [64]. Ker je bilo pri meritvah težko vedno zagotoviti natančno okroglo vrednost temperature celice, so v tem primeru posamezne vrednosti preračunane na okrogle vrednosti temperature celice s pomočjo linearne interpolacije rezultatov, izmerjenih pri različnih temperaturah celice. Skozi izračunane točke je z metodo najmanjših kvadratov izrisana preprosta logaritemska odvisnost, kot jo narekuje enačba 3.3, ki kaže ujemanje meritev s teoretičnimi

$$U_{oc}(c[I_2]) = U_{oc_0} + a \cdot \log(c[I_2]) \quad \text{enačba 3.3}$$

vrednostmi. Naklon teh krivulj (koeficient a v enačbi 3.3) predstavlja padec napetosti odprtih sponk ob povečanju koncentracije joda v elektrolitu za faktor 10. Omenjeni padci napetosti so za DSSC s PMII-elektrolitom pri različnih temperaturah celice in intenzitetah vpadne svetlobe zbrani v tabeli 3.1.

Tabela 3.1 Vrednosti parametra a oz. padci napetosti odprtih sponk ob povečanju koncentracije joda v elektrolitu za faktor 10 ($a = U_{oc}(10 \cdot c[I_2]) - U_{oc}(c[I_2])$), ki smo ga izmerili pri različnih intenzitetah svetlobe in temperaturah celice za DSSC s PMII-elektrolitom.

T_C (°C)	G (mW/cm ²)				
	10	25	50	75	100
5	-112	-105	-103	-100	-96
10	-120	-111	-109	-106	-103
15	-128	-118	-114	-111	-107
20	-134	-124	-120	-116	-111
25	-139	-129	-124	-121	-115
30	-144	-133	-129	-125	-121
35	-151	-137	-134	-128	-126
40	-160	-144	-137	-135	-131
45	-167	-147	-142	-140	-137
50	-171	-153	-148	-145	-143



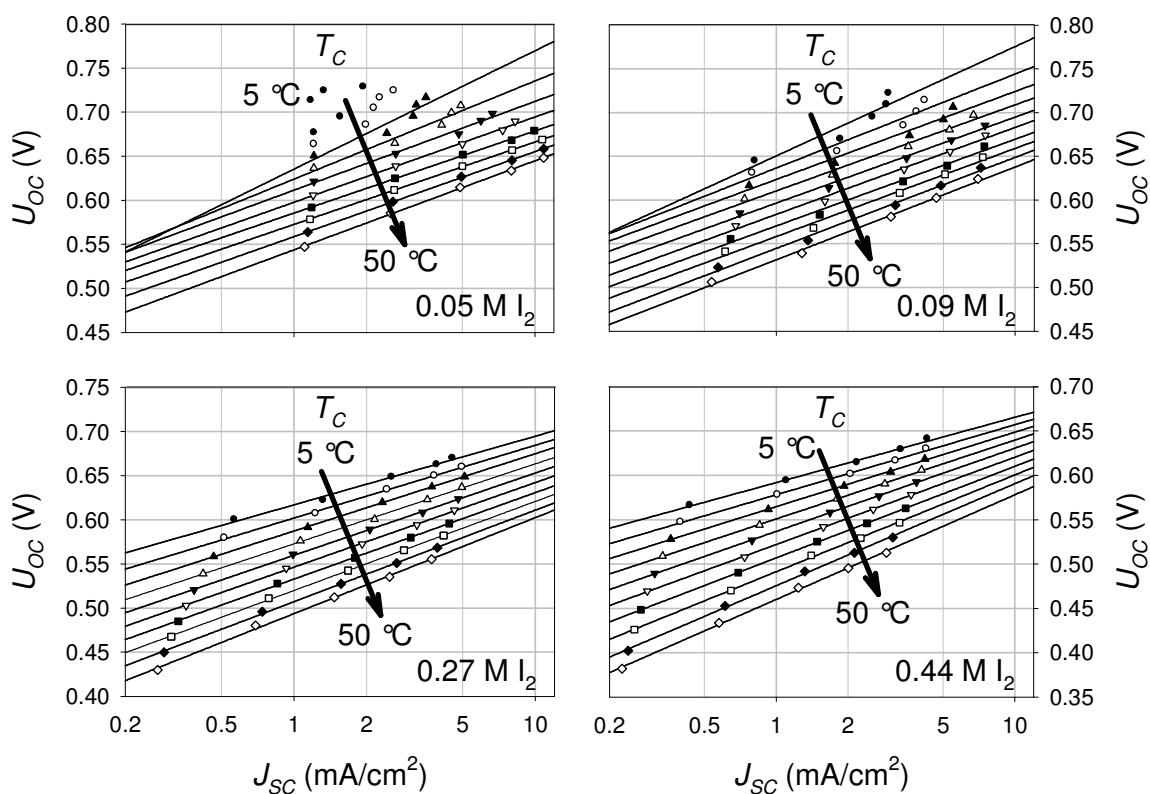
Slika 3.12 Odvisnost U_{OC} od koncentracije joda v elektrolitu pri različnih intenzitetah vpadne svetlobe za različne temperature celice. Posamezne točke predstavljajo vrednosti napetosti odprtih sponk, ki so preračunane na okrogle vrednosti temperatur celice s pomočjo linearne interpolacije rezultatov, izmerjenih pri različnih temperaturah celice, polne črte pa prikazujejo ujemanje z enačbo 3.3.

Padci napetosti odprtih sponk so med 100 in 170 mV/dekado in monotonno naraščajo z naraščajočo temperaturo celice in monotonno upadajo z naraščajočo intenziteto vpadne svetlobe. Podobne zakonitosti je mogoče zaslediti pri temperaturnem koeficientu napetosti odprtih sponk, kjer so bile spremembe prav tako večje pri nižji intenziteti svetlobe in višji koncentraciji joda, tj. pri pogojih, kjer so spremembe rekombinacije izrazitejšje. Zato je mogoče obe odvisnosti, temperaturno odvisnost in odvisnost glede na koncentracijo joda v elektrolitu poenotiti. Večja kot je sprememba U_{OC} s koncentracijo joda ali s temperaturo celice, tem bolj rekombinacije omejujejo delovanje celice.

Naslednji obravnavan parameter je diodni faktor kvalitete. Običajno se ga lahko določi iz temnih tokovno-napetostnih karakteristik sončnih celic, kot smo jih opisali v razdelku 2.1.2.3, mogoče pa ga je določiti tudi iz meritev sončne celice pri dveh različnih intenzitetah vpadne svetlobe (enačba 3.4). Slednjo metodo smo uporabili tudi mi in določili diodni faktor kvalitete elektrokemijske sončne celice z različno koncentracijo joda v elektrolitu in za različne temperature celice.

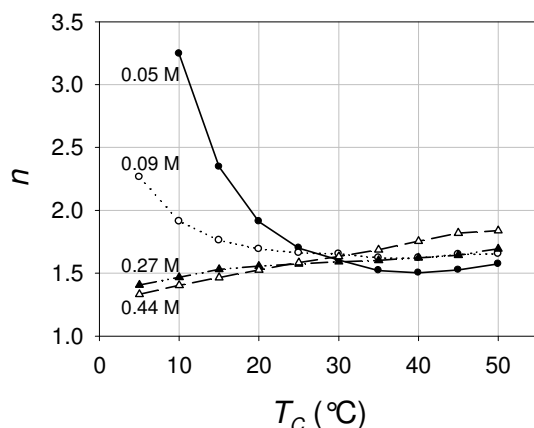
$$U_{oc}(G_2) - U_{oc}(G_1) = n \cdot U_T \ln\left(\frac{J_{sc}(G_2)}{J_{sc}(G_1)}\right) \quad \text{enačba 3.4}$$

Na sliki 3.13 so v semi-logaritemskem merilu prikazane izmerjene dvojice $J_{sc}-U_{oc}$, ki so za celice, ki imajo različno koncentracijo joda v elektrolitu, izmerjene pri različnih intenzitetah vpadne svetlobe kot tudi pri različnih temperaturah celice. Posamezni $J_{sc}-U_{oc}$ pari so ponovno preračunani na okrogle vrednosti temperatur celice s pomočjo linearne interpolacije rezultatov, izmerjenih pri različnih temperaturah celice, polne črte pa prikazujejo ujemanje s preprosto logaritemsko enačbo 3.2.



Slika 3.13 $J_{sc}-U_{oc}$ pari celic z različno koncentracijo joda v elektrolitu, izmerjeni pri različnih intenzitetah vpadne svetlobe za različne temperature celice. Posamezni $J_{sc}-U_{oc}$ pari so preračunani na okrogle vrednosti temperatur celice s pomočjo linearne interpolacije k dejanskim meritvam, izmerjenim pri različnih temperaturah celice, polne črte pa prikazujejo ujemanje z enačbo 3.2.

Izmerjeni rezultati se relativno dobro ujemajo s preprosto enačbo 3.2. Do večjih razlik prihaja le v primeru velike difuzijske omejenosti ($T_C = 5\text{ °C}$ in $c[\text{I}_2] = 0,05\text{ M}$). V tem primeru J_{SC} ne narašča z naraščajočo intenziteto svetlobe, zato pri teh pogojih delovanja nismo določili diodnega faktorja kvalitete. Nakloni premic iz slike 3.13 ustrezajo produktu $n \cdot U_T$, zato je iz naklonov mogoče neposredno določiti diodne faktorje kvalitete. Na sliki 3.14 so prikazani za različne temperature celice in različne koncentracije I_2 v elektrolitu, medtem ko tabela 3.2 podaja diodne faktorje kvalitete za različne koncentracije I_2 v elektrolitu pri temperaturi celice 25 °C .



Slika 3.14 Odvisnost diodnega faktorja kvalitete (n) elektrokemijske sončne celice od temperature celice za različne koncentracije joda v elektrolitu. Faktor je določen kot naklon premice grafa $J_{SC}-U_{OC}$ parov (slika 3.13), izmerjenih pri različnih intenzitetah vpadne svetlobe.

Tabela 3.2 Diodni faktor kvalitete (n) elektrokemijske sončne celice s PMII-elektrolitom z različno koncentracijo I_2 , določen pri temperaturi 25 °C .

$c[\text{I}_2]$	0,05	0,09	0,27	0,44
n	1,70	1,66	1,57	1,58

Diodni faktor kvalitete je prav tako močno odvisen od temperature celice in od koncentracije joda v elektrolitu. Pri celici z najnižjo koncentracijo joda in pri nizki temperaturi je celica difuzijsko omejena in njen tok zelo počasi narašča z naraščajočo intenziteto svetlobe, zato je diodni faktor kvalitete elektrokemijske sončne celice zelo velik, kar 3.2, z naraščanjem temperature celice pa postaja difuzija vedno manj omejujoča, zato vrednost diodnega faktorja kvalitete upada z naraščajočo temperaturo in doseže minimalno vrednost 1,5 pri 40 °C . Pri višjih T_C se vrednost diodnega faktorja kvalitete ponovno nekoliko zveča na 1,57, kar je povezano z naraščajočimi rekombinacijami. Pri celici z največjo koncentracijo joda (0,44 M) diodni faktor kvalitete v opazovanem temperaturnem oknu monotono narašča z naraščajočo temperaturo, od vrednosti 1,3 do 1,8, saj postajo tudi rekombinacije izrazitejše. Pri vmesnih koncentracijah joda pa diodni faktor kvalitete upada (0,09 M I_2) oziroma

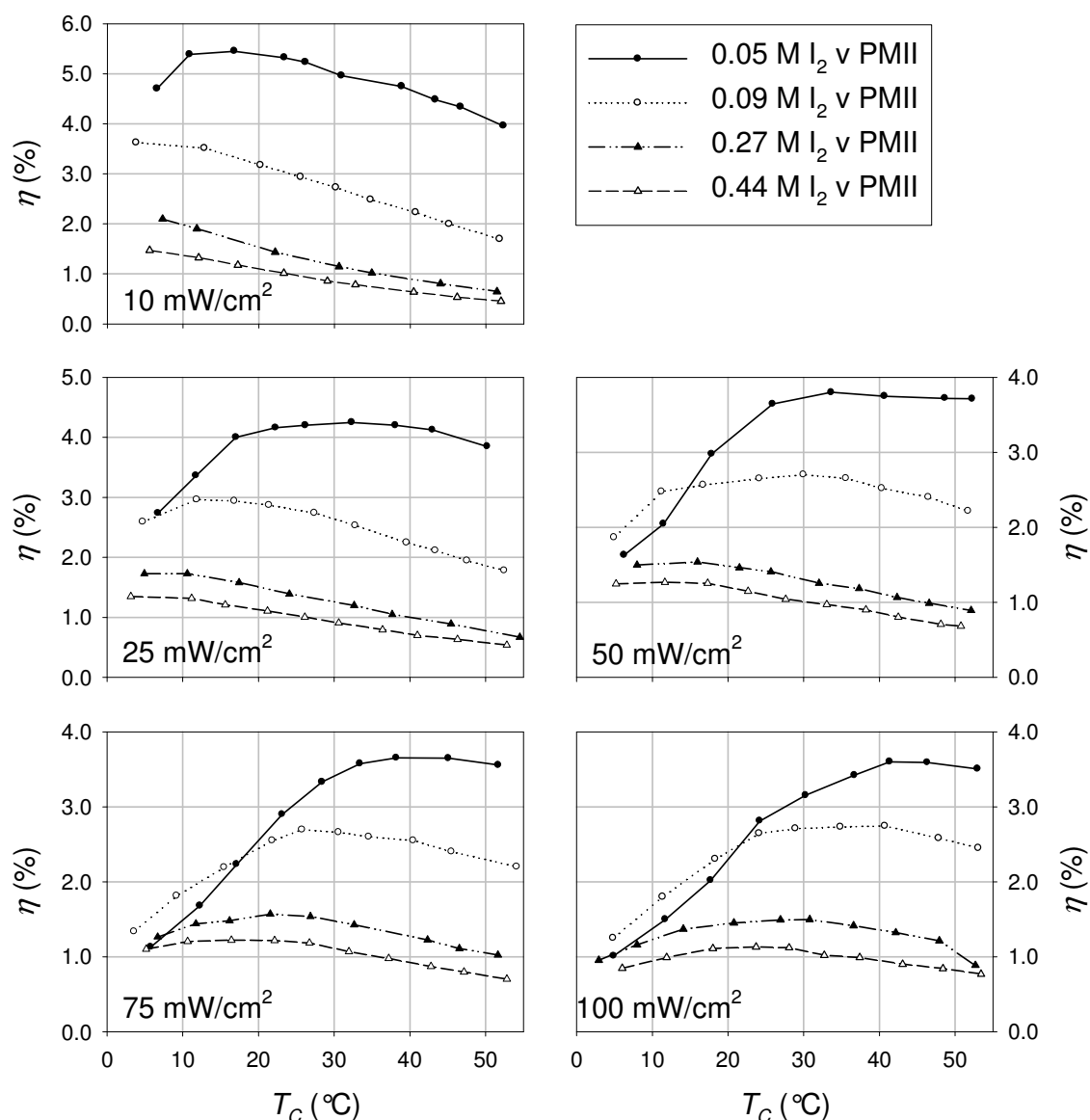
narašča ($0,27 \text{ M I}_2$) z naraščajočo temperaturo, vendar sta obe spremembi relativno manjši kot v primeru obeh skrajnih koncentracij joda. V primeru izdelanih celic diodni faktor kvalitete znaša približno 1,6, če le difuzija oziroma rekombinacije ne omejujejo delovanja, kar sodi v povprečje v literaturi zasledenih vrednosti za različne tipe elektrokemijskih sončnih celic. Tu je mogoče najti najrazličnejše vrednosti za diodne faktorje kvalitete, ki so določeni po identični metodi z merjenjem tokovno-napetostnih karakteristik pri (vsaj) dveh različnih intenzitetah svetlobe. Liu s sodelavci [62] in Peter [14] so določili diodni faktor kvalitete elektrokemijske sončne celice na vrednost okoli 1 [62]. Huang in ostali so določili višjo vrednost 1,4 [16], Södergren in sodelavci [65] pa celo vrednost 2,1. Velike razlike izvirajo iz dejstva, da so različni avtorji uporabljali drugačne nanodelce pri pripravi TiO_2 -plastí in tudi različne elektrolite, zato se pogoji na stiku med aktivno plastjo in elektrolitom različni, kar zagotovo spremeni tudi stopnjo rekombinacij.

3.1.4 Učinkovitost pretvorbe DSSC z elektrolitom na osnovi PMII

Učinkovitost pretvorbe (η) sončne celice (enačba 2.6) je sorazmerna gostoti kratkostičnega toka, napetosti odprtih sponk in polnilnemu faktorju in obratnosorazmerna intenziteti vpadne svetlobe. Čeprav U_{OC} monotono upada z naraščajočo temperaturo, je za celice z najnižjo koncentracijo joda v elektrolitu pričakovati naraščanje učinkovitosti pretvorbe DSSC z naraščajočo temperaturo celice, saj J_{SC} hitreje narašča s temperaturo, kot U_{OC} upada. Temperaturne odvisnosti učinkovitosti pretvorbe celic z različno koncentracijo joda v elektrolitu, osvetljene z različnimi intenzitetami vpadne svetlobe, so prikazane na sliki 3.15.

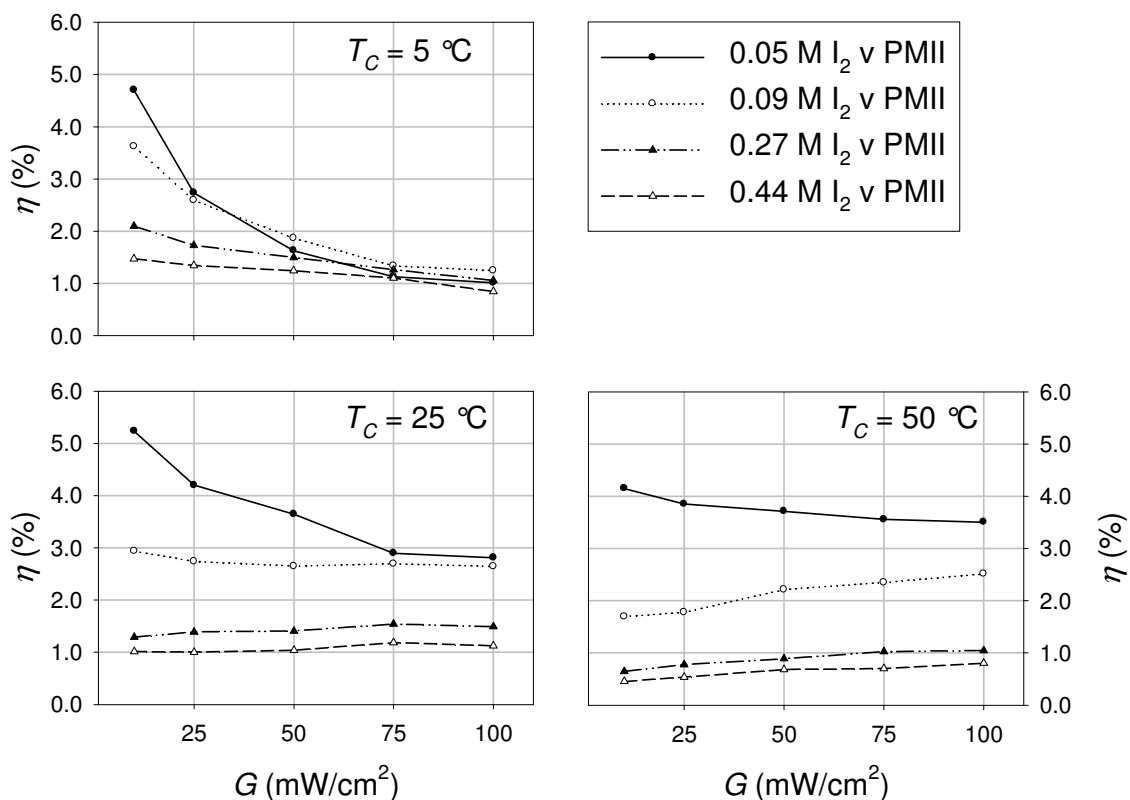
Rezultati potrjujejo naraščanje η z naraščajočo T_C , ko difuzija I_3^- iona omejuje delovanje elektrokemijske sončne celice (nizka koncentracija joda), hkrati pa je, ne glede na intenziteto vpadne svetlobe v opazovanem temperaturnem oknu, učinkovitost pretvorbe celice z najnižjo koncentracijo joda višja od ostalih celic. Pri intenziteti svetlobe 100 mW/cm^2 je bila največja učinkovitost pretvorbe izmerjena pri temperaturi celice $46 \text{ }^\circ\text{C}$, medtem ko je bila pri najnižji intenziteti svetlobe (10 mW/cm^2) učinkovitost pretvorbe večja (skoraj 5,5 %) pri nižji temperaturi celice ($16,8 \text{ }^\circ\text{C}$).

Pri vseh izmerjenih intenzitetah vpadne svetlobe ima odvisnost učinkovitosti pretvorbe od koncentracije joda v elektrolitu in od temperature celice enake trende, kot jih ima na J_{SC} (razdelek 3.1.2). Le maksimalna učinkovitost pretvorbe celice se pojavi pri malo nižjih T_C v primerjavi s temperaturo maksimalnega J_{SC} . Razlog najdemo v temperaturni neobčutljivosti polnilnega faktorja in monotonem upadu U_{OC} z naraščajočo temperaturo celice. Zato se temperatura, pri kateri se oblikuje maksimalna učinkovitost pretvorbe, pojavi pri nižjih vrednostih zaradi naraščanja koncentracije joda v elektrolitu ali zaradi nižanja intenzitete vpadne svetlobe, kar je enako, kot velja za J_{SC} .

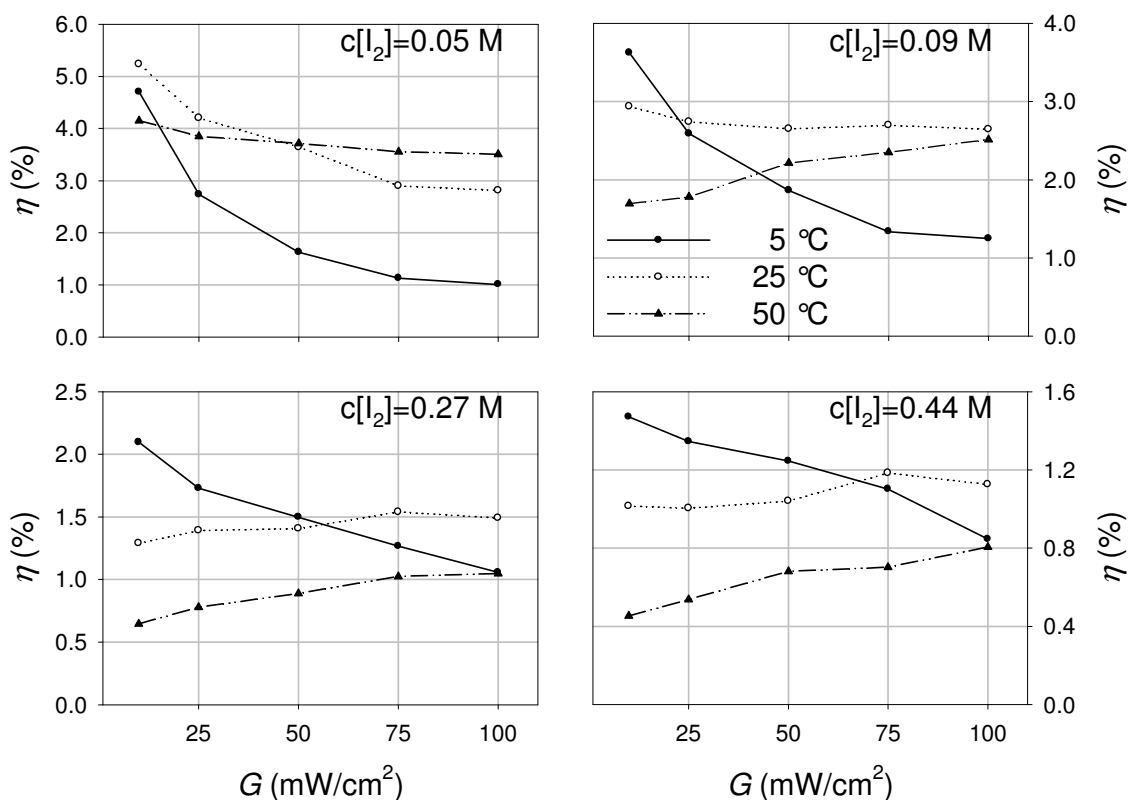


Slika 3.15 Temperaturne odvisnosti učinkovitosti pretvorbe, izmerjene pri različni intenziteti vpadne svetlobe 10, 25, 50, 75 in 100 mW/cm².

Merilni rezultati na sliki 3.16 prikazujejo odvisnost učinkovitosti pretvorbe od intenzitete vpadne svetlobe, tako za celice z različno koncentracijo joda v elektrolitu (0,05, 0,09, 0,27 in 0,44 M) kot tudi za tri različne temperature celice (5, 25 in 50 °C). Rezultati kažejo, da učinkovitost pretvorbe lahko narašča ali upada z naraščajočo intenziteto vpadne svetlobe, lahko pa je celo od intenzitete svetlobe dokaj neodvisna. Zato je gradient $d\eta/dG$ lahko pozitiven ali negativen. Gradient $d\eta/dG$ narašča z naraščajočo koncentracijo joda v elektrolitu in z naraščajočo temperaturo celice. To pomeni, da pri nizki koncentraciji joda v elektrolitu ali nizki temperaturi celice η upada z naraščajočo intenziteto vpadne svetlobe (slika 3.16). Rezultati so skladni s pričakovanji, saj je pri 5 °C in 0,05 M I₂ v elektrolitu J_{SC} neodvisen od intenzitete vpadne svetlobe, zato η upada z naraščajočo G . Pri višjih T_C ali višjih koncentracijah joda je η neodvisna od intenzitete svetlobe ali pa celo narašča z intenziteto vpadne svetlobe. Pri vmesnih intenzitetah pa je η bolj ali manj neodvisna od G .



Slika 3.16 Odvisnost učinkovitosti pretvorbe od intenzitete vpadne svetlobe, izmerjena pri različnih temperaturah celic (5, 25 in 50 °C).



Slika 3.17 Odvisnost učinkovitosti pretvorbe od intenzitete vpadne svetlobe, izmerjena za različne koncentracije joda v PMII-elektrolitu (0,05, 0,09, 0,27 in 0,44 M).

Slika 3.17 ponovno prikazuje odvisnost η od intenzitete vpadne svetlobe, spremenljivka pa je v tem primeru temperatura celice. Pri vseh koncentracijah I_2 v elektrolitu, η identične celice narašča ali upada z naraščajočo G , trend pa je odvisen od temperature celice. Izjema je le celica z najnižjo koncentracijo I_2 v elektrolitu (0,05 M), kjer η pri vseh T_C upada z naraščajočo G , hitrost upadanja pa je pri višjih T_C manjša.

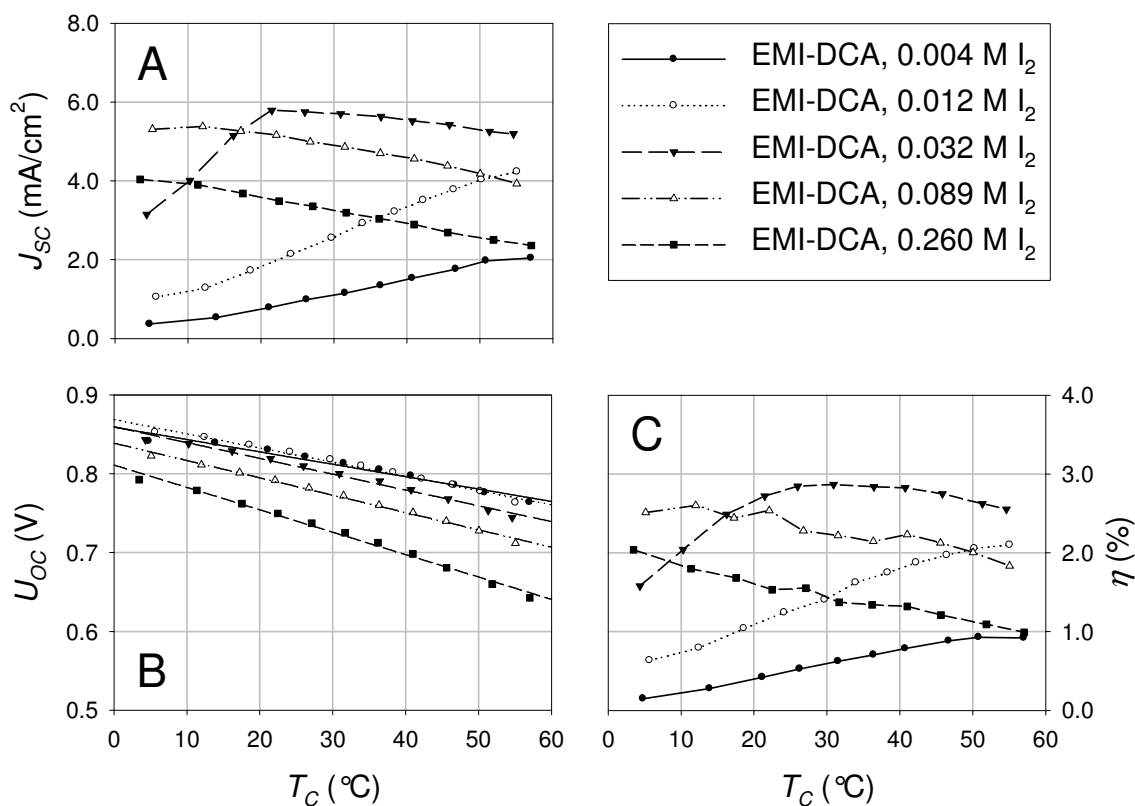
3.2 Elektrolit na osnovi binarnih mešanic ionskih tekočin

Elektrolit, ki je primeren za uporabo v elektrokemijskih sončnih celicah, mora vsebovati vsaj tri osnovne komponente: topilo, vir jodidnega iona in jod. Nekatere 1,3-dialakilimidazolijeve jodidne ionske tekočine združujejo lastnosti topila kot tudi vira jodidnega iona. Tak primer ionske tekočine je PMII, na katerem je bil osnovan preprost elektrolit iz podpoglavja 3.1. Slabost omenjenih elektrolitov je pogosto nizka viskoznost in posledično nizka vrednost difuzijskega koeficienta I_3^- iona v elektrolitu. Omejeno difuzijo se lahko odpravi z večanjem koncentracije joda v elektrolitu, kar sočasno privede do zvečanja rekombinacij v celici in s tem do nižje učinkovitosti pretvorbe. V želji, da bi istočasno ohranili velik difuzijski koeficient I_3^- ionov v elektrolitu in nizko stopnjo rekombinacij, so se uveljavile mešanice dveh (ali več) različnih ionskih tekočin. Ena izmed ionskih tekočin vedno služi kot vir jodidnega iona, najpogosteje je to PMII-ionska tekočina, medtem ko druga ionska tekočina z veliko viskoznostjo služi kot topilo. Elektrolit, osnovan na mešanici dveh ionskih tekočin, ima tako višjo viskoznost, zato je koncentracija dodanega joda v elektrolitu lahko manjša.

Podobno kot v prejšnjem podpoglavju je bil za vir jodidnega iona uporabljen 1-propil-3-metilimidazolijev jodid (PMII, viskoznost 1620 mPa s pri 20 °C), medtem ko so bile za topilo uporabljene različne ionske tekočine 1-etil-3-metilimidazolijev dicianamid (EMI-DCA, viskoznost 21 mPa s pri 25 °C [66]), 1-butil-3-metilimidazolijev tetrafluoroborat (BMI-TFB, viskoznost 120 mPa s pri 25 °C [67]) in 1-etil-3-metilimidazolijev tetracianoborat (EMIB(CN)₄, viskoznost 19,8 mPa s pri temperaturi 20 °C [68]). Vsem trem mešanicam ionskih tekočin je bila okoli njene optimalne koncentracije spremenjena koncentracija joda v elektrolitu, kot je za vsako posamezno mešanico definirano:

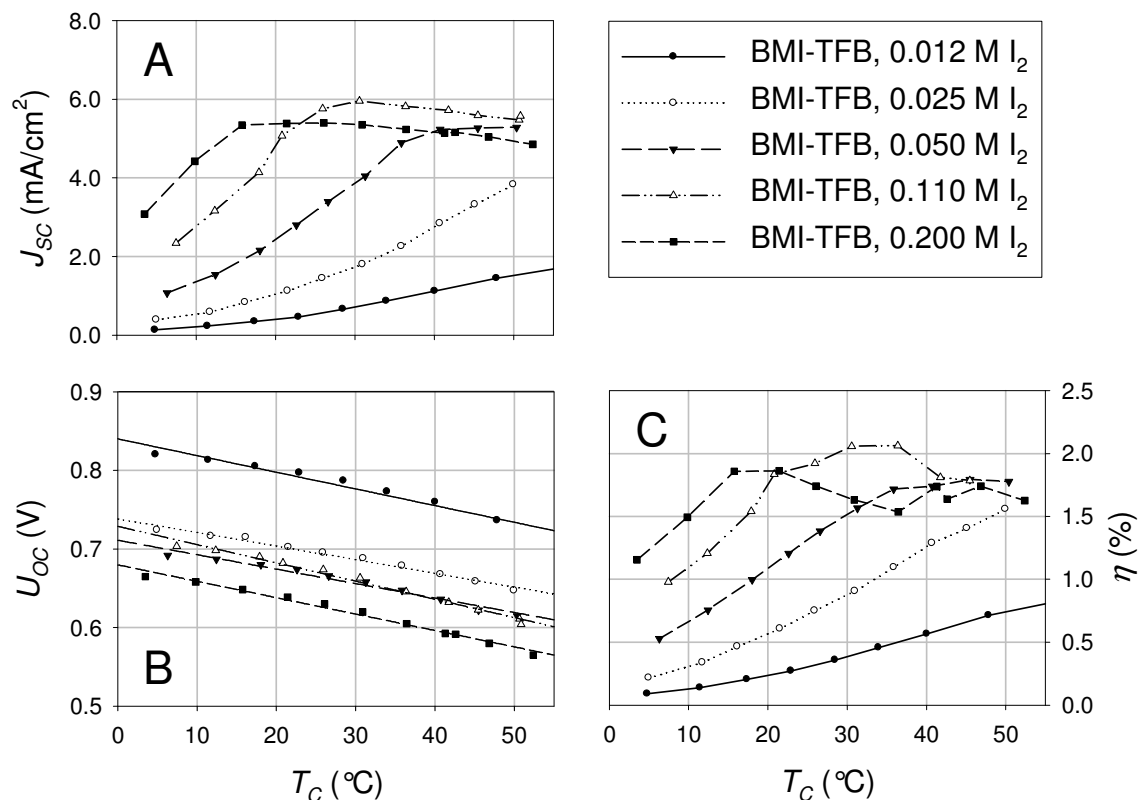
- PMII:EMI-DCA v volumskem razmerju 60 : 40, koncentracija I_2 je bila med 0,004 in 0,26 M,
- PMI:BMI-TFB v volumskem razmerju 60 : 40, koncentracija I_2 je bila med 0,012 in 0,20 M,
- PMII:EMIB(CN)₄ v volumskem razmerju 13 : 7, 0,5 M MBI, 0,1 M gvanidinijev tiocianat, koncentracija I_2 je bila med 0,05 in 0,80 M.

Vsem celicam z različnimi ionskimi tekočinami kot tudi z različno koncentracijo joda je bila pri intenziteti vpadne svetlobe 100 mW/cm^2 izmerjena temperaturna odvisnost pomembnejših parametrov zmogljivosti, ki so prikazani na slikah 3.18, 3.19 in 3.20.

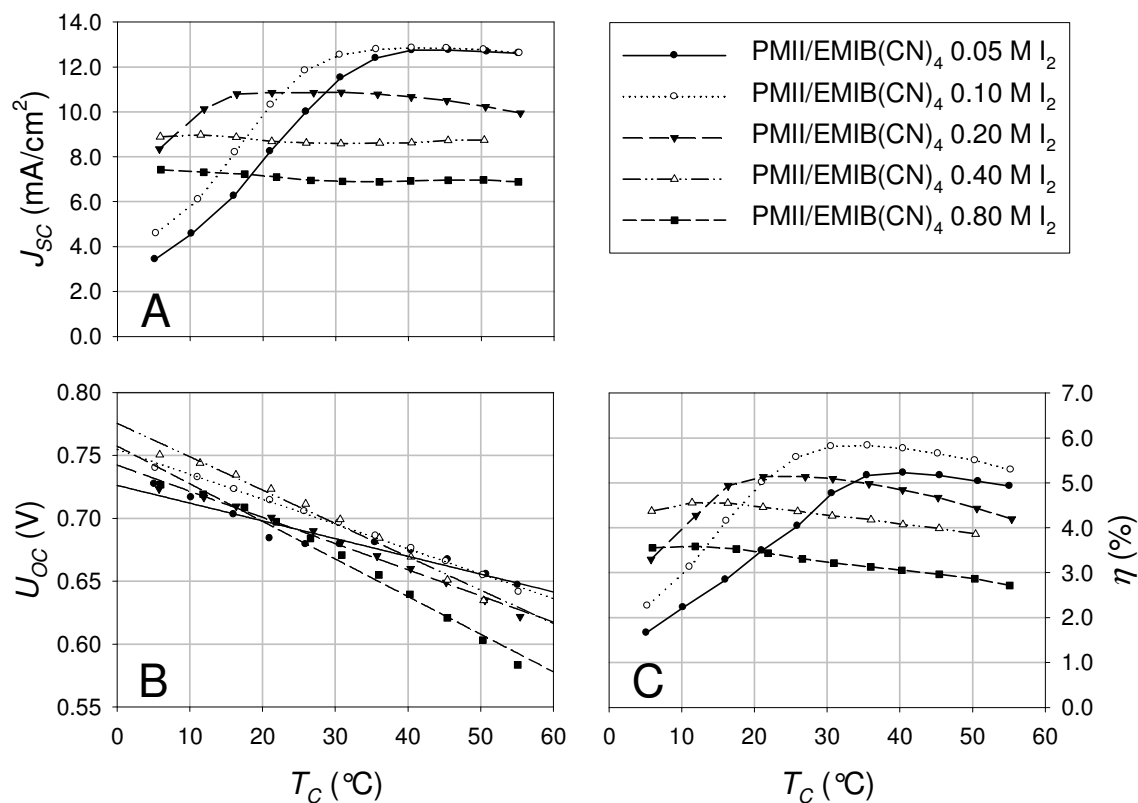


Slika 3.18 Temperaturna odvisnost parametrov elektrokemijskih sončnih celic, katerih elektrolit je osnovan na mešanici dveh ionskih tekočin PMII:EMI-DCA.

Tudi pri mešanicah dveh ionskih tekočin je odvisnost koncentracije dodanega joda v elektrolitu in temperaturna odvisnost J_{SC} identična, kot je bila v podpoglavju 3.1 za celice, osnovane na preprostem elektrolitu s PMII-ionsko tekočino. Difuzijska omejenost elektrolita in rekombinacije so bile ponovno spoznane kot dva mehanizma, ki omejujeta delovanje teh celic. Oba sta močno odvisna tako od koncentracije joda v elektrolitu kot tudi od temperature celice. Večanje koncentracije joda v elektrolitu privede do večje koncentracije I_3^- iona, a hkrati poveča stopnjo rekombinacij, zato se pri določeni koncentraciji joda v elektrolitu pojavi maksimalen J_{SC} . Podoben vpliv ima tudi temperatura celice. Večja kot je, tem večji je difuzijski koeficient I_3^- iona, kar ponovno izboljša difuzijo I_3^- ionov v elektrolitu, a po drugi strani poveča rekombinacije, zato se tudi v temperaturni odvisnosti J_{SC} pri določeni temperaturi oblikuje višek. Temperatura, pri kateri se pojavi višek, se z večanjem koncentracije joda v elektrolitu premakne proti nižjim temperaturam. Edina večja razlika med preprostim elektrolitom na osnovi PMII-ionske tekočine in mešanicama dveh ionskih tekočin je v različni koncentraciji joda v elektrolitu, ki je pri določeni temperaturi celice optimalna za različne elektrolite. Primerjava dveh različnih mešanic ionskih tekočin (PMII:BMI-TFB in



Slika 3.19 Temperaturna odvisnost parametrov elektrokemijskih sončnih celic, katerih elektrolit je osnovan na mešanici dveh ionskih tekočin PMII:BMI-TFB.

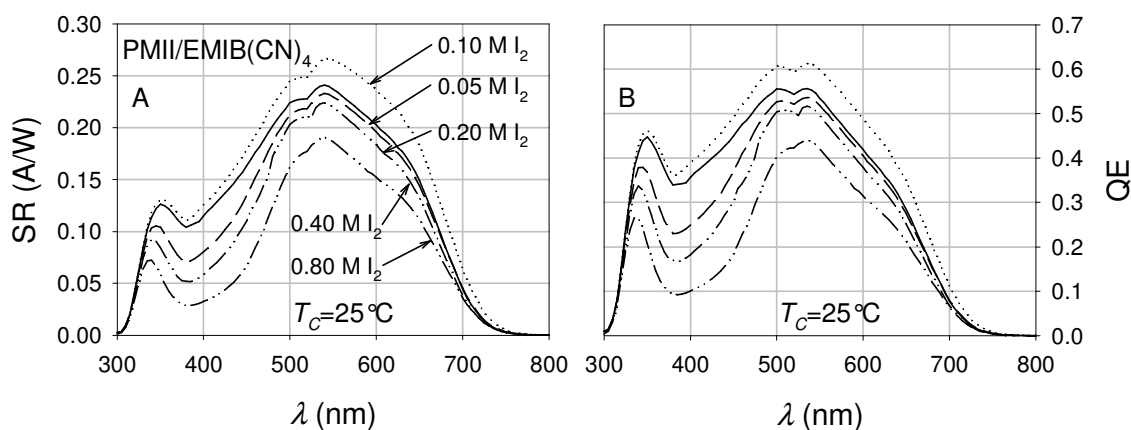


Slika 3.20 Temperaturna odvisnost parametrov elektrokemijskih sončnih celic, katerih elektrolit je osnovan na mešanici dveh ionskih tekočin PMII:EMIB(CN)₄.

PMII:EMI-DCA) z isto ali podobno koncentracijo joda v elektrolitu pokaže, da se maksimalen J_{SC} pojavi pri nižjih temperaturah za elektrolit na osnovi mešanice PMII:EMI-DCA kot pa PMII:BMI-TFB, kar pomeni, da difuzija I_3^- iona v primeru slednjega elektrolita bolj omejuje delovanje celice kot v primeru prvega elektrolita. To je skladno s pričakovanji, saj ima BMI-TFB-ionska tekočina mnogo manjšo viskoznost (120 mPa s pri 25 °C) v primerjavi z EMI-DCA (21 mPa s pri 25 °C) in posledično manjši difuzijski koeficient iona I_3^- ; pri 25 °C je difuzijski koeficient I_3^- iona v mešanici PMII:EMI-DCA $5,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ [69], medtem ko je za več kot polovico manjši ($2,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) za ionsko mešanico PMII:TFB [70].

Tretji elektrolit iz mešanice dveh ionskih tekočin PMII:EMIB(CN)₄ se od ostalih dveh precej razlikuje, saj ionski tekočini nista zmešani v volumskem razmerju 6 : 4, ampak v razmerju 13 : 7. Delež najmanj viskozne PMII-ionske tekočine je tako nekoliko večji, zato mora biti elektrolitu dodana nekoliko višja koncentracija joda v primerjavi z ostalima mešanicama. Druga razlika mešanice PMII:EMIB(CN)₄ v primerjavi z ostalima dvema je v vsebnosti nekaterih drugih dodatkov (metilbenzimidazol, gvanidinijev tiocianat), ki zmanjšujejo rekombinacije in posledično povečajo tok elektrokemijske sončne celice. Zaradi obeh opisanih razlogov optimalne koncentracije joda tretje mešanice ionskih tekočin pri določeni temperaturi ne moremo direktno primerjati z ostalima dvema, sicer pa se vsi izmerjeni rezultati skladajo z izmerjenimi temperaturnimi odvisnostmi in odvisnostmi glede na koncentracijo dodanega joda v elektrolitu na enostavnem elektrolitu PMII/I₂.

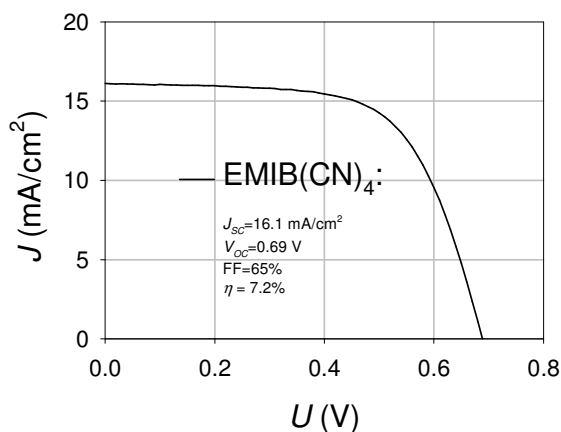
Vsem petim celicam z različno koncentracijo I₂ v elektrolitu, osnovanem na mešanici PMII:EMIB(CN)₄, smo izmerili tudi spektralni odziv in izračunali kvantni izkoristek. Rezultati so prikazani na sliki 3.21. Vseh pet elektrokemijskih sončnih celicah je aktivnih v področju 300–750 nm. Spektralni odzivi sprva preko celotnega valovnega področja naraščajo z naraščajočo koncentracijo joda v elektrolitu in pri določeni koncentraciji joda je SR največji. Nadaljnje povečevanje koncentracije joda privede do



Slika 3.21 Spektralni odziv (A) in kvantni izkoristek (B) elektrokemijskih sončnih celic na osnovi mešanice dveh ionskih tekočin PMII:EMIB(CN)₄ z različno $c[I_2]$.

zmanjševanja spektralnega odziva preko celotnega opazovanega valovnega področja. Upad je še posebno izrazit v valovnem področju 350–450 nm, saj v tem področju jod absorbira vpadno svetlobo. Do enakih zaključkov glede absorpcije svetlobe zaradi joda v elektrolitu je pri merjenju spektralnega odziva prišel tudi Nazeeruddin s sodelavci [10], le da je bila pri njih absorpcija svetlobe vidna pri nekoliko višjem območju valovnih dolžin, in sicer 400–500 nm, medtem ko je Ito s sodelavci [3] absorpcijo svetlobe v jodu opazil predvsem pri večjih valovnih dolžinah, in sicer 490–620 nm. Zaradi zahtevane višje koncentracije I_2 v elektrolitu imajo celice z elektrolitom na osnovi ionskih tekočin praviloma slabše spektralne odzive in kvantne izkoristke kot celice, osnovane na acetonitrilu [3].

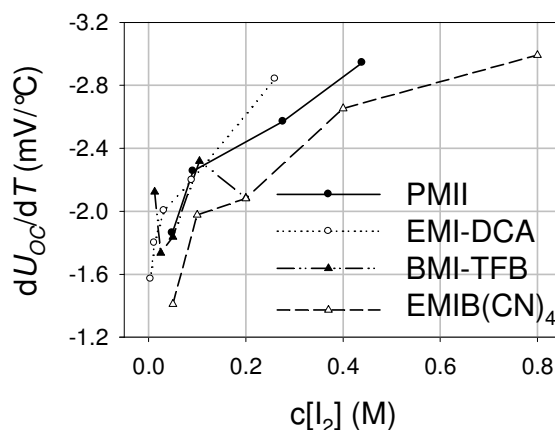
Mešanica PMII:EMIB(CN)₄ je bila dodana v nabor študije najrazličnejših ionskih tekočin predvsem zaradi izredno velike učinkovitosti pretvorbe DSSC, ki jo je z uporabo te ionske tekočine objavil Kuang s sodelavci [68]. Njegova elektrokemijska sončna celice je dosegla zavidljivo 7,6-odstotno učinkovitost pretvorbe, izmerjeno pri intenziteti svetlobe 100 mW/cm² ($J_{SC} = 15,1$ mA/cm², $U_{OC} = 0,702$ V, FF = 71,4 %), vendar z uporabo izboljšane barvila (Ru(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylicacid)(4,4'-bis(2-(4-tert-butylphenoxy)phenyl)ethenyl)-2,2'-bipyridine)(NCS)₂) [68]. Tudi v našem primeru se je ionska tekočina zelo izkazala. Z istim elektrolitom, kot ga je uporabil Kuang s sodelavci [68], je bila na izboljšani aktivni TiO₂-plastici dosežena le nekoliko nižja učinkovitost pretvorbe, in sicer 7,2-odstotna ($J_{SC} = 16,1$ mA/cm², $U_{OC} = 0,69$ V, FF = 65 %), kljub uporabi slabšega komercialno dostopnega barvila N719 (slika 3.22) [71].



Slika 3.22 Tokovno-napetostna karakteristika z največjo pri nas izmerjeno učinkovitostjo pretvorbe elektrokemijske sončne celice na osnovi mešanice dveh ionskih tekočin. Izmerjeni parametri zmogljivosti pri intenziteti vpadne svetlobe 100 mW/cm² so: $J_{SC} = 16,1$ mA/cm², $U_{OC} = 0,69$ V, FF = 65 % in učinkovitost pretvorbe $\eta = 7,2$ %. Elektrolit: PMII/EMIB(CN)₄ v volumskem razmerju 13 : 7, 0,2 M I₂, 0,5 M metilbenzimidazol 0,1 M gvanidinijev tiocinat; barvilo: N719; razmik med elektrodama je 25 μ m.

Temperaturne odvisnosti napetosti odprtih sponk (U_{OC}) celic na osnovi mešanice dveh ionskih tekočin so prikazane na slikah 3.18 B, 3.19 B in 3.20 B. Napetosti U_{OC} ponovno monotonno upadajo z naraščajočo temperaturo celice, kot je veljalo že za elektrolit na osnovi PMII-ionske tekočine v podpoglavju 3.1. Ponovno je padec U_{OC} povezan z večjo verjetnostjo rekombinacij [57]. Absolutna vrednost temperaturnega koeficienta napetosti odprtih sponk dU_{OC}/dT narašča z naraščajočo koncentracijo joda v elektrolitu (slika 3.23). V našem primeru je v opazovanem območju koncentracij joda v elektrolitu pri $G = 100 \text{ mW/cm}^2$ temperaturni koeficient napetosti odprtih sponk celic na osnovi mešanice PMII:EMI-DCA med $-1,5$ in $-2,9 \text{ mV/}^\circ\text{C}$, v primeru PMII:BMI-TFB med $-1,7$ in $-2,3 \text{ mV/}^\circ\text{C}$ ter med $-1,4$ in $-3,0 \text{ mV/}^\circ\text{C}$ za PMII:EMIB(CN)₄.

Odvisnost U_{OC} od koncentracije I_2 v elektrolitu je v primeru mešanice dveh ionskih tekočin bolj kompleksna. Napetost odprtih sponk načeloma prav tako upada z naraščajočo koncentracijo I_2 v elektrolitu, vendar pa različne vrednosti dU_{OC}/dT povzročijo, da se premice $U_{OC}(T_c)$ za različne koncentracije I_2 med seboj sekajo celo v opazovanem temperaturnem oknu. Zato monoton upad U_{OC} z naraščajočo koncentracijo I_2 v elektrolitu velja le v ožjem temperaturnem oknu, tipično le pri višjih temperaturah celice ($> 25 \text{ }^\circ\text{C}$). V tem pogledu teoretična študija Rosenblutha in Lewisa [64] o idealnem stiku polprevodnika z elektrolitom ne velja popolnoma, saj le-ta predvideva zgolj monoton upad U_{OC} z naraščajočo koncentracijo joda v elektrolitu. Neujemanje je mogoče pripisati nepopolnosti teoretičnega modela, saj je obnašanje realnega elektrolita iz mešanice dveh ionskih tekočin in joda (ter številnih ostalih dodatkov v elektrolitu) bistveno kompleksnejše od elektrolita, obravnavanega v teoretični študiji. Hkrati avtorja tudi opozarjata, da številnih procesov nista zajela v model, predvsem zaradi takratnega pomanjkanja bazičnih meritev medsebojne soodvisnosti U_{OC} in temperature celice [64].



Slika 3.23 Odvisnost temperaturnih koeficientov napetosti odprtih sponk (dU_{OC}/dT) od koncentracije joda v elektrolitu za različne mešanice dveh ionskih tekočin. Za primerjavo je dodana tudi odvisnost temperaturnih koeficientov napetosti odprtih sponk od koncentracije joda v PMII-elektrolitu. Vsi koeficienti so izmerjeni pri intenziteti vpadne svetlobe 100 mW/cm^2 .

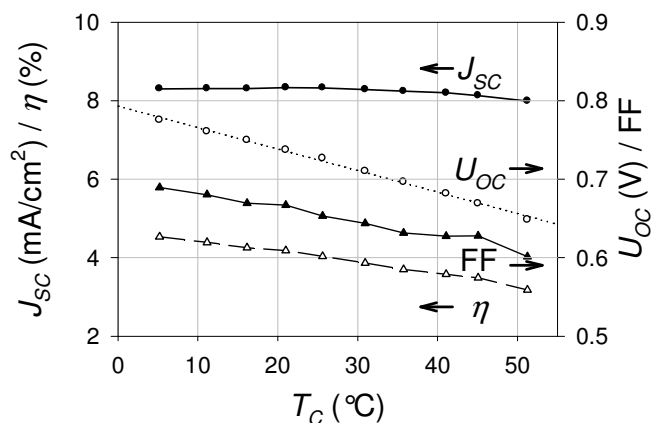
Temperaturna odvisnost učinkovitosti pretvorbe DSSC-celic z elektrolitom na osnovi mešanice dveh ionskih tekočin je prikazana na slikah 3.18 C, 3.19 C in 3.20 C. Ker ima temperatura ponovno velik vpliv na J_{SC} , medtem ko je vpliv na FF in na U_{OC} manjši in na oba pogosto deluje nasprotno, temperaturna odvisnost η večinoma sledi temperaturni odvisnosti J_{SC} . Zato učinkovitost pretvorbe ponovno narašča z naraščajočo T_C , dokler difuzija I_3^- ionov omejuje J_{SC} (nizka koncentracija joda), ko pa postanejo rekombinacije prevladujoče (visoka koncentracija joda), izkoristek upada z naraščajočo T_C . Ponovno se oblikuje vrh η pri določeni temperaturi, kateri pa se z višanjem koncentracije I_2 v elektrolitu oblikuje pri nižjih temperaturah.

3.3 Elektrolit na osnovi topila acetonitrila

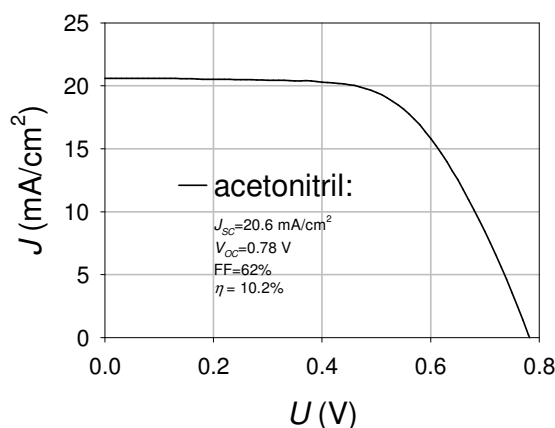
V prejšnjem podpoglavju je bila predstavljena študija elektrolitov na osnovi mešanice dveh ionskih tekočin, od katerih ena služi kot vir jodidnega iona (najpogosteje PMII), medtem ko druga s čim večjo viskoznostjo služi kot topilo. Tako se zveča difuzijski koeficient I_3^- ionov v elektrolitu in praviloma tudi zmogljivost DSSC-celic. Prednost ionskih tekočin je predvsem v njihovem nizkem parnem tlaku. Zato je zatesnjevanje takih celic enostavnejše in so življenjske dobe celic daljše. Po drugi strani se lahko za topilo uporablja acetonitril, ki je v nasprotju z ionskimi tekočinami zelo hlapen. Zato morajo biti takšne DSSC-celice zelo dobro zatesnjene, da je preprečeno izhlapevanje acetonitrila. Po drugi strani pa ima acetonitril zelo visoko viskoznost (0,37 mPa s pri 25 °C [72]) in s tem bistveno višji difuzijski koeficient I_3^- ionov v elektrolitu kot (mešanice) ionske tekočine. Zato tovrstne celice praviloma izkazujejo največje učinkovitosti pretvorbe in so tudi najpogosteje uporabljene pri študijah v številnih laboratorijih po svetu. Zaradi težavnejše zatesnitve celic se nismo zelo intenzivno ukvarjali s tovrstnim elektrolitom, zaradi celovitosti študije elektrolitov pa smo vseeno pomerili temperaturno odvisnost parametrov ene tipične elektrokemijske sončne celice z elektrolitom na osnovi topila acetonitrila (acetonitril, 0,6 M PMII, 0,1 M LiI, 0,05 M I_2 in 0,4 M N-MBI). Rezultati, izmerjeni pri intenziteti svetlobe 100 mW/cm², so prikazani na sliki 3.24. Po pričakovanjih je difuzijski koeficient I_3^- iona dovolj velik in v celotnem T_C intervalu ne omejuje J_{SC} , zato ima temperatura celice le majhen vpliv na J_{SC} . Le pri dovolj velikih temperaturah celice (> 30 °C) začne J_{SC} postopoma upadati zaradi izrazitejših rekombinacij. Polnilni faktor je dokaj neobčutljiv na spremembe temperature celice (FF ≈ 65 %), medtem ko U_{OC} po pričakovanjih monotono upada z naraščajočo T_C z relativno velikim temperaturnim koeficientom -2,7 mV/°C, zato učinkovitost pretvorbe tudi monotono upada z naraščajočo temperaturo celice.

Debelina TiO₂-plasti (C.A., X = 2) pri obravnavani celici je bila samo okoli 7 μm, zato so tokovi in učinkovitosti pretvorbe nizki, vseeno pa rezultati predstavljajo tipično temperaturno odvisnost celice na osnovi acetonitrila. S povečano debelino TiO₂-plasti na 20 μm (C.A., X = 6) in z izbiro drugačne mešanice elektrolita na osnovi acetonitrila

[17] je bila dosežena rekordna učinkovitost pretvorbe, in sicer 10,2-odstotna ($J_{SC} = 20,6 \text{ mA/cm}^2$, $U_{OC} = 0,78 \text{ V}$, $FF = 62 \%$), kar je pri nas najvišja izmerjena učinkovitost pretvorbe elektrokemijske sončne celice, ne glede na vrsto uporabljenega elektrolita [71]. Izmerjena tokovno-napetostna karakteristika rekordne celice je prikazana na sliki 3.25.



Slika 3.24 Temperaturna odvisnost parametrov (J_{SC} , U_{OC} , FF in η) elektrokemijske sončne celice, katere elektrolit je osnovan na topilu acetonitrilu pri intenziteti vpadne svetlobe 100 mW/cm^2 . Premica pri U_{OC} predstavlja linearno ujemanje z izmerjenimi rezultati. Elektrolit: acetonitril, 0,6 M PMII, 0,1 M LiI, 0,05 M I_2 in 0,4 M N-MBI, razmik med elektrodama $25 \mu\text{m}$, enojna C.A. TiO_2 -plast ($X = 2$), barvilo N719.



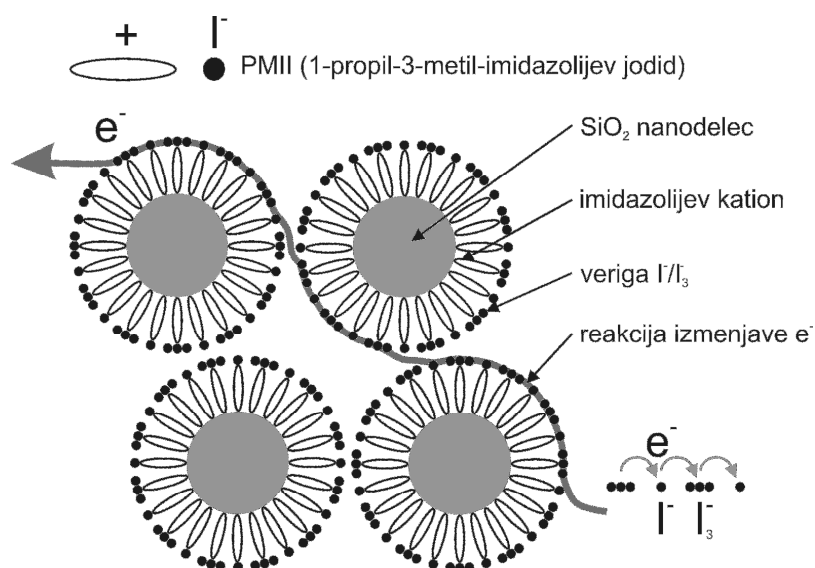
Slika 3.25 Tokovno-napetostna karakteristika z največjo pri nas izmerjeno učinkovitostjo pretvorbe elektrokemijske sončne celice na osnovi topila acetonitrila. Izmerjeni parametri zmogljivosti pri intenziteti vpadne svetlobe 100 mW/cm^2 so: $J_{SC} = 20,6 \text{ mA/cm}^2$, $U_{OC} = 0,78 \text{ V}$ in učinkovitost pretvorbe $\eta = 10,2 \%$. Razmik med elektrodama je bil $25 \mu\text{m}$, debelina TiO_2 -plasti (C.A., $X = 6$) $20 \mu\text{m}$, barvilo N719.

3.4 Kvazitrden elektrolit, strjen z anorganskimi SiO₂-nanodelci in organskimi polimeri

Vsi do sedaj predstavljeni elektroliti so bili osnovani na ionskih tekočinah ali na izredno hlapnem topilu acetonitrilu. Vsi so pri sobni temperaturi tekoči, zato lahko ob neustrezni zatesnitvi celic prihaja do izhlapevanja ali celo puščanja elektrolita. Oboje zmanjšuje življenjsko dobo celic [73] in s tem omejuje komercialno aplikacijo elektrokemijskih sončnih celic. Zato je bilo mnogo raziskav po svetu usmerjenih v študijo strjevanja elektrolitov [32, 74–76] z organskimi [31, 32] ali organsko-anorganskimi mrežami [33] ali celo z dodajanjem anorganskih nanodelcev v elektrolit [37]. Tudi tej tematiki smo se posvetili in v tem podpoglavju bomo predstavili temperaturno odvisnost DSSC-celic z elektrolitom, strjenim z anorganskimi nanodelci in organskimi polimeri.

Kvazitrdni elektroliti, strjeni z anorganskimi nanodelci, so po sestavi enostavni, tekočemu elektrolitu, opisanem v prejšnjih podpoglavjih, pa so dodani anorganski nanodelci. Z dodajanjem anorganskih nanodelcev se viskoznost elektrolita sicer zmanjša, kar naj bi poslabšalo tudi difuzijski koeficient I₃⁻ iona, vendar je za take elektrolite značilna urejena struktura elektrolita, ki je shematsko prikazana na sliki 3.26.

V centru strukture se nahaja anorganski nanodelec, okoli njega pa so adsorbirani imidazolijevi kationi. Celotna struktura je obkrožena z izmenično verigo I⁻ in I₃⁻ ionov. Urejena struktura izboljša delovanje elektrokemijske sončne celice, saj poleg fizične difuzije I₃⁻ iona omogoča tudi drugačen tip prenosa naboja preko t.i. reakcije izmenjave

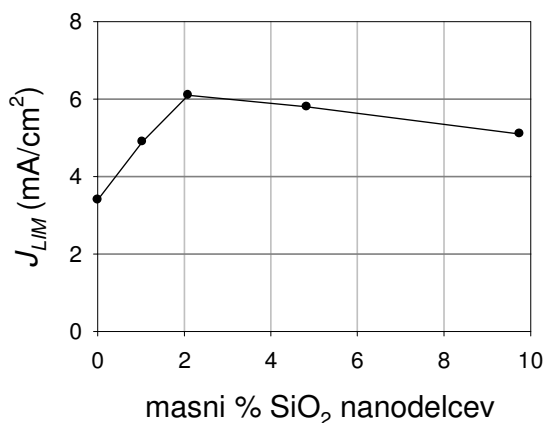


Slika 3.26 Shematski prikaz strukture preprostega elektrolita na osnovi mešanice PMII/I₂, strjenega z anorganskimi nanodelci. Prikazan je tudi mehanizem izmenjave elektrona vzdolž I⁻/I₃⁻ verige.

elektrona (preskakovanje elektrona vzdolž izmenične verige Γ , I_3^- ionov) [37, 39]. Yanagida s sodelavci je prvi opozoril [37], da se lahko učinkovitost pretvorbe elektrokemijske sončne celice relativno poveča za kar 20 %, če so elektrolitu dodani anorganski SiO_2 -nanodelci, čeprav pride do strjevanja elektrolita in s tem do bistvenega zmanjšanja viskoznosti.

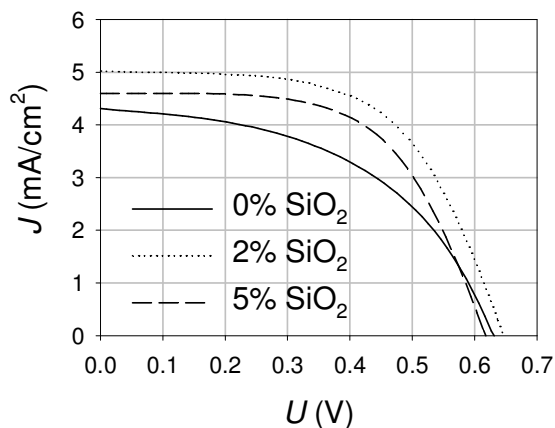
Pri proučevanju kvazitrčnih elektrolitov smo se osredotočili na preprosto ionsko tekočino PMII, ki združuje lastnosti topila in vira jodidnega iona, ionski tekočini pa je bil dodan jod v koncentraciji 0,15 M, ki se je v razdelku 3.1.2 izkazala za optimalno koncentracijo (slika 3.2). Preprostemu elektrolitu je bil dodan različen masni delež anorganskih SiO_2 -nanodelcev (*Aerosil 380*, velikost nanodelca okoli 5 nm), med 0 in 10 masnimi odstotki. Prenos naboja v elektrolitu je bil sprva ovrednoten s pomočjo gostote omejevalnega toka elektrokemijskih simetričnih celic, v drugem delu pa so bile izdelane in pomerjene tudi elektrokemijske sončne celice. Ker na prenos naboja v elektrolitu močno vpliva temperatura, smo proučevali tudi temperaturno odvisnost elektrokemijskih simetričnih in DSSC-celic z različnim masnim deležem SiO_2 -nanodelcev v elektrolitu.

Prenos naboja (fizična difuzija in reakcija izmenjave elektrona vzdolž verige Γ - I_3^-) v elektrolitu se tudi v primeru kvazitrčnega elektrolita lahko ovrednoti s pomočjo gostote omejevalnega toka [50], določenega iz ciklične voltametrije elektrokemijske simetrične celice. Zato smo pomerili gostoto omejevalnega toka elektrokemijskih simetričnih celic za preprost elektrolit (PMII/0,15 M I_2), kateremu je bilo dodano 0, 1, 2, 5 in 10 masnih odstotkov SiO_2 -nanodelcev. Rezultati so prikazani na sliki 3.27. Dodatek 1 masnega odstotka SiO_2 -nanodelcev v elektrolitu poveča J_{LIM} s 3,4 na 4,9 mA/cm². Za elektrolite z večjim deležem nanodelcev (2 in 5 %) je povečanje J_{LIM} še večje, in sicer 6,1 in 5,8 mA/cm², medtem ko dodatno povečevanje deleža nanodelcev do vrednost 10 % zniža J_{LIM} na 5,1 mA/cm², kar je le malo več, kot je v primeru dodatka 1 % SiO_2 .



Slika 3.27 Odvisnost gostote omejevalnega toka elektrokemijskih simetričnih celic (J_{LIM}) od masnega deleža SiO_2 -nanodelcev v elektrolitu. Elektrolit PMII/0,15 M I_2 , temperatura 21 °C, razmik med elektrodama elektrokemijske simetrične celice je 50 μ m.

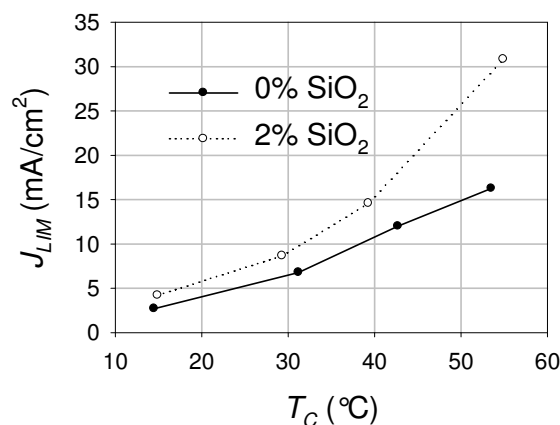
Za analizo vpliva nanodelcev v elektrolitu (PMII/0,15 M I₂) elektrokemijske sončne celice sta bila izbrana masna deleža 2 in 5 %, za primerjavo pa je bil uporabljen tudi elektrolit brez dodatka nanodelcev. Vsem trem celicam so bile izmerjene tokovno-napetostne karakteristike pri standardnih testnih pogojih (100 mW/cm², 25 °C) in so prikazane na sliki 3.28.



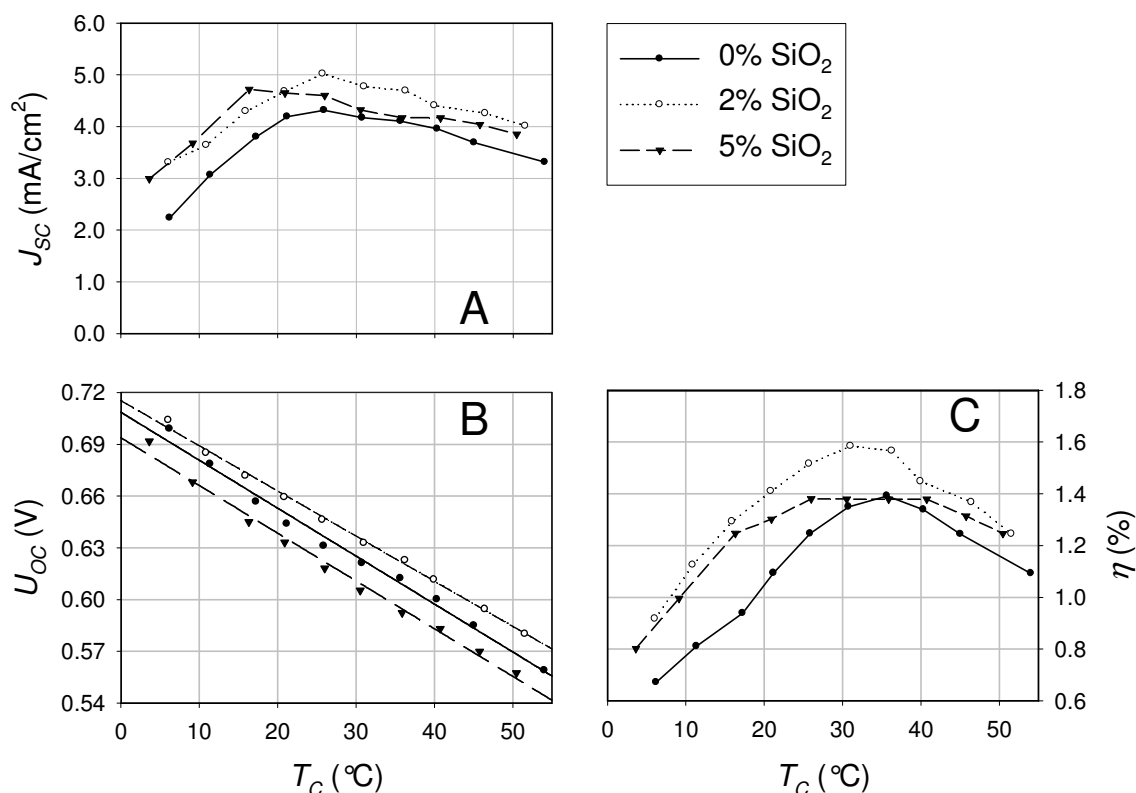
Slika 3.28 Tokovno-napetostne karakteristike elektrokemijskih sončnih celic z elektrolitom na osnovi mešanice PMII/0,15 M I₂ z različnim masnim deležem SiO₂-nanodelcev (0, 2 in 5 %). Karakteristike so bile izmerjene pri standardnih testnih pogojih (100 mW/cm², 25 °C).

Največjo gostoto kratkostičnega toka (5 mA/cm²) je generirala celica z 2-odstotnim masnim deležem SiO₂-nanodelcev, tok pa je bil za 20 % večji v primerjavi s celico brez dodanih nanodelcev. To je skladno z izmerjenimi rezultati enakega elektrolita v elektrokemijskih simetričnih celicah, kjer je isti elektrolit izkazoval največjo gostoto omejevalnega toka J_{LIM} . Ker imajo nanodelci v elektrolitu največji vpliv na J_{SC} , medtem ko je vpliv na U_{OC} in na FF relativno manjši, učinkovitost pretvorbe prevzame enake trende, kot jih ima J_{SC} . Tako 2-odstotni dodatek SiO₂-nanodelcev v elektrolitu zveča η pri standardnih testnih pogojih z 1,2 % na 1,5 %. Enak 20-odstotni relativen prirast v η zaradi dodatka nanodelcev v elektrolitu je izmeril tudi Yanagida s sodelavci [37].

Temperaturna odvisnost prenosa naboja je bila ponovno obravnavana s pomočjo merjenja gostote omejevalnega toka elektrokemijskih simetričnih celic pri različnih temperaturah in je za primer elektrolita brez dodanih nanodelcev in z dodatkom 2 % masnega deleža prikazana na sliki 3.29. Skladno z Arrheniusovim zakonom v obeh primerih J_{LIM} eksponentno narašča z naraščajočo temperaturo, hkrati pa je prirast J_{LIM} pri elektrolitu z nanodelci mnogo večji kot v primeru brez dodanih nanodelcev, saj tu poleg fizične difuzije I₃⁻ iona nastopa tudi mehanizem izmenjave elektrona. Poleg merjenja elektrokemijskih simetričnih celic so bile izmerjene tudi temperaturne odvisnosti parametrov zmogljivosti (J_{SC} , U_{OC} in η) prej omenjenih elektrokemijskih sončnih celic (PMII/0,15 M I₂ in z različnimi masnimi deleži SiO₂: 0, 2 in 5 %). Rezultati, izmerjeni pri intenziteti svetlobe 100 mW/cm², so zbrani v sliki 3.30.



Slika 3.29 Temperaturna odvisnost gostote omejevalnega toka J_{LIM} elektrokemijske simetrične celice s preprostim elektrolitom (PMII/0,15 M I₂) brez dodanih nanodelcev in z 2-odstotnim masnim deležem SiO₂-nanodelcev v elektrolitu.



Slika 3.30 Temperaturna odvisnost parametrov elektrokemijske sončne celice s preprostim elektrolitom (PMII/0,15 M I₂) z različnim masnim deležem anorganskih SiO₂-nanodelcev v elektrolitu: 0-, 2- in 5-odstotnim. Premice v grafu B predstavljajo linearno ujemanje z izmerjenimi rezultati ($G = 100 \text{ mW/cm}^2$, razmik med elektrodama 25 μm).

Pri standardnih testnih pogojih (100 mW/cm^2 , 25 °C) je bila največja gostota kratkostičnega toka izmerjena za celico z 2-odstotnim masnim deležem v elektrolitu, medtem ko je bil v ostalih dveh primerih tok nižji. Vsem izmerjenim celicam je skupna tipična temperaturna odvisnost J_{SC} , kot so jo izkazali vsi do sedaj predstavljeni

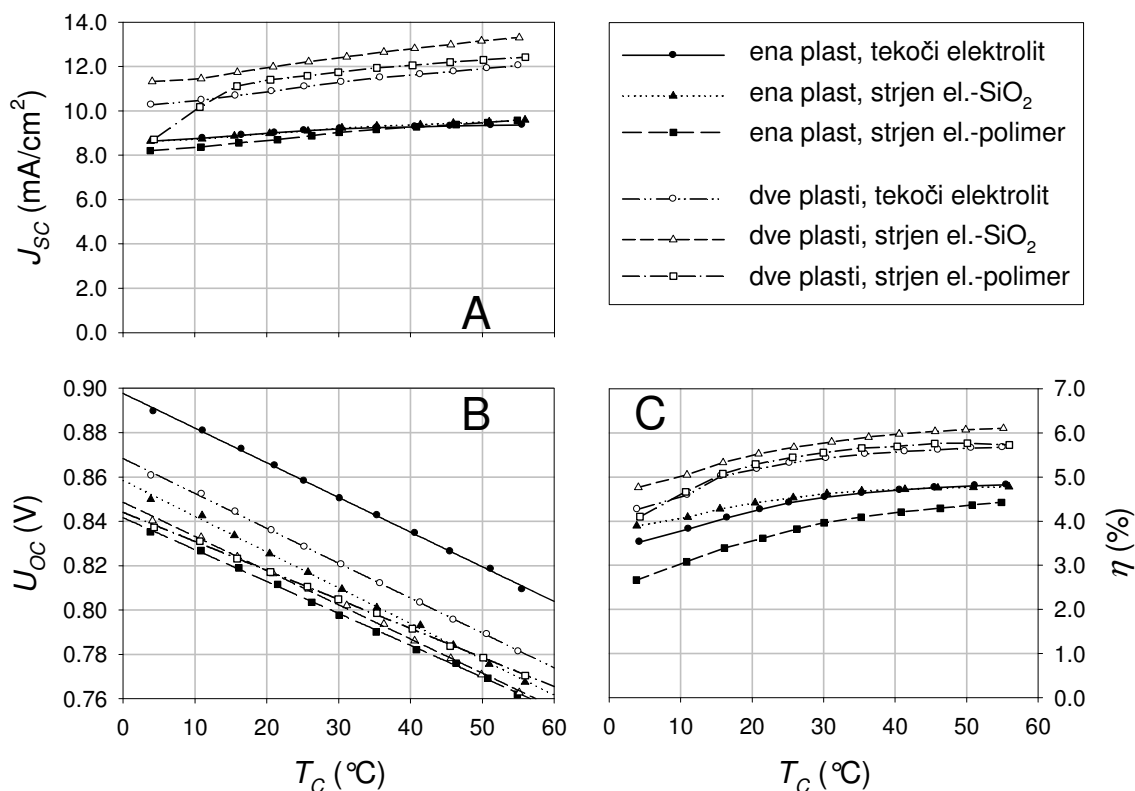
elektroliti. Gostota kratkostičnega toka tudi v tem primeru na začetku narašča z naraščajočo temperaturo celice in zaradi izboljševanja difuzije elektrolita doseže pri določeni temperaturi celice višek. Dodatno povečevanje temperature poveča stopnjo rekombinacij, zato J_{SC} začne postopoma upadati z nadaljnjim naraščanjem temperature. Povečanje masnega deleža nanodelcev v elektrolitu z 0 na 2 % zveča samo absolutno vrednost J_{SC} , medtem ko kritična temperatura ostaja približno 25 °C. Nadaljnje povečanje deleža nanodelcev pa zniža tako absolutno vrednost gostote kratkostičnega toka kot tudi temperaturo maksimalne vrednosti J_{SC} . Slednja se oblikuje pri 15 °C, premik pa je najverjetneje povezan s povečanjem stopnje rekombinacij.

Temperaturna odvisnost napetosti odprtih sponk je prikazana na sliki 3.30 B. V vseh treh primerih napetost linearno upada z naraščajočo temperaturo celice, kar je ponovno povezano z večjo verjetnostjo rekombinacij pri višjih temperaturah [57]. Vrednosti temperaturnih koeficientov napetosti odprtih sponk dU_{OC}/dT se med seboj bistveno ne razlikujejo in so med -2,62 in -2,78 mV/°C, ni pa mogoče najti korelacije med vrednostjo dU_{OC}/dT in dodanim masnim deležem SiO₂-nanodelcev v elektrolitu. Učinkovitost pretvorbe (slika 3.30 C) ponovno posnema temperaturno odvisnost J_{SC} , saj U_{OC} upada, medtem ko FF narašča z naraščajočo temperaturo celice. Zato η narašča z naraščajočo T_C , dokler je delovanje DSSC omejeno z difuzijo I₃⁻ ionov v elektrolitu, pri višjih T_C pa η upada, saj postajajo rekombinacije prevladujoče.

Drugi način strjevanja elektrolitov je s pomočjo organskih polimerov. Obstajajo številni postopki, kako znižati viskoznost elektrolita in s tem znižati puščanje celic [26, 33, 35, 77–88]. Kvazitrdni elektroliti imajo lahko nekoliko slabšo ali pa celo primerljivo ionsko prevodnost kot sorodni tekoči elektroliti [89], zato lahko dosežajo iz njih izdelane elektrokemijske sončne celice še vedno zadovoljive učinkovitosti pretvorbe. Poleg dobre ionske prevodnosti je ključnega pomena tudi dober stik med elektrolitom in barvilom na TiO₂-plastih, zato mora biti elektrolit sposoben penetrirati v nanopore TiO₂-plastih. To je pogosto dokaj težavno, saj moramo elektrolit pred polnjenjem celice segreti na dovolj visoko temperaturo (okoli 80 °C) in ga nato izredno hitro vbrizgati v celico, da še vedno ostane v tekočem stanju. Po drugi strani je prednost strjenega elektrolita v trdni mehanski povezavi med obema elektrodama, zato lahko elektrolit služi tudi kot distančnik med obema elektrodama in s tem preprečuje kratek stik med njima. Poleg omenjenih prednosti izkazujejo kvazitrdni elektroliti tudi izjemno majhen parni tlak in s tem manjšo občutljivost na vrsto zatesnitve in posledično na staranje.

Za študijo kvazitrdnega elektrolita je bil kot referenca uporabljen tekoči elektrolit (70 : 30, propilen karbonat:etilen karbonat, 0,6 M 1-heksil-3-metilimidazolijev jodid, 0,1 M I₂, 0,5 M N-MBI), nato pa je bil elektrolit strjen z organskim polimerom ali pa s SiO₂-nanodelci, z 2-odstotnim masnim deležem, kar je predhodna študija pokazala kot optimalni delež. Za vse tri elektrolite so bile izdelane elektrokemijske sončne celice tako z enojno TiO₂-plastjo kot tudi z dvojno TiO₂-plastjo, vsem celicam pa je bila iz

meritev $I-U$ določena temperaturna odvisnost njihovih najpomembnejših parametrov zmogljivosti (slika 3.31).



Slika 3.31 Temperaturna odvisnost parametrov elektrokemijskih sončnih celic z različnimi elektroliti na enojni (polni simboli) in dvojni plasti (prazni simboli). Krogi označujejo tekoči elektrolit, trikotniki kvazitrdni elektrolit z dodanimi SiO_2 -nanodelci ter kvadrati elektrolit, strjen z organskim polimerom. Premice v grafu B predstavljajo linearno ujemanje z izmerjenimi rezultati ($G = 100 \text{ mW}/\text{cm}^2$, razmik med elektrodama $25 \mu\text{m}$).

Slika 3.31 prikazuje drugačno temperaturno odvisnost gostote kratkostičnega toka celic v primerjavi z do sedaj prikazanimi rezultati. Pri celicah, izdelanih iz enojne TiO_2 -plasti, so vse gostote tokov približno enako velike (okoli $9 \text{ mA}/\text{cm}^2$), zato imajo elektroliti enake električne lastnosti (enako ionsko prevodnost in gostoto omejevalnega toka elektrokemijske simetrične celice) ali je generiran tok celic celo manjši od gostote omejevalnega toka elektrolitov. Prva razlaga ni pravilna, saj se tokovi pri dvojni TiO_2 -plasti med seboj bolj razlikujejo, zato je edino mogoče, da v primeru ene TiO_2 -plasti generacije (absorpcija svetlobe) določajo J_{SC} sončne celice. Vsi tokovi pri enojni TiO_2 -plasti malo naraščajo z naraščajočo T_C ($0,2\text{--}0,3 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$), kar pa ni mogoče pripisati izboljšanju difuzijskega koeficienta I_3^- iona. Prirast toka bi lahko bil posledica nižanja energijske vrednosti LUMO nivoja ali večanja energijske vrednosti HOMO nivoja barvila z naraščajočo temperaturo celice, kar v obeh primerih privede do manjše energijske razlike med HOMO in LUMO nivojem barvila. Tako bi bila energijska razlika pri višjih temperaturah celice manjša, zato vedno več vpadnih fotonov presega

kritično energijo za nastanek generacij elektronov, kar zveča J_{SC} sončne celice. Identičen mehanizem je prisoten tudi pri konvencionalnih sončnih celicah (c-Si) in je glavni vzrok za naraščanje gostote kratkostičnega toka z naraščajočo temperaturo celice ($0,06 \text{ \%}/^\circ\text{C}$) [51], poleg tega pa so tovrstni premiki energijskih nivojev s temperaturo prej pravilo kot izjema. Pri elektrokemijski sončni celici na primer fermijev nivo TiO_2 -plastu upada z naraščajočo temperaturo z vrednostjo $-1,76 \text{ meV/K}$, medtem ko nivo roba prevodnega pasu proti redoks nivoju elektrolita upada za $-0,25 \text{ meV/K}$ [63].

Pri dvojni TiO_2 -plastu se tokovi celic z različnimi elektroliti med seboj razlikujejo. Najvišji tok generira celica, katere elektrolit je strjen z anorganskimi nanodelci, nižja tokova pa sta v primeru elektrolita, strjenega s polimerom, ali v primeru tekočega elektrolita. Vsi tokovi bolj naraščajo z naraščajočo T_C kot pri enojni plasti. Vzrok rasti je ponovno v ožnju HOMO-LUMO energijske razlike ali v povečevanju difuzijskega koeficienta I_3^- iona. Slednji mehanizem je zagotovo prisoten pri celici z dvojno plastjo TiO_2 in s polimernim elektrolitom, saj tu pri nizkih temperaturah celice ($T_C < 20 \text{ }^\circ\text{C}$) tok mnogo hitreje narašča, kot je značilno za mehanizem ožnja HOMO-LUMO energijske razlike. V prid razlaga difuzijske omejenosti celice s polimerom pri nizkih T_C je tudi enakovrednost tokov celice iz enojne in dvojne plasti, kljub boljši absorpciji svetlobe na dvojni plasti.

Napetost odprtih sponk vseh celic je prikazana na sliki 3.31 B. Vrednosti U_{OC} so zaradi izrazitejših rekombinacij pri debelejših plasteh praviloma nižje kot pri tanjših plasteh, podrobneje pa bo vpliv debeline aktivne plasti na pomembnejše parametre elektrokemijske sončne celice predstavljen v podpoglavju 4.1. Ne glede na debelino aktivne plasti je U_{OC} največja v primeru tekočega elektrolita, medtem ko je napetost nižja, če je elektrolit strjen z anorganskimi nanodelci ali z organskim polimerom. U_{OC} ponovno monotono upada z naraščajočo T_C , vrednosti temperaturnega koeficienta napetosti odprtih sponk pa so med $-1,31$ in $-1,61 \text{ mV}/^\circ\text{C}$.

Slika 3.31 C predstavlja temperaturno odvisnost η . Temperaturna odvisnosti η ponovno posnema obnašanje temperaturne odvisnosti J_{SC} , zato v tem primeru η narašča z naraščajočo T_C . Zaradi slabše absorpcije svetlobe je učinkovitost pretvorbe manjša pri celicah z enojno TiO_2 -plastjo, pri obeh debelinah celic pa je najmanjša vrednost η izmerjena za tekoči elektrolit, največja pa za elektrolit, strjen s SiO_2 -nanodelci.

V tem podpoglavju smo se le na kratko posvetili vplivu debeline plasti na parametre elektrokemijske sončne celice, bolj natančna študija vpliva debeline za različne vrste elektrolitov je predstavljena v podpoglavju 4.1.

3.5 Zaključek

V tem poglavju smo se posvetili proučevanju vpliva temperature celice, intenzitete vpadne svetlobe in koncentracije joda v elektrolitu na pomembnejše parametre elektrokemijske sončne celice, izdelane iz različnih vrst elektrolita. Študijo smo začeli s preprostim elektrolitom na osnovi ionske tekočine PMII z različnim deležem joda, sledila je študija kompleksnejših mešanic dveh ionskih tekočin z različnim deležem joda, študija tekočih elektrolitov pa je bila zaključena s tipičnim elektrolitom na osnovi hlapnega acetonitrila. Difuzija I_3^- iona in rekombinacije so bile spoznane kot dva mehanizma, ki najpogosteje omejujeta zmogljivost elektrokemijskih sončnih celic. Naraščanje koncentracije joda v elektrolitu ali naraščanje temperature celice na splošno povečujeta difuzijo I_3^- ionov, vendar po drugi strani povečujeta stopnjo rekombinacij. Ker sta si v tem pogledu oba procesa nasprotna, se pri določeni temperaturi celice pojavi vrh J_{SC} . Vrh J_{SC} se oblikuje pri nižjih T_C , tem večja je koncentracija dodanega joda. Pri nižjih intenzitetah vpadne svetlobe se generira manjše število elektronov, zato je difuzijsko omejevanje bolj zanemarljivo, izrazitejše pa postanejo rekombinacije. Zato se vrh J_{SC} premakne proti nižjim T_C z nižanjem intenzitete vpadne svetlobe. Z izjemo ekstremne difuzijske omejenosti J_{SC} linearno narašča z naraščajočo intenziteto vpadne svetlobe, prirast toka pa je manjši, če je celica omejena z rekombinacijami ali difuzijo. Napetost odprtih sponk linearno upada tako z naraščajočo koncentracijo joda v elektrolitu kot tudi z naraščajočo T_C , medtem ko logaritemsko narašča z naraščajočo intenziteto vpadne svetlobe. Absolutna vrednost temperaturnega koeficienta napetosti odprtih sponk narašča z naraščajočo koncentracijo joda ali upadajočo intenziteto vpadne svetlobe, kar je oboje povezano z večjo stopnjo rekombinacij. Temperatura ima velik vpliv na J_{SC} , medtem ko je relativen vpliv temperature na U_{OC} in FF manjši, zato obnašanje η glede na T_C in $c[I_2]$ posnema obnašanje J_{SC} . Zato se ponovno pri določeni T_C oblikuje vrh učinkovitosti pretvorbe, vrh pa se premakne proti nižjim T_C z višanjem koncentracije dodanega joda ali z nižanjem intenzitete vpadne svetlobe. Učinkovitost pretvorbe lahko narašča ali upada z naraščajočo intenziteto svetlobe, lahko pa je celo od nje neodvisna. Na splošno gradient $d\eta/dG$ narašča tako z naraščajočo T_C kot tudi s $c[I_2]$.

Pri mešanicah dveh ionskih tekočin se viskoznost zaradi dodanega topila zveča, zato difuzija I_3^- v manjši meri omejuje delovanje DSSC, kar velja tudi za celice na osnovi acetonitrila. Zato se pri bolj viskoznih elektrolitih (ob isti koncentraciji joda v elektrolitu) maksimalen J_{SC} pojavi pri nižjih temperaturah oz. za optimalno delovanje celice praviloma zadostuje nižja koncentracija joda, kar se posledično odrazi na zvišanju vrednosti U_{OC} . Nadaljevali smo s študijo kvazitrdnih elektrolitov, strjenih z anorganskimi nanodelci ali z organskim polimerom. Rezultati so pokazali, da lahko celice, izdelane iz takih elektrolitov, dosegajo veliko učinkovitost pretvorbe, včasih celo višjo od celic, izdelanih iz identičnih, a nestrjenih elektrolitov, kljub manjši viskoznosti le-teh. Temperaturna odvisnost pomembnejših parametrov DSSC-celic, izdelanih iz kvazitrdnih elektrolitov kot tudi elektrolitov na osnovi mešanice dveh ionskih tekočin

(ali acetonitrila), je identična, kot je bila pri preprostih elektrolitih na osnovi ionske tekočine PMII. Zato je mogoče temperaturne odvisnosti posplošiti na najrazličnejše tipe elektrolitov, uporabljenih za elektrokemijsko sončno celico.

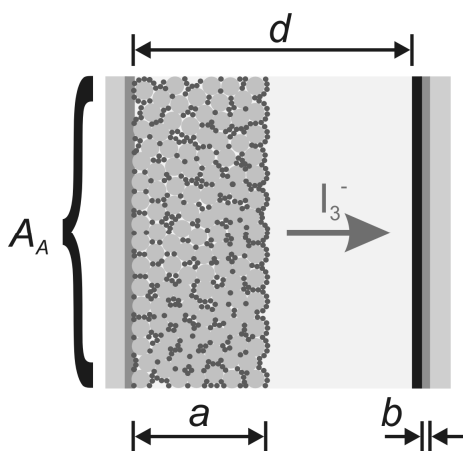
V resničnih pogojih delovanja sončne celice se intenziteta vpadne svetlobe neprestano spreminja, tako zaradi spremembe letnih časov kot tudi vsakodnevnih sprememb vremena. Pri velikih intenzitetah vpadne svetlobe se elektrokemijske sončne celice in moduli segrevajo in pogosto lahko prekoračijo temperaturo 55 °C. Zato je v nasprotju z ostalimi tipi sončnih celic pri elektrokemijskih sončnih celicah pričakovati bistveno kompleksnejše obnašanje pod zunanjimi pogoji v primerjavi s standardnimi testnimi pogoji (100 mW/cm², 25 °C). Pri optimizaciji materialov elektrokemijske sončne celice kot tudi pri optimizaciji njenih geometrijskih lastnosti je zato treba ovrednotiti delovanje DSSC tudi pod drugačnimi pogoji delovanja in ne le pod standardnimi testnimi pogoji.

V tem poglavju je bila gostota omejevalnega toka elektrokemijske simetrične celice (J_{LIM}) spoznana kot kvantitativen parameter, ki neposredno določa teoretično maksimalno vrednost gostote kratkostičnega toka elektrokemijske sončne celice (J_{SC}). V nadaljevanju so bili sistematično ovrednoteni vplivi koncentracije joda v elektrolitu, temperature celice in intenzitete vpadne svetlobe na parametre zmogljivosti elektrokemijske sončne celice, kar je omogočilo identifikacijo difuzije I_3^- iona v elektrolitu in rekombinacij prostih elektronov z I_3^- ioni v elektrolitu za dva najbolj omejujoča procesa v elektrokemijski sončni celici. Identifikacija in interpretacija temperaturne odvisnosti obeh omejevalnih procesov je omogočila zasnovano splošnega temperaturnega modela elektrokemijske sončne celice, ki je bil v tem poglavju verificiran na različnih tipih tekočih elektrolitov (ionska tekočina, binarna mešanica ionskih tekočin in acetonitril) in strjenih elektrolitov (z anorganskimi nanodelci, s polimerom). Vsi ti izvirni prispevki znanosti so bili predstavljeni na številnih mednarodnih konferencah [90–93]) in objavljeni v uglednih znanstvenih revijah [28, 38, 59, 60, 71, 94].

4. poglavje

Geometrija elektrokemijske sončne celice

V tem poglavju bomo raziskali vpliv geometrijskih lastnosti na delovanje in zmogljivost elektrokemijske sončne celice. Na sliki 4.1 je prikazan prerez elektrokemijske sončne celice z označenimi geometrijskimi parametri, katerih vpliv smo ovrednotili (a – debelina aktivne plasti, d – razmik med obema elektrodama, A_A – površina aktivne plasti in b – debelina TCO-plasti zadnje elektrode). V podpoglavju 4.1 bomo ovrednotili vpliv debeline aktivne plasti (parameter a na sliki 4.1), saj je povečanje debeline



Slika 4.1 Prerez elektrokemijske sončne celice z označenimi geometrijskimi parametri (a – debelina aktivne plasti, b – debelina TCO-plasti zadnje elektrode, d – razmik med obema elektrodama in A_A – površina aktivne plasti).

aktivne plasti najenostavnejši način za večjo absorpcijo svetlobe, vendar po drugi strani oteži gibanje I_3^- ionov v elektrolitu, ki so ujeti med porami TiO_2 -plasti. Zato za najučinkovitejše delovanje celice obstaja optimalna debelina plasti, ki je močno odvisna od vrste elektrolita (viskoznosti, difuzijskega koeficienta I_3^- iona, ...). V podpoglavju 4.2 bomo nadaljevali s študijo vpliva razmika med obema elektrodama (parameter d na sliki 4.1). Večji kot je razmik med obema elektrodama, daljšo pot morajo premostiti I_3^-

ioni, da pridejo do zadnje elektrode. Zato se lahko samo s povečanjem razmika med elektrodama rekombinacijski režim delovanja spremeni v difuzijsko omejen način. V podpoglavju 4.3 se bomo posvetili vprašanju vpliva površine celice na delovanje elektrokemijske sončne celice (parameter A_A na sliki 4.1). Analizirali bomo dve površini celic kvadratne oblike (1,55 ali 0,19 cm²). Poglavje bomo sklenili s študijo vpliva debeline (prevodnosti) TCO-plasti zadnje elektrode (parameter b na sliki 4.1) na $I-U$ odziv elektrokemijske sončne celice. Enako kot v 3. poglavju smo tudi vpliv geometrijskih lastnosti ovrednotili pri različnih temperaturah celice.

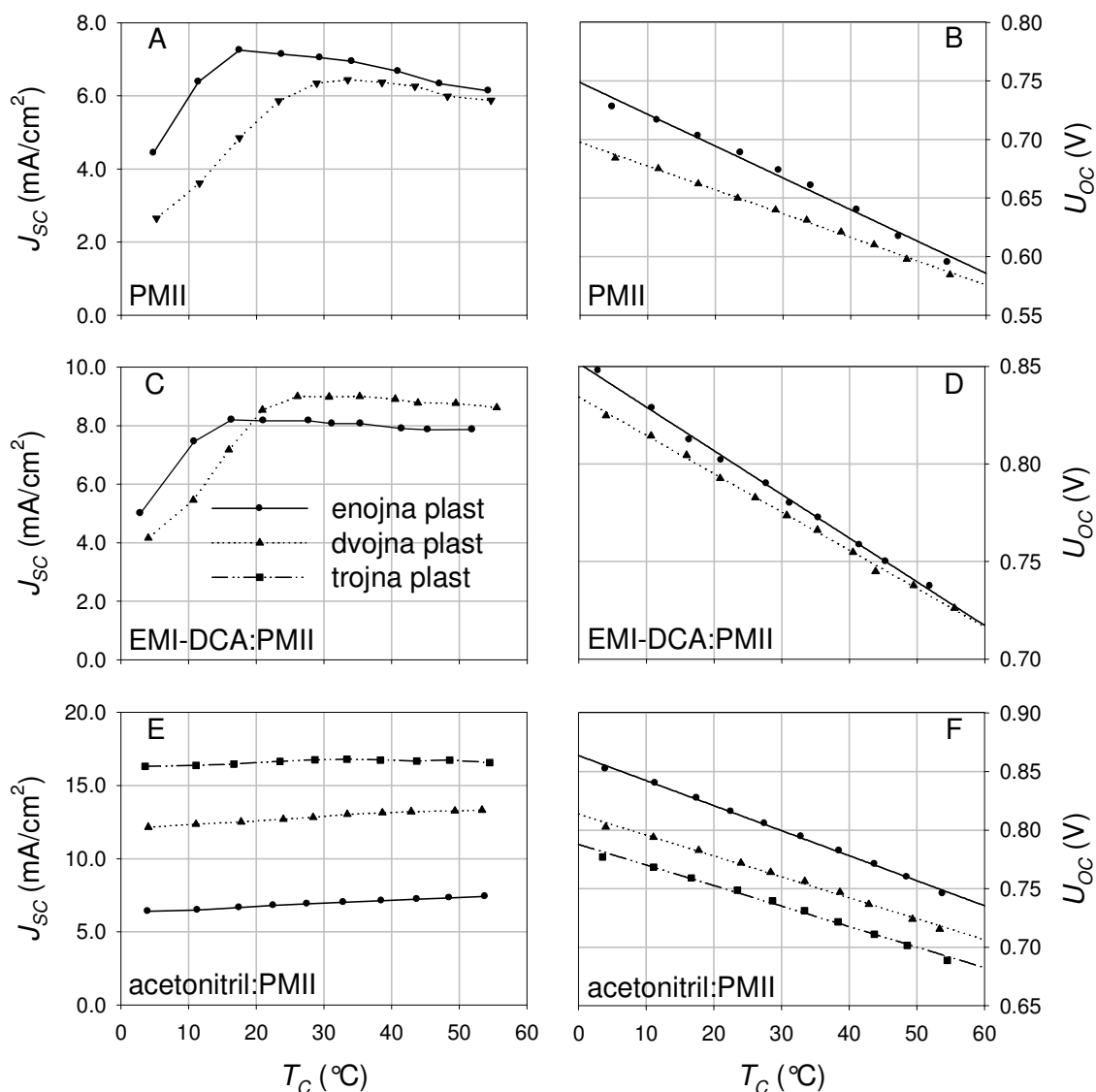
4.1 Vpliv debeline aktivne plasti

Študija elektrolitov v 3. poglavju je pokazala, da lahko učinkovitost pretvorbe elektrokemijskih sončnih celic močno izboljšamo z uporabo optimalnega elektrolita in ustrezno izbiro koncentracije joda. Vendar to pogosto ni dovolj, saj ima lahko celica nezadovoljivo absorpcijo svetlobe. V takih primerih obstajajo številni postopki izboljšanja absorpcije svetlobe, kot so: zmanjšanje odboja svetlobe od sprednje elektrode (antiodbojna prevleka) in uporaba najrazličnejših odbojnih plasti na zadnji strani, vendar pa se najenostavnejša rešitev skriva v povečevanju debeline aktivne plasti. Debelejša kot je aktivna TiO₂-plast (ob predpostavki, da se morfologija plasti ne spremeni), tem večji delež svetlobe se v njej absorbira, še zlasti rdeč del sončnega spektra [10]. Izboljšanje absorpcije ima največji vpliv na gostoto kratkostičnega toka sončne celice. Vendar plast hkrati tudi ne sme biti predebela, saj imajo elektroni, generirani globlje v aktivni plasti, daljšo pot do zbiralne TCO-plasti oz. do prednjega kontakta, kar se odraža v znižanju U_{OC} zaradi večjega števila rekombinacij, manjšem FF in celo v manjšem J_{SC} . Pri večji debelini se poveča tudi poraba materialov (TiO₂ in barvila), načeloma pa se poslabša tudi mehanska trdnost plasti in medsebojna povezanost nanodelcev. Debelejša plast tudi znatno zmanjša difuzijski koeficient I₃⁻ ionov elektrolita znotraj nanoporozne TiO₂-plasti (manjši J_{SC}), posledično pa na optimalno debelino aktivne plasti močno vpliva vrsta uporabljenega elektrolita. Nenazadnje intenziteta svetlobe približno eksponentno upada z debelino, zato je absorpcija svetlobe v zadnjem delu aktivne plasti bistveno manjša, poleg tega pa imajo elektroni, generirani globoko v aktivni plasti, daljšo pot do zbiralne TCO-plasti in s tem tudi bistveno manjšo verjetnost, da bodo zbiralno TCO-plast sploh dosegli [95–97]. Zaradi vseh teh vzrokov mora biti vpliv debeline aktivne plasti skrbno raziskan.

Pričakovana optimalna debelina aktivne plasti je odvisna od viskoznosti elektrolita, zato smo študijo vpliva debeline aktivne plasti izvedli za naslednje elektrolite:

- PMII, 0,094 M I₂,
- EMI-DCA:PMII v volumskem razmerju 60 : 40, 0,032 M I₂,
- acetonitril:PMII v volumskem razmerju 18 : 1, 0,05 M I₂, 0,38 M N-MBI.

Različna debelina aktivne plasti je bila dosežena z zaporednim nanosom paste in vsakokratnim sintranjem vmesnih plasti. Enojna plast je imela debelino 7 μm , dvojna 13 μm , trojna pa 19 μm . Vsem izdelanim celicam so bile izmerjene tokovno-napetostne karakteristike pri različnih temperaturah, rezultati temperaturnih odvisnosti gostot kratkostičnih tokov in napetosti odprtih sponk pa so prikazani na sliki 4.2.



Slika 4.2 Temperaturna odvisnost parametrov elektrokemijske sončne celice (J_{sc} in U_{oc}) za celice z aktivnimi plastmi različnih debelin in z različnimi elektroliti (PMII – A in B, EMI-DCA:PMII – C in D ter acetonitril:PMII – E in F). Polna, pikčasta in črta-pika-pika-črta predstavljajo enojno, dvojno in trojno debelino aktivne plasti z izmerjenimi debelinami 7, 13 in 19 μm . Premice v grafih B, D in F prikazujejo linearno ujemanje z izmerjenimi rezultati.

Dokaj kompleksna temperaturna odvisnost gostote kratkostičnega toka celic z različno debelino aktivne plasti ob uporabi različnih elektrolitov je prikazana v grafih 4.2 A, C in E. V primeru preproste ionske tekočine PMII je viskoznost elektrolita zelo majhna, zato je majhen tudi difuzijski koeficient I_3^- iona. S povečanjem debeline aktivne plasti je

gibanje I_3^- ionov znotraj nanoporozne TiO_2 -plasti še dodatno oteženo, zato je kljub boljši absorpciji svetlobe J_{SC} na dvojni plasti manjši kot na enojni plasti. Zaradi povečanja difuzijske omejenosti se vrh gostote kratkostičnega toka pri dvojni plasti oblikuje šele pri višjih T_C , zato bo pri STC optimalna debelina pod 13 μm . Do enakega premika maksimalne vrednosti gostote kratkostičnega toka s povečanjem debeline aktivne plasti ponovno pride tudi pri bolj viskoznem elektrolitu na osnovi ionske tekočine EMI-DCA. V tem primeru večja viskoznost elektrolita zmanjšuje vpliv difuzijske omejenosti, zato lahko celica z dvojno plastjo pri višjih T_C zaradi boljše absorpcije svetlobe generira večji J_{SC} kot celica z enojno plastjo. Rezultati kažejo, da je ob uporabi bolj viskoznega elektrolita na osnovi ionske tekočine EMI-DCA dvojna plast bolj primerna kot enojna. Naslednji obravnavani elektrolit je osnovan na topilu acetonitrilu. Tak elektrolit ima največjo viskoznost izmed vseh proučevanih in zato dovolj velik difuzijski koeficient I_3^- iona, da ne omejuje J_{SC} . Zato je za vse tri debeline aktivne plasti J_{SC} praktično neodvisen od T_C , prav tako pa vrednosti J_{SC} monotono naraščajo z naraščajočo debelino aktivne plasti. Trojna plast se je v primeru acetonitrila izkazala za najboljšo, optimalna debelina pa je zagotovo nad 13 μm . Vsi rezultati so skladni s študijami ostalih avtorjev. Ito s sodelavci [3] je izmeril podobne odvisnosti, tako za celico z elektrolitom na osnovi acetonitrila kot tudi na osnovi ionske tekočine. V primeru elektrolita na osnovi topila acetonitrila difuzija ni omejevala delovanja celice, zato je Ito s sodelavci opazil povečanje J_{SC} z naraščajočo debelino aktivne plasti zaradi izboljšanja absorpcije svetlobe. Šele pri debelinah nad 12 μm je J_{SC} dosegel nasičenje [3]. Nasprotna je bila slika pri elektrolitu iz mešanice treh ionskih tekočin. J_{SC} je zaradi izboljšanja absorpcije svetlobe naraščal z naraščanjem debeline aktivne plasti do vrednosti 7 μm , nato pa začel upadati, saj je difuzija I_3^- iona znotraj nanoporozne TiO_2 -plasti začela močno omejevati J_{SC} [3]. Podobno sliko vpliva debeline aktivne plasti na J_{SC} za elektrolite na osnovi acetonitrila je opazil tudi Wang s sodelavci [98], največje vrednosti J_{SC} so bile prav tako izmerjene pri večjih debelinah aktivnih plasti v območju 16–18 μm .

Rezultati študije temperaturne odvisnosti napetosti odprtih sponk ne glede na tip elektrolita sledijo enostavnemu trendu in so prikazani v grafih 4.2 B, D in F. Za isti tip elektrolita je nazorno razvidna korelacija med U_{OC} in $c [I_2]$, opisana v 3. poglavju; manjša kot je viskoznost elektrolita, večja je difuzijska omejenost, zato mora biti elektrolitu dodana večja koncentracija joda za doseganje optimalnih tokov. Le-ta pa posledično znižuje U_{OC} celice, zato je ponovno najnižja U_{OC} pri celici z elektrolitom na osnovi PMII ionske tekočine, v primeru bolj viskozne mešanice dveh ionskih tekočin PMII:EMI-DCA je večja, največje U_{OC} pa dosegajo celice z elektrolitom na osnovi topila acetonitrila. Prav tako v vseh primerih U_{OC} upada z naraščajočo T_C zaradi večjega števila rekombinacij, te pa so tudi glavni vzrok upada U_{OC} z naraščanjem debeline aktivne plasti. Razlog slednjega upada lahko pripišem dejstvu, da imajo elektroni, generirani globlje v TiO_2 -plasti, daljšo pot do zbiralne TCO-plasti in s tem tudi večjo

verjetnost rekombinacij. Iz vseh izmerjenih temperaturnih odvisnosti U_{OC} smo določili tudi temperaturne koeficiente napetosti odprtih sponk, ki so podani v tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Napetost odprtih sponk pri STC in njen temperaturni koeficienti za celice z različno debelino aktivne plasti ob uporabi različnih elektrolitov.

Elektrolit:	PMII		EMI-DCA:PMII		Acetonitril:PMII	
	U_{OC} (V)	dU_{OC}/dT (mV/°C)	U_{OC} (V)	dU_{OC}/dT (mV/°C)	U_{OC} (V)	dU_{OC}/dT (mV/°C)
Enojna plast	0,68	-2,72	0,76	-2,24	0,81	-2,14
Dvojna plast	0,65	-2,03	0,79	-1,96	0,77	-1,78
Trojna plast	/	/	/	/	0,74	-1,75

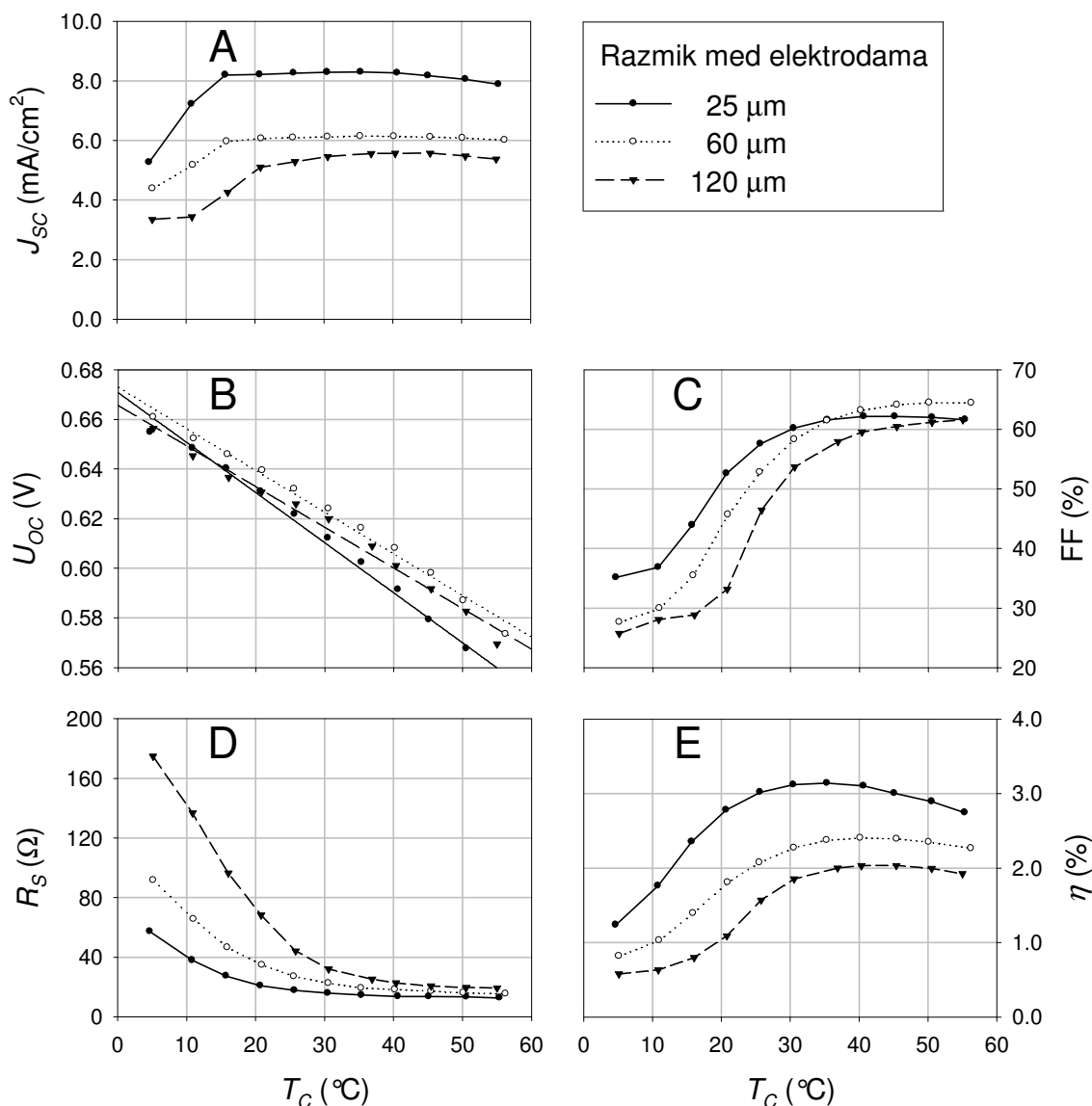
Absolutna vrednost temperaturnega koeficienta napetosti odprtih sponk ponazarja verjetnost rekombinacij, kot je bilo razloženo v 3. poglavju. Ker pa je treba manj viskozni elektrolit za doseganje optimalnih tokov dodati višjo koncentracijo joda, sta absolutni vrednosti koeficientov dU_{OC}/dT pri elektrolitu s PMII ionsko tekočino najvišji. Nekoliko nižji sta vrednosti pri mešanici ionskih tekočin EMI-DCA:PMII, najnižje absolutne vrednosti pa so bile določene pri elektrolitu na osnovi acetonitrila. Nasprotno s povečevanjem debeline aktivne plasti postajajo DSSC vedno bolj difuzijsko omejene, zato so v vseh primerih absolutne vrednosti koeficientov dU_{OC}/dT debelejših plasti manjše kot pri tanjših plasteh. Tudi ostali raziskovalci so opazili zelo sistematičen in nedvoumen vpliv debeline plasti na napetost odprtih sponk. Vsi smo opazili zmanjšanje U_{OC} z naraščanjem debeline aktivne plasti, ne glede na uporabljen elektrolit [3, 73, 98]. Ito s sodelavci [3] je prav tako proučeval vpliv debeline aktivne plasti na U_{OC} , odkril pa je večji relativen padec U_{OC} z naraščajočo debelino aktivne plasti v primeru elektrolita na osnovi topila acetonitrila kot v primeru uporabe ionskih tekočin, kar je prav tako skladno z našimi izmerjenimi rezultati, prikazanimi na sliki 4.2. Razlog za padanje napetosti z večanjem debeline aktivne plasti so povezali z daljšo potjo, ki jo morajo elektroni premagovati pri debelejših aktivnih plasteh, kar posledično poveča verjetnost rekombinacij [3, 73], poleg tega pa je globlje v TiO_2 -plasti manjša gostota generacij, saj se večji del svetlobe absorbira bližje površini [3]. Odkrili so tudi, da debelina aktivne plasti lahko močno vpliva tudi na polnilni faktor. Debelejša kot je bila aktivna plast, tem bolj so bili I_3^- ioni ovirani pri transportu preko nanoporozne TiO_2 -mreže. Vpliv je bil majhen pri celicah na osnovi acetonitrila, saj je difuzijski koeficient I_3^- iona dovolj velik, pri ionskih tekočinah z majhno viskoznostjo pa je po pričakovanih prišlo do večjega omejevanja gibanja I_3^- ionov, kar se je odrazilo v zmanjšanju FF s povečanjem debeline aktivne plasti [3]. Enake trende upadanja polnilnega faktorja z naraščajočo debelino aktivne plasti so pokazali tudi naši rezultati za oba elektrolita na osnovi ionskih tekočin.

4.2 Vpliv razmika med elektrodama

Elektrokemijska sončna celica je sestavljena iz dveh elektrod, iz sprednje aktivne elektrode, na katero je nanesa aktivna plast, in iz zadnje elektrode. Režo med obema elektrodama zapolnjuje (najpogosteje) tekoči elektrolit. Za doseganje daljše življenjske dobe morajo biti celice dobro zatesnjene, elektrodi morata biti v trdnem mehanskem stiku preko distančnika, poleg tega pa za distančnik uporabljeni material ne sme reagirati z elektrolitom. Vsem zahtevam zadostijo posebne folije, ki pa jih je mogoče dobiti v najrazličnejših debelinah, in sicer 25–60 μm . Različna debelina folij neposredno vpliva na odziv elektrokemijskih sončnih celic. V primeru, da je debelina folije premajhna, sta tudi obe elektrodi preblizu skupaj, zato lahko pride do nezaželenega kratkega stika. Po drugi strani debelina folije tudi ne sme biti prevelika, saj se s tem povečuje pot I_3^- ionov znotraj elektrolita (od TiO_2 -plasti do zadnje elektrode). To lahko močno omeji transport I_3^- ionov, saj ta ni odvisen zgolj od koncentracije joda v elektrolitu in difuzijskega koeficienta I_3^- ionov, pač pa je tudi obratno sorazmeren z razdaljo, ki jo morajo ioni premagovati (enačba 2.10). Rezultati so pokazali, da je optimalen razmik med obema elektrodama le malo večji od debeline aktivne plasti. Zato nekateri raziskovalci vidijo rešitev difuzijske omejenosti celice v zmanjševanju razmika med obema elektrodama [99]. Teoretično je to res najlažja pot, vendar praktično težko izvedljivo, saj ponavadi komercialne folije niso na voljo v poljubnih debelinah in jih je treba izdelati po naročilu.

Mi se študije razmika med obema elektrodama (razdalja d na sliki 4.1) nismo lotil z vidika izboljševanja učinkovitosti pretvorbe, kot je bilo govora v prejšnjem podpoglavju, pač pa smo želeli preveriti preprost difuzijsko-rekombinacijski model iz 3. poglavja. V ta namen smo izdelali tri celice s 25-, 60- in 120-mikrometrskim razmikom med obema elektrodama z uporabo 25- ali 60-mikrometrske debele folije. Pri razmiku 120 μm med elektrodama smo uporabili dve foliji, debeline 60 μm . Elektrolit je bil iz PMII ionske tekočine, ki je vsebovala 0,33 M I_2 . Za ta elektrolit se je v podpoglavju 4.1 izkazalo, da so pri razmiku 25 μm med obema elektrodama izrazitejše predvsem rekombinacije. Celicam z različnim razmikom med elektrodama smo izmerili temperaturno odvisnost najpomembnejših parametrov zmogljivosti, z namenom pokazati, da lahko zgolj povečevanje razmika med obema elektrodama povzroči prehod iz prevladujočega rekombinacijskega delovanja v prevladujoče difuzijsko omejeno delovanje sončne celice. Temperaturne odvisnosti najpomembnejših parametrov celic z različnim razmikom med elektrodama, ki so imele 13-mikrometrske debele TiO_2 -plasti, so prikazane na sliki 4.3.

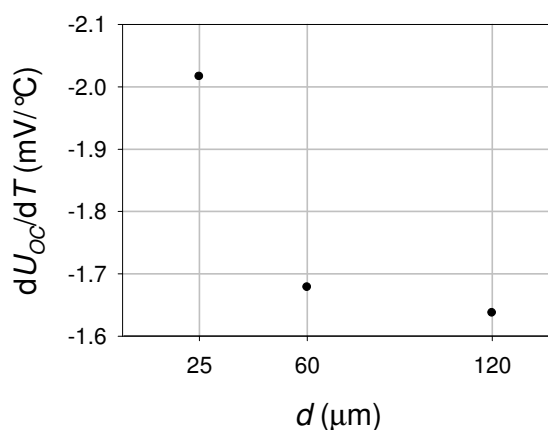
Na sliki 4.3 A je predstavljena temperaturna odvisnost gostote kratkostičnega toka. Znotraj celotnega temperaturnega okna je razvidno, da vrednost gostote kratkostičnega toka upada z naraščanjem razmika med obema elektrodama. Še več, opaziti je tudi



Slika 4.3 Temperaturna odvisnost parametrov elektrokemijske sončne celice (J_{SC} , U_{OC} , FF, R_S in η) za celice s 13-mikrometrsko debelo TiO₂-plastjo in različnim razmikom med obema elektrodama pri intenziteti vpadne svetlobe 100 mW/cm². Premice v grafu B predstavljajo linearno ujemanje z izmerjenimi rezultati.

premike vršnih vrednosti gostot kratkostičnih tokov iz nižjih proti višjim T_C z naraščajočim razmikom med obema elektrodama. Rezultati so skladni s pričakovanji difuzijsko-rekombinacijskega modela iz poglavja 3. Večji kot je razmik med obema elektrodama, daljša je pot I₃⁻ ionov v elektrolitu, to pa skladno z enačbo 2.10 privede do zmanjšanja vrednosti omejevalnega toka J_{LIM} simetričnih celic. Ker pa je J_{LIM} v difuzijsko omejenih celicah neposredno povezan z J_{SC} , se to odraži na zmanjšanju J_{SC} , sočasno pa se premaknejo tudi vršne vrednosti J_{SC} proti višjim T_C . Vpliv razmika med elektrodama na U_{OC} (slika 4.3 B) je majhen, medtem ko je vpliv na temperaturni koeficient napetosti odprtih sponk večji (slika 4.4). Z večanjem razmika med elektrodama absolutna vrednost temperaturnega koeficienta napetosti odprtih sponk

upada (z vrednosti $-2,02$ pri $25 \mu\text{m}$ na $-1,64 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ pri $120 \mu\text{m}$). Upad temperaturnega koeficienta lahko razložimo na enak način, kot je opisano v razdelku 3.1.3. Bolj kot so celice difuzijsko omejene (večji kot je razmik med elektrodama), tem manj izrazite so rekombinacije, zato so tudi temperaturni koeficienti napetosti odprtih sponk pri celicah z večjim razmikom manjši. Največji vpliv pa ima razmik med elektrodama na serijsko upornost celice, ki je rezultat številnih komponent: prevodnosti TCO-plasti, TiO_2 -plasti, prevodnosti elektrolita, kot tudi upornosti stikov različnih materialov, npr. elektrolit–Pt/TCO, TiO_2 –TCO, TCO–Cu, ... V primeru elektrolitov iz ionskih tekočin k serijski upornosti največ prispevata ravno upornost elektrolita in upornost na stiku elektrolit–Pt/TCO. Obe upornosti praviloma upadata z naraščajočo temperaturo, zato je upad skupne serijske upornosti z naraščajočo temperaturo pričakovan. Serijsko upornost elektrokemijske sončne celice je težko natančno določiti, mnogo lažji pa je izračun podobne ekvivalentne serijske upornosti osvetljene elektrokemijske sončne celice (R_S) pri napetosti odprtih sponk (slika 4.3 D). Ekvivalentna serijska upornost je gradient na I - U karakteristiki, določen pri napetosti odprtih sponk. Po pričakovanjih so rezultati pokazali, da R_S pri večjih razmikih med elektrodama dosega višjo vrednost zaradi povečanja upornosti elektrolita. V vseh treh primerih pa R_S z naraščajočo T_C upada, najverjetneje zaradi upada upornosti elektrolita in stika elektrolit–Pt/TCO. Najpomembnejša pozitivna posledica upada R_S je naraščanje polnilnega faktorja FF z naraščajočo T_C (slika 4.3 C), iz slike pa je razvidno tudi zmanjšanje vrednosti FF z večanjem razmika med elektrodama, še zlasti pri nizkih T_C , kjer je gibanje I_3^- ionov slabše. Temperaturna odvisnost učinkovitosti pretvorbe je določena kot produkt temperaturne odvisnosti J_{SC} , U_{OC} in FF, a temperaturni odvisnosti FF in J_{SC} dominirata pri $T_C < 25^\circ\text{C}$, nad njo pa temperaturna odvisnost U_{OC} . Upad vrednosti η z naraščajočim razmikom med elektrodama v opazovanem temperaturnem oknu pa sledi jakosti upadanja J_{SC} z naraščajočim razmikom med elektrodama (slika 4.3).



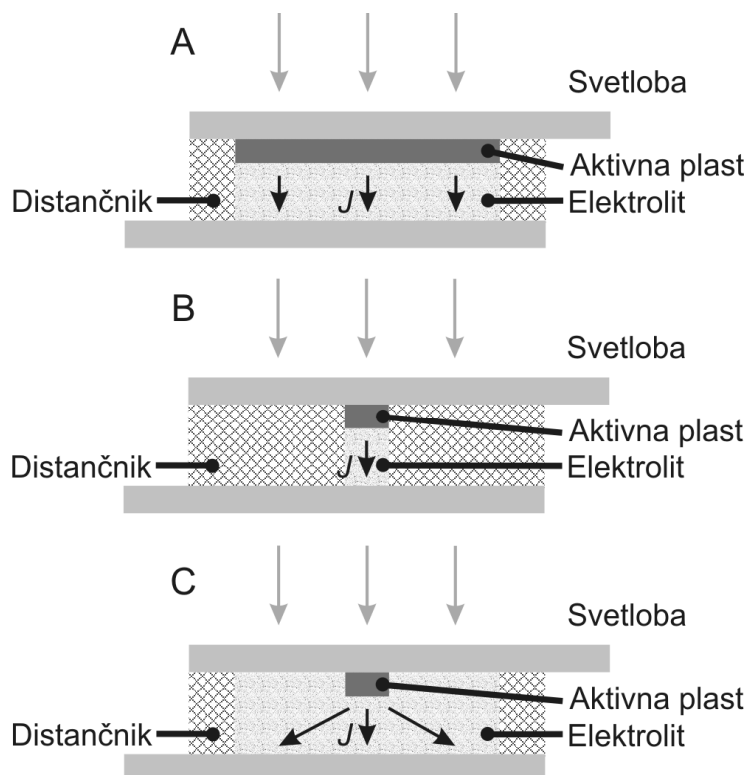
Slika 4.4 Odvisnost napetostnega temperaturnega koeficienta celic (dU_{OC}/dT) od razmika med elektrodama.

Manjši razmik med obema elektrodama je enostavna rešitev za izboljšanje učinkovitosti pretvorbe difuzijsko omejenih elektrokemijskih sončni celic. Tanjša kot je celica, tem

manj difuzija omejuje delovanje, zato je lahko koncentracija joda v elektrolitu manjša, posledično pa to prispeva k dvigovanju napetosti odprtih sponk in s tem k povečevanju učinkovitosti pretvorbe. Študija je prav tako pokazala, da lahko zgolj s povečevanjem razmika med obema elektrodama preidemo iz pretežno rekombinacijskega delovanja v difuzijsko omejenost.

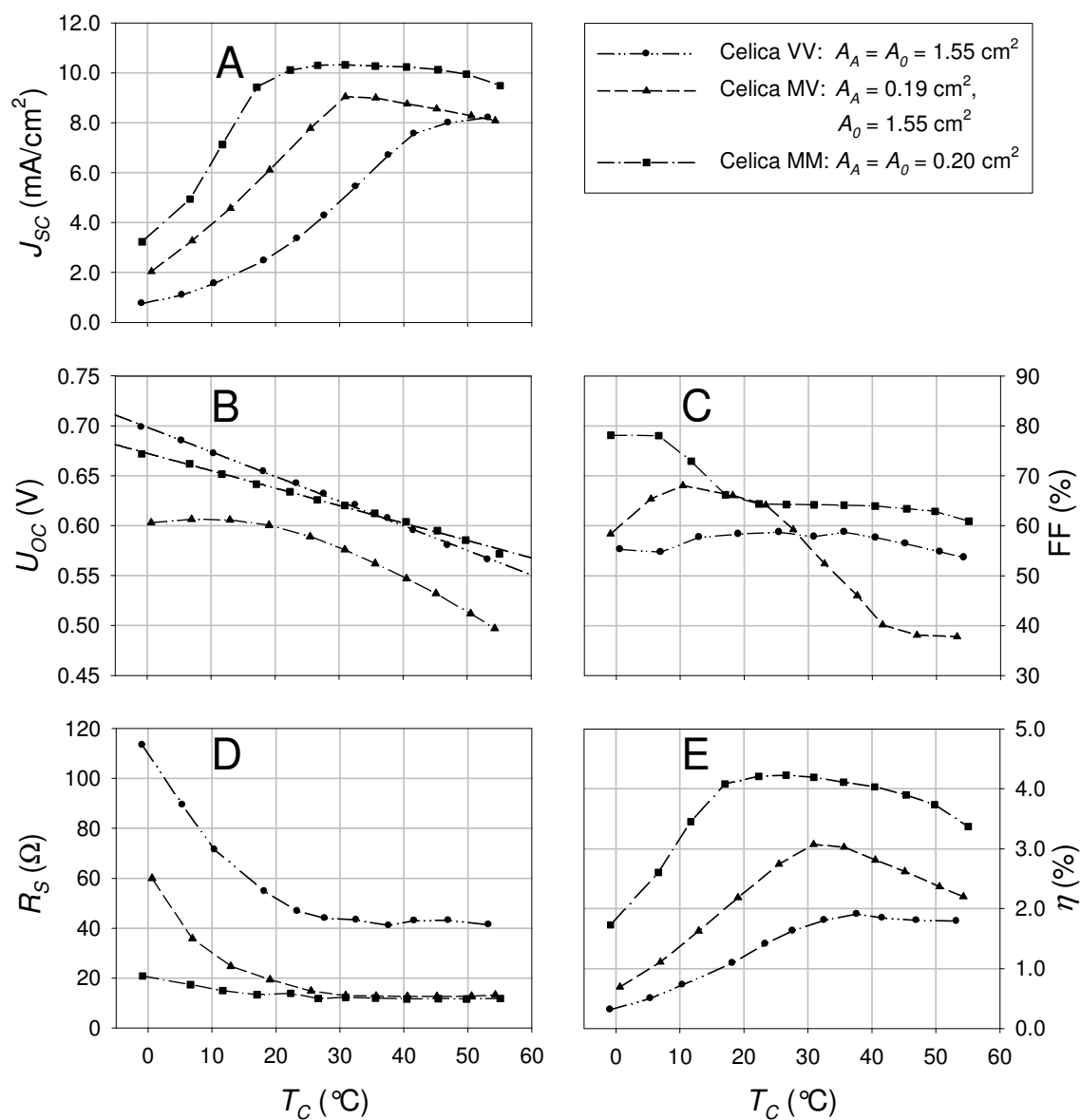
4.3 Vpliv velikosti aktivne površine celice

Laboratorijski razvoj najrazličnejših sončnih celic se vedno začne s študijo majhnih prototipnih celic, ko pa so razjasnjeni fizikalni mehanizmi in lastnosti, dosežene zelene zmogljivosti ter izkazane zadovoljive življenjske dobe sončnih celic, sledi izdelava sončnih celic na večjih površinah in kasneje njihova vgradnja v fotonapetostne module. Večje aktivne površine običajno prinesejo nove učinke ali povečajo vpliv marsikaterega že znanega učinka, ki lahko pomembno vpliva na učinkovitost večje sončne celice. Ito s sodelavci [17] je opazil, da velikost aktivne površine celice v manjši meri vpliva na J_{SC} in U_{OC} , medtem ko je večji vpliv mogoče zaznati na FF in s tem posredno tudi na η ; na večji površini celice je generiran I_{SC} večji, zato se povečajo izgube zaradi serijske upornosti in posledično se FF zmanjša. V doktorski disertaciji smo proučevali vpliv



Slika 4.5 Prerezi treh elektrokemijskih sončnih celic z veliko – VV (A) in majhno – MM (B) aktivno površino ter celica z majhno aktivno površino in velikim okvirjem, ki je iz vseh strani obdana z elektrolitom – MV (C).

velikosti aktivne površine celice A_A (slika 4.1) na delovanje sončne celice. V ta namen sta bili izdelani dve celici, celica z veliko aktivno površino (oznaka VV) in celica z majhno aktivno površino (oznaka MM), ki sta prikazani na sliki 4.5 A in B. Poleg spreminjanja velikosti aktivne površine DSSC se pri izdelavi celic pogosto zgodi, da elektrolit ne zapolnjuje zgolj praznega prostora v in pod aktivno plastjo, temveč se nahaja tudi okoli aktivne plasti, kot je prikazano na sliki 4.5 C ($A_A \neq A_0$). Taka geometrija lahko v veliki meri spremeni razmere v celici, zato smo študiji velikosti aktivne površine celice dodali tudi celico z majhno aktivno površino, katera je z vseh strani obdana z elektrolitom (oznaka MV). Za analizo vpliva geometrije so bile vse tri celice izdelane z elektrolitom PMII z 0,096 M I_2 , vse celice pa so imele 13-mikrometrsko debelo aktivno plast. Izmerjene so bile temperaturne odvisnosti parametrov zmogljivosti (J_{SC} , U_{OC} , FF, R_s in η), ki so prikazane na sliki 4.6.

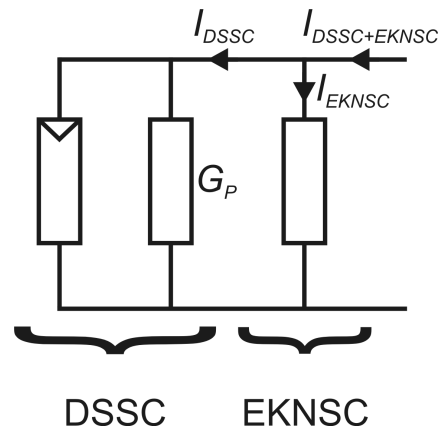


Slika 4.6 Temperaturna odvisnost parametrov elektrokemijske sončne celice različnih geometrij. Krogci in kvadratici predstavljajo celici VV in MM, trikotniki pa celico MV. Premici v grafu B prikazujeta linearno ujemanje z izmerjenimi rezultati.

Zanimiva je primerjava rezultatov celice VV ($A_A = A_0 = 1,55 \text{ cm}^2$) in celice MV ($A_A = 0,19 \text{ cm}^2$, $A_0 = 1,55 \text{ cm}^2$). Vrhova gostot kratkostičnih tokov se pri obeh celicah pojavita pri različnih T_C . V primeru VV celice J_{SC} izrazito narašča preko celotnega opazovanega temperaturnega okna, kar je značilno za difuzijsko omejene celice. Nasprotna pa je temperaturna odvisnost J_{SC} pri celici MV, kjer J_{SC} doseže maksimalno vrednost pri nižjih T_C (pri $31 \text{ }^\circ\text{C}$), zato celica MV ni v takšni meri difuzijsko omejena kot celica VV, pa čeprav sta obe sestavljeni iz identičnih komponent. To je mogoče razložiti z različno smerjo gibanja I_3^- iona v elektrolitu (puščice v sliki 4.5). Pri celici VV vsi tokovi tečejo vertikalno proti zadnji elektrodi, zato lahko J_{SC} kaj hitro postane omejen zaradi majhne difuzije I_3^- iona, nasprotno pa se pri MV celici smer gibanja I_3^- ionov lahko razprši v vse smeri proti zadnji elektrodi. Po drugi strani pa obdanost aktivne plasti z elektrolitom povečuje stopnjo rekombinacij, saj imajo I_3^- ioni lažji in hitrejši dostop do generiranih elektronov, ki se nahajajo v prevodnem pasu TiO_2 -plasti, kar je največja slabost take geometrije. Iz obeh razlik med celicama sledi, da je mogoče zgolj z zmanjšanjem aktivne površine celice zmanjšati difuzijsko omejenost ali pa celo obrniti difuzijsko omejeno celico v celico, kjer so rekombinacije glavni mehanizem izgub. Razpršeno gibanje I_3^- ionov v elektrolitu je mogoče zaslediti tudi v primeru merjenja celice z veliko aktivno površino in majhno masko, kar bo podrobneje predstavljeno v 6. poglavju. Oglejmo si še rezultate za celico MM ($A_A = A_0 = 0,20 \text{ cm}^2$). Rezultati temperaturne odvisnosti J_{SC} te celice so dokaj nepričakovani, vzroki pa so lahko različni. Celica MM generira manjšo absolutno vrednost toka, zato so serijske izgube v TCO-plasti manjše, hkrati pa ima celica manjšo stopnjo rekombinacij, saj njena aktivna površina ni z vseh strani obkrožena z elektrolitom. Vsekakor oba razloga še vedno ne pojasnita popolnoma oblikovanja vršnega J_{SC} pri tej celici pri najnižji T_C .

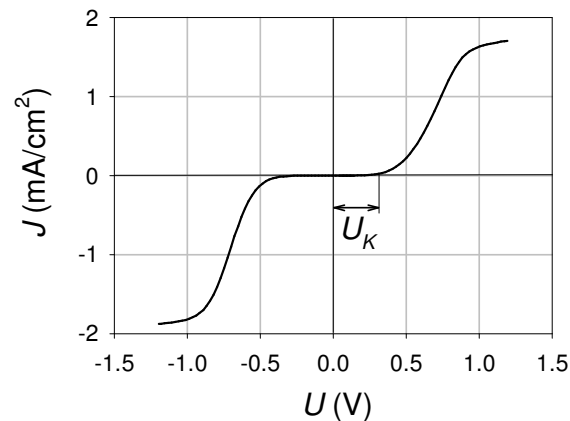
Vpliv geometrije celice na temperaturno odvisnost U_{OC} je prikazan na sliki 4.6 B. Tako v primeru celice VV kot tudi v primeru celice MM je razviden pričakovan linearen upad U_{OC} z naraščajočo T_C , vpliv geometrije na U_{OC} pa za ti dve celici ni tako izrazit. Po drugi strani je zanimiva nelinearna temperaturna odvisnost U_{OC} pri celici MV. V tem primeru je vrednost U_{OC} precej nižja kot v ostalih dveh primerih, temperaturni potek U_{OC} celice pa tudi močno odstopa od linearne, še posebej pri nižjih T_C . Zato je v tem primeru poleg rekombinacij zagotovo prisoten še kakšen proces. Nelinearen, a še vedno monoton upad U_{OC} z naraščajočo T_C ni bil izmerjen zgolj in edino pri tej celici, temveč vselej, ko je bila aktivna površina z vseh strani obdana z elektrolitom. Nelinearna temperaturna odvisnost U_{OC} je zagotovo posledica neobičajne geometrije celice, njen vpliv pa se lahko razloži s pomočjo spremenjenega električnega modela sončne celice, ki je prikazan na sliki 4.7.

Elektrokemijska sončna celica (DSSC) v tem modelu poleg paralelne prevodnosti (G_P) vključuje tudi vzporedno vezano elektrokemijsko (ne)simetrično celico. Slednja namreč ni sestavljena iz dveh enakih elektrod iz Pt–TCO kot v primeru elektrokemijske



Slika 4.7 Električni model elektrokemijske sončne celice MV. Model poleg običajne elektrokemijske sončne celice vključuje tudi vzporedno vezano paralelno prevodnost in elektrokemijsko (ne)simetrično celico (EKNSC).

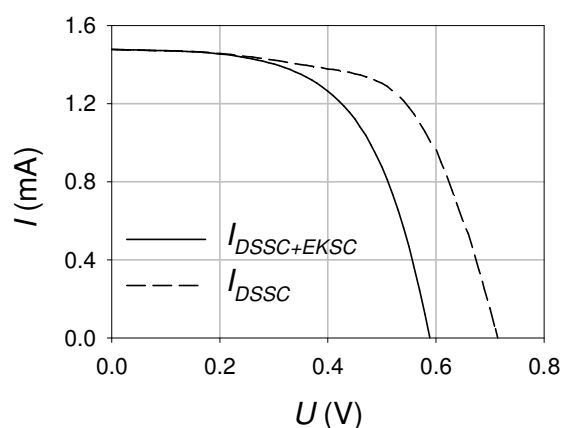
simetrične celice, temveč je na eni strani le TCO-plast brez napršene platine. Odsotnost platine močno vpliva na potek ciklovoltamograma (ne)simetrične celice, kot prikazuje slika 4.8 (elektrolit PMII, 0,096 M I_2 , razmik med elektrodama 60 μm), saj ta vključuje določeno kolensko napetost (U_K), do katere elektrokemijska (ne)simetrična celica ne prevaja. Za $U > U_K$ celica prevaja in tok se s povečevanjem napetosti hitro povečuje, pri velikih U pa je ponovno mogoče opaziti nasičenje gostote toka, kot je bilo karakteristično za običajne elektrokemijske simetrične celice (slika 2.18).



Slika 4.8 Ciklovoltamogram elektrokemijske (ne)simetrične celice (elektrolit PMII, 0,096 M I_2 , razmik med elektrodama 60 μm). Celica je sestavljena iz dveh elektrod. Prva je Pt-TCO, medtem ko je druga le TCO-plast brez napršene platine.

Da bi ovrednotili vpliv geometrije celice na temperaturno odvisnost U_{OC} , smo tokovno-napetostno karakteristiko celice z majhno aktivno površino (celica MV), izmerjeno pri 25 °C, pomnožili z njeno dejansko aktivno površino ($A_A = 0,19 \text{ cm}^2$), da smo dobili tok $I_{DSSC+EKNSC}$, medtem ko smo I_{EKNSC} dobili tako, da smo ciklovoltamogram elektrokemijske (ne)simetrične celice pomnožili s površino 1,36 cm^2 , kar ustreza razliki $A_0 - A_A$. Da bi dobili samo tok elektrokemijske sončne celice (I_{DSSC}), brez vpliva elektrokemijske (ne)simetrične celice, smo na koncu oba toka med seboj

odšteli ($I_{DSSC} = I_{DSSC+EKNSC} - I_{EKNSC}$). Tokovno-napetostni karakteristiki celice z vplivom (polna črta) in brez vpliva (črtkana črta) vzporedno vezane elektrokemijske (ne)simetrične celice sta prikazani na sliki 4.9. Rezultati potrjujejo, da vzporedno vezana elektrokemijska (ne)simetrična celica zmanjšuje U_{OC} elektrokemijske sončne celice. Ker je vrednost U_K najverjetneje temperaturno odvisna, elektrokemijska (ne)simetrična celica v celotnem opazovanem temperaturnem oknu različno vpliva na potek U_{OC} elektrokemijske sončne celice, za natančnejšo opredelitev nelinearne odvisnosti $U_{OC}(T)$ pa bi bila potrebna podrobnejša temperaturna karakterizacija elektrokemijske (ne)simetrične celice.



Slika 4.9 Tokovno napetostni karakteristiki elektrokemijskih sončnih celic z vplivom (polna črta) in brez vpliva (črtkana črta) vzporedno vezane elektrokemijske (ne)simetrične celice. Elektrolit je bil PMII z 0,096 M I_2 , medtem ko je bil razmik med elektrodama 60 μm .

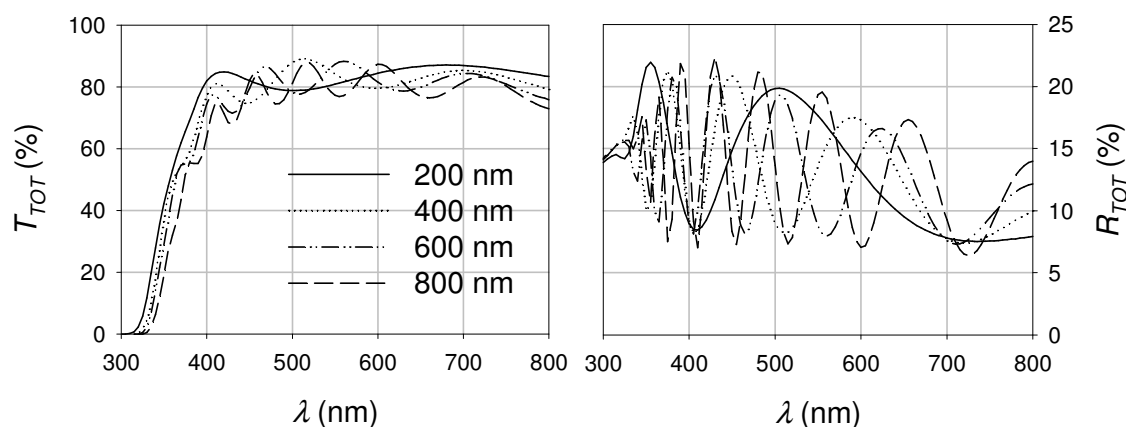
Po pričakovanjih ima celica VV največjo ekvivalentno serijsko upornost (slika 4.6 D), R_S ostalih dveh celic pa je manjši, vse tri R_S pa monotonno upadajo z naraščajočo T_C . Geometrija celice ima manjši vpliv na temperaturno odvisnost FF (slika 4.6 C), le pri celici MV je opazen monoton upad polnilnega faktorja preko celotnega opazovanega temperaturnega intervala. Rezultati so tudi potrdili, da ima T_C največji vpliv na J_{SC} , medtem ko je relativen vpliv na U_{OC} manjši, zato temperaturna odvisnost η pri vseh celicah ponovno po obliki posnema temperaturno odvisnost J_{SC} (slika 4.6 E).

4.4 Vpliv debeline TCO-plasti zadnje elektrode

Elektrokemijska sončna celica je sestavljena iz več komponent (slika 1.1). Do sedaj smo podrobneje analizirali le aktivno plast, v kateri se svetloba absorbira in prihaja do generacije toka, obravnavali pa smo tudi elektrolite na osnovi ionskih tekočin, ki najpogosteje omejujejo delovanje DSSC. Vpliv ostalih komponent celice do sedaj nismo obravnavali. Dve dodatni komponenti sta zagotovo sprednji in zadnji kontakt oz. TCO-plasti, ki sta optično prosojni in električno prevodni tanki plasti, naneseni na

steklen (ali plastičen) substrat. V obeh primerih mora biti plast čim bolj električno prevodna. Ker je bolj prevodna plast praviloma debelejša, to posledično zmanjša optično prepustnost. Optična prepustnost je ključnega pomena, še zlasti pri sprednji elektrodi. Zato je pri TCO-plasteh vedno prisoten kompromis med električnimi in optičnimi lastnostmi.

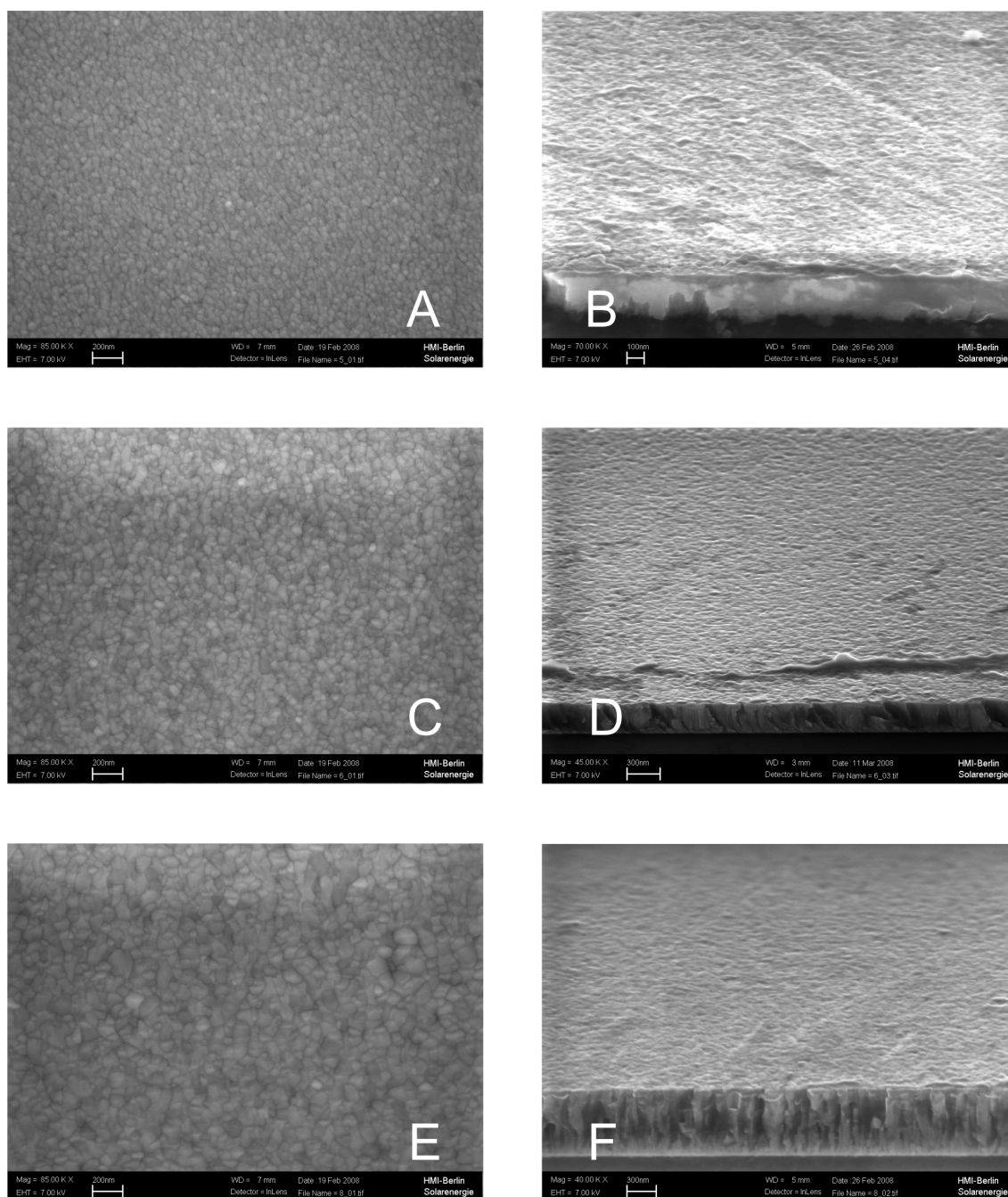
Pri elektrokemijskih sončnih celicah se za TCO največ uporablja $\text{SnO}_2\text{:F}$, ki ima dovolj dobro prevodnost, izpostavljenost visokim temperaturam (termična obdelava TiO_2 -plasti) ne slabša njihove prevodnosti, imajo veliko optično prepustnost in ne reagirajo z elektrolitom. Sami nismo imeli možnosti, da bi izdelali TCO-plasti, zato smo v študiji uporabili drugačen TCO, ZnO:Al , v debelinah 200–800 nm, ki so ga izdelali na inštitutu HBZ (Helmholtz-Zentrum Berlin) v Berlinu. TCO na osnovi ZnO:Al vsekakor ni primeren za izdelavo sprednje elektrode, saj pri termični obdelavi TiO_2 -plasti pride do oksidacije ZnO:Al plasti in s tem do prevelikega povečanja upornosti plasti, zato ZnO:Al plasti postanejo praktično neuporabne. Prav tako steklo ni uporabno s stališča dolge življenjske dobe elektrokemijske sončne celice, saj dolgoročno najverjetneje pride do kemijske reakcije med elektrolitom in ZnO:Al -plastjo, kar posledično vodi do uničenja celice. ZnO:Al je mogoče uporabiti za študijo vpliva debeline zadnje TCO-plasti na zmogljivost DSSC-celic. Slika 4.10 prikazuje totalno prepustnost in odbojnost izdelanih ZnO:Al -plasti (debelin 200, 400, 600 in 800 nm), na katere je vakuumsko napršena tanka plast platine (5 nm). Prevodnosti teh plasti so podane v tabeli 4.2.



Slika 4.10 Totalne prepustnosti in odbojnosti ZnO:Al -plasti na steklenem substratu z različno debelino ZnO:Al -plasti (200, 400, 600 in 800 nm) in s tanko plastjo platine.

Tabela 4.2 Plastne upornosti ZnO:Al TCO-plasti z različno debelino, na katere je vakuumsko napršena tanka plast platine (5 nm). Debelina običajno uporabljene $\text{SnO}_2\text{:F}$ -plasti je 600 nm, njena plastna upornost pa je $10 \Omega/\square$.

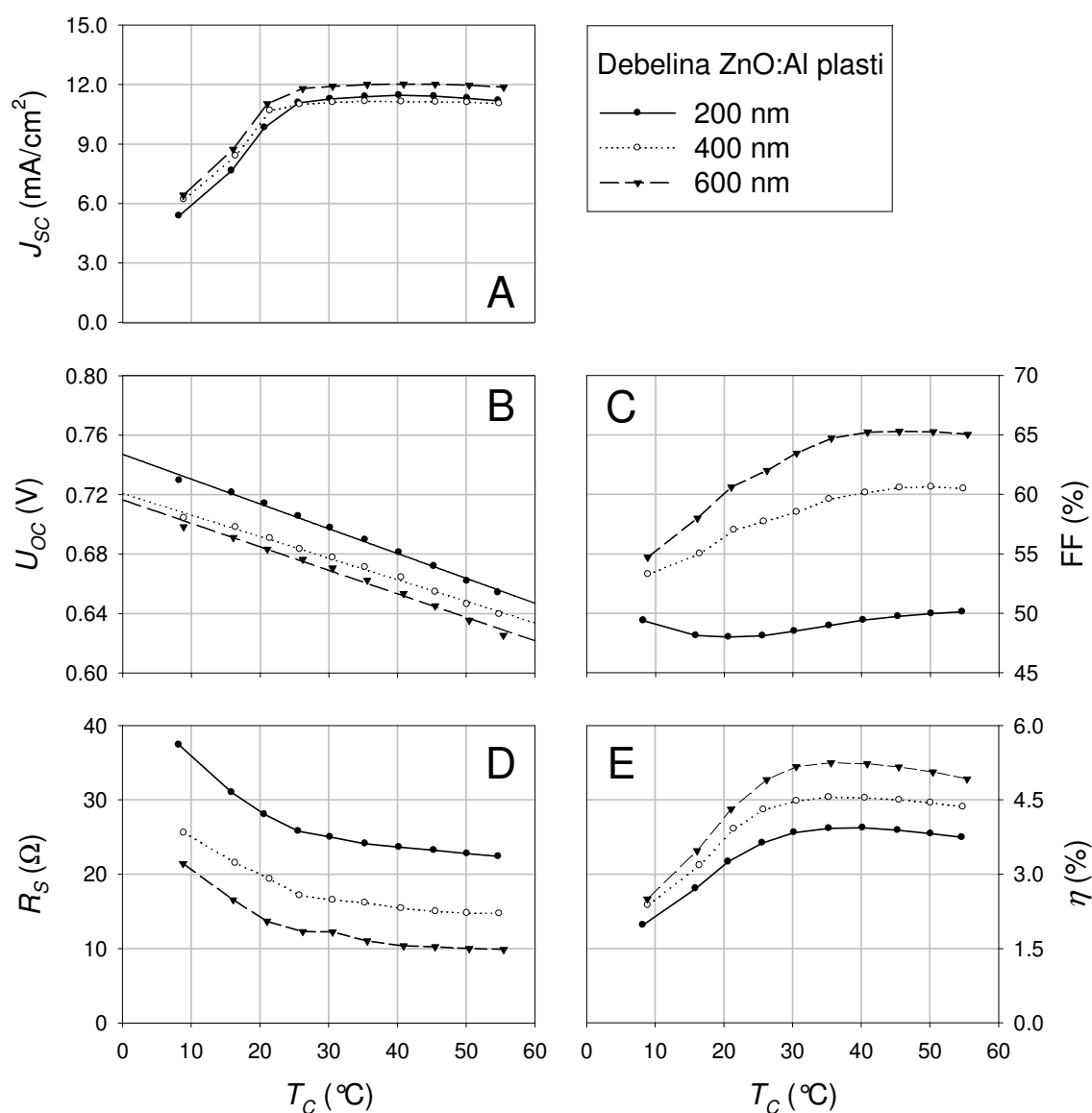
Debelina ZnO:Al (nm)	200	400	600	800
Plastna upornost (Ω/\square)	31,4	11,5	6,7	4,7



Slika 4.11 Slike vrstičnega elektronskega mikroskopa (SEM) ZnO:Al-plasti treh debelin (200, 400 in 600 nm) z dodatno 5-nanometrsko plastjo vakuumsko napršene platine. Slike A, C in E predstavljajo pogled od zgoraj, slike B, D in F pa stranski pogled. Sliki A in B prikazujeta 200-nanometrsko, C in D 400-nanometrsko ter E in F 600-nanometrsko debelo plast ZnO:Al.

Pri izmerjenih totalnih prepustnostih se pojavijo interference, ki so značilne za tanke plasti, razvidno je tudi majhno zmanjšanje prepustnosti z naraščajočo debelino ZnO:Al-plasti. Tudi pri totalnih odbojnostih so vidne interference, medtem ko večjih korelacij med debelino ZnO:Al-plasti in odbojnostjo ni zaznani. Prevodnost narašča z naraščajočo debelino TCO-plasti, zato lahko po pričakovanjih potrdimo kompromis

med optično prepustnostjo in električno prevodnostjo TCO-plasti. Na sliki 4.11 so prikazane slike vrstičnega elektronskega mikroskopa (SEM, angl. *scanning electron microscope*) ZnO:Al-plasti treh debelin (200, 400 in 600 nm), tako pogled od zgoraj kot tudi stranski pogled. S stranskega pogleda se vidi, da z večanjem debeline ZnO:Al-plasti v navpični smeri rastejo kristalna zrna (slika 4.11 B, D, F), iz pogleda od zgoraj pa se vidi, da se z večanjem debeline ZnO:Al-plasti večja tudi površina (in posledično volumen) posameznih zrn.



Slika 4.12 Temperaturna odvisnost parametrov elektrokemijske sončne celice (J_{SC} , U_{OC} , FF, R_s in η), določena za DSSC z različno debelino ZnO:Al-plasti zadnje elektrode. Premice v grafu B prikazujejo linearno ujemanje z izmerjenimi rezultati.

Vse tri TCO-plasti na steklenem substratu smo pri izdelavi DSSC-celic uporabili za zadnjo elektrodo, za elektrolit pa smo vzeli najobetavnejšo mešanico dveh ionskih tekočin iz 3. poglavja (PMII/EMIB(CN)₄ v molskem razmerju 13 : 7 z dodatkom 0,2 M I₂, 0,5 M MBI, 0,1 M G. tiocinata). Vsem izdelanim celicam smo izmerili

temperaturno odvisnost njihovih najpomembnejših parametrov zmogljivosti (J_{SC} , U_{OC} , FF, R_S in η), ki so prikazani na sliki 4.12. Največji vpliv ima različna debelina TCO-plasti na ekvivalentno serijsko upornost R_S . Debelejša kot je ZnO:Al-plast, tem manjša je upornost plasti, zato skladno s pričakovanji tudi R_S celice upada z naraščajočo debelino ZnO:Al-plasti. Enako kot v podpoglavju 4.2 je opaziti upad R_S z naraščajočo T_C , kar je najverjetneje povezano tako z upadom upornosti elektrolita kot tudi upornosti na stiku elektrolit–Pt/TCO. Ekvivalentna serijska upornost ima ponovno velik vpliv na FF. Ta narašča z naraščajočo T_C , vidno pa je tudi izjemno povečanje FF z manj kot 50 % na kar 65 % zgolj s povečanjem debeline ZnO:Al-plasti z 200 nm na 600 nm. Po pričakovanjih ima serijska upornost majhen vpliv na J_{SC} , pride le do majhnega povečanja J_{SC} ter do premika maksimalne vrednosti gostote kratkostičnega toka proti nižjim temperaturam celice. Gostota kratkostičnega toka je neodvisna od debeline ZnO:Al-plasti, saj zaradi majhne paralelne prevodnosti v tej delovni točki sončna celica deluje skoraj kot idealen tokovni vir, ki je neodvisen od vključene serijske upornosti. Odvisen bi postal v primeru, če bi bil padec napetosti na tej serijski upornosti primerljiv z napetostjo odprtih sponk, to pa se v proučevanem primeru zaradi dobre prevodnosti ZnO:Al-plasti in majhne paralelne prevodnosti celice ni zgodilo. Vpliv debeline ZnO:Al-plasti zadnje elektrode na temperaturno odvisnost U_{OC} je majhen. Ponovno predvsem J_{SC} določa temperaturni potek učinkovitosti pretvorbe. Kot doslej se pri η pri določeni temperaturi pojavi vrh, ki se s spreminjanjem debeline TCO-plasti ne premika bistveno. Nesporno pa so η debelejših ZnO:Al-plasti večje.

4.5 Zaključek

Četrto poglavje obravnava vpliv geometrijskih lastnosti na zmogljivost elektrokemijskih sončnih celic. Najprej smo ovrednotili vpliv debeline aktivne plasti (eksperiment z enojno, dvojno in s trojno plastjo) na temperaturno odvisnost parametrov zmogljivosti. S povečevanjem debeline aktivne plasti se absorpcija svetlobe izboljša, vendar pa je po drugi strani gibanje I_3^- ionov skozi TiO_2 -mrežo oteženo. Zato je optimalna debelina plasti vedno kompromis med optično absorpcijo in difuzijsko omejenostjo I_3^- ionov. Manjša kot je viskoznost elektrolita oziroma večja kot je difuzijska omejenost celice, tem manjša je optimalna debelina aktivne plasti v sončni celici. Zato se je pri elektrolitu iz PMII-ionske tekočine najbolj izkazala enojna TiO_2 -plast, pri bolj viskoznem elektrolitu iz mešanice dveh ionskih tekočin EMI-DCA in PMII so bili tokovi pri dvojni plasti boljši, pri elektrolitu na osnovi acetonitrila, kjer difuzija ni omejevalna, pa se je najbolje izkazala trojna plast. V vseh primerih U_{OC} monotono upada z naraščajočo debelino aktivne plasti, saj so rekombinacije številčnejše.

Nadaljevali smo s študijo vpliva razmika med obema elektrodama za primer dvojne aktivne plasti, kjer se je izkazalo, da je mogoče doseči premik vršnega J_{SC} proti nižjim T_C zgolj z zmanjševanjem razmika med elektrodama in to na račun povečanja J_{LIM} .

Razmik med elektrodama je imel velik vpliv na J_{SC} , R_S , FF in η , po pričakovanjih pa je bila največja η izmerjena pri najmanjšem razmiku med elektrodama, ki še ni povzročil nastanka kratkega stika med aktivno površino in zadnjo elektrodo.

Podoben premik vršnega J_{SC} je bilo mogoče opaziti tudi v nadaljevanju pri proučevanju različnih površin celic. Pri majhni celici, ki je bila z vseh strani obdana z elektrolitom, se gibanje I_3^- ionov razprši v vse smeri proti zadnji elektrodi, kar je zmanjšalo difuzijsko omejenost celice in s tem vodilo do oblikovanja vršnega J_{SC} pri nižjih T_C . Prav tako je površina močno vplivala na temperaturni potek U_{OC} , ki je zaradi izrazitejših rekombinacij in prisotnosti vzporedno vezane elektrokemijske (ne)simetrične celice močno odstopal od linearne upada. Zaradi manjših serijskih izgub v TCO-plasti sta se celici z manjšo aktivno površino bolj izkazali kot celica z večjo aktivno površino.

Poglavje smo sklenili s študijo debeline zadnje TCO-plasti na tokovno-napetostni odziv elektrokemijskih sončnih celic. Rezultati so pokazali, da je zmogljivost laboratorijskih testnih celic mogoče izboljšati s povečevanjem debeline TCO-plasti na zadnjem kontaktu. Debelejša kot je TCO-plast zadnje elektrode, boljša je električna prevodnost TCO-plasti, manjša je R_S kontaktov in posledično večje so pričakovane učinkovitosti pretvorbe. Vendar študija predstavlja le električni vidik, medtem ko je izbor TCO-plasti vedno kompromis med električno prevodnostjo in optično prepustnost, zato sprednja TCO-plast ne sme biti niti pretanka (velika upornost) niti predebela (majhna optična prepustnost). Slednja zahteva pri zadnji elektrodi praviloma odpade, saj se načeloma v idealnih razmerah vsa svetloba absorbira v aktivni plasti. V tem primeru je zaželena čim debelejša TCO-plast, saj optična prepustnost ni ključnega pomena. Vendar pa v praksi mnogo svetlobe neabsorbirano preide skozi aktivno plast, zato je to svetlobo smiselno preusmeriti nazaj na aktivno plast z uporabo zunanje zadnje odbojne plasti. Zato v tem primeru TCO-plast ne sme biti predebela, saj bi neželena absorbirala preveč svetlobe in s tem zmanjšala učinkovitost zunanje zadnje odbojne plasti. Ali pa mora biti TCO-plast dober reflektor, da odbije neabsorbirano svetlobo nazaj na aktivno plast. V takem neidealnem primeru je tudi pri zadnji elektrodi smiselno poiskati optimalno debelino TCO-plasti, kot kompromis med optičnimi in električnimi lastnostmi. Ker smo se v tem podpoglavju posvetili samo električnemu vidiku izboljšanja učinkovitosti pretvorbe, se bomo z optičnimi lastnostmi zunanje zadnje odbojne plasti in njihovimi vplivi na učinkovitost pretvorbe podrobneje ukvarjali v 5. poglavju.

Študija medsebojnega vpliva temperature celice in geometrijskih lastnosti je omogočila verifikacijo posplošenega rekombinacijsko-difuzijskega modela, postavljenega na različnih elektrolitih v 3. poglavju. Študija debeline aktivne plasti je pokazala, da je optimalna debelina aktivne plasti v DSSC močno odvisna od viskoznosti uporabljenega elektrolita. Izbrani rezultati študije geometrijskih lastnosti celice so bili predstavljeni tudi na evropski fotovoltaični konferenci v Milanu [92].

5. poglavje

Uporaba zunanje zadnje odbojne plasti

Sončne celice naj bi v čim večji meri absorbirale čim širši del sončnega spektra, da dosežejo čim večjo stopnjo generacij prostih elektronov. Konvencionalne kristalne silicijeve sončne celice dobro absorbirajo svetlobo v območju do 1.000 nm, saj zaradi velike debeline aktivne plasti (200–300 μm) ne prepuščajo svetlobe valovnih dolžin, kjer je c-Si-sončna celica aktivna. Po drugi strani je elektrokemijska sončna celica polprepustna in sestoji iz dveh optično prepustnih elektrod, vmesno režo pa zapolnjuje elektrolit. Na zadnjo elektrodo je nanosena tanka plast platine, medtem ko se na sprednji elektrodi nahaja nekaj mikrometrov debela nanoporozna fotoaktivna TiO_2 -plast, ki je po vsej svoji notranji površini oplašena z barvilom na osnovi rutenijevega kompleksa. Barvilo praviloma absorbira svetlobo le v spektralnem območju 300–800 nm, v katerem je le 60 % razpoložljive sončne svetlobe [19], poleg tega pa ima rutenijevo barvilo majhen imaginarni del lomnega količnika v območju bližnje infrardeče svetlobe, zato je tudi absorpcija svetlobe za valovne dolžine nad 650 nm majhna [100]. Zaradi optične polprepustnosti nekaterih DSSC se razmeroma slabo absorbira tudi del vpadne svetlobe, kjer je celica sicer aktivna. Zmogljivost elektrokemijske sončne celice je mogoče zelo povečati s preusmeritvijo neabsorbirane svetlobe nazaj na aktivno plast ali s povečevanjem optične poti svetlobe skozi aktivno plast kot posledico učinkovitejšega razprševanja svetlobe.

Ker se razprševanje svetlobe v elektrokemijskih sončnih celicah razlikuje od razprševanja v ostalih sončnih celicah, so bili razviti številni specifični optični modeli razprševanja svetlobe znotraj preprostih struktur elektrokemijske sončne celice [19, 20, 100–105]. Večina jih temelji na teoriji nemškega fizika Gustava Mie, ki opisuje medsebojno odvisnost velikosti delca in razprševanja svetlobe na površini majhnega sferičnega delca [101, 106, 107], ali teoriji na t.i. modelu štirih tokov svetlobe, ki v sončni celici razločuje direkten in difuzen svetlobni tok, oba pa potujeta v smeri vpadne ali v smeri odbite svetlobe [20, 105]. Slednjo teorijo je uporabil Vergas s sodelavci [20] za opis optičnih lastnosti neoplaščenih in z barvilom oplaščenih TiO_2 -plasti v

elektrolitu. Simulacija Usamija je pokazala, da je učinkovitost razprševanja svetlobe v aktivni plasti celo učinkovitejša z aglomeracijo relativno majhnih TiO₂-delcev kot pa z uporabo večjih delcev z izkazano največjo učinkovitostjo razprševanja svetlobe [102]. Usami je prav tako predstavil razprševanje svetlobe v nanokristalnih TiO₂-plasteh z metodo, osnovano na simulaciji *Monte Carlo* [103]. Rezultati *Monte Carlo* simulacij so pokazali, da povečanje optične poti fotona v nanokristalni TiO₂-plasti in še posebej popolni odboj na sprednji površini TiO₂-plasti in preusmeritev svetlobe nazaj na aktivno plast celice močno poveča absorpcijo, še zlasti absorpcijo svetlobe večjih valovnih dolžin [104].

Za povečanje optične poti fotonov v TiO₂-plasti in povečanje absorpcije svetlobe v elektrokemijskih sončnih celicah je potrebno učinkovito razprševanje svetlobe v TiO₂-plasti in/ali preusmeritev neabsorbirane svetlobe nazaj na aktivno plast. Oba načina sta bila obsežno proučevana in veliko število bolj ali manj kompleksnih struktur elektrokemijskih sončnih celic je bilo predlaganih in simuliranih. Usami [101] je predlagal kombinacijo ujetja svetlobe v aktivni plasti z razprševanjem svetlobe na velikih TiO₂-delcih znotraj aktivne plasti in popolnega odboja odbite svetlobe od sprednje strani [101]. Največja slabost omenjene študije je v velikem številu potrebnih plasti celice in v preveliki poenostavitvi optičnega modela, ki predvideva urejeno strukturo TiO₂-delcev v plasti, kar je pri TiO₂-plasteh daleč od dejanskega stanja [101]. Tudi Ferber s sodelavci [19] je opozoril, da lahko večji delci v TiO₂-plasti učinkovito razpršijo svetlobo, vendar hkrati neželjeno zmanjšajo efektivno notranjo površino aktivne plasti. Zato so uporabili računalniško simulacijo, osnovano na teoriji fizika Mie, za optimizacijo absorpcije svetlobe v plasti s spreminjanjem velikosti večjih dodanih nanodelcev. Rešitev so iskali v primerni mešanici majhnih delcev, ki zagotavljajo veliko efektivno notranjo površino plasti, in velikih delcev za učinkovito sipanje svetlobe. Za optimalno se je izkazala mešanica večjih delcev z radijem 125–150 nm in manjših delcev z radijem 10 nm v masnem razmerju 5 : 95 [19].

Poleg simulacij optičnih lastnosti aktivne elektrode elektrokemijske sončne celice so bile izvedene tudi električne simulacije DSSC, izdelane iz najrazličnejših TiO₂-plastih. Aktivne plasti so najpogosteje bile:

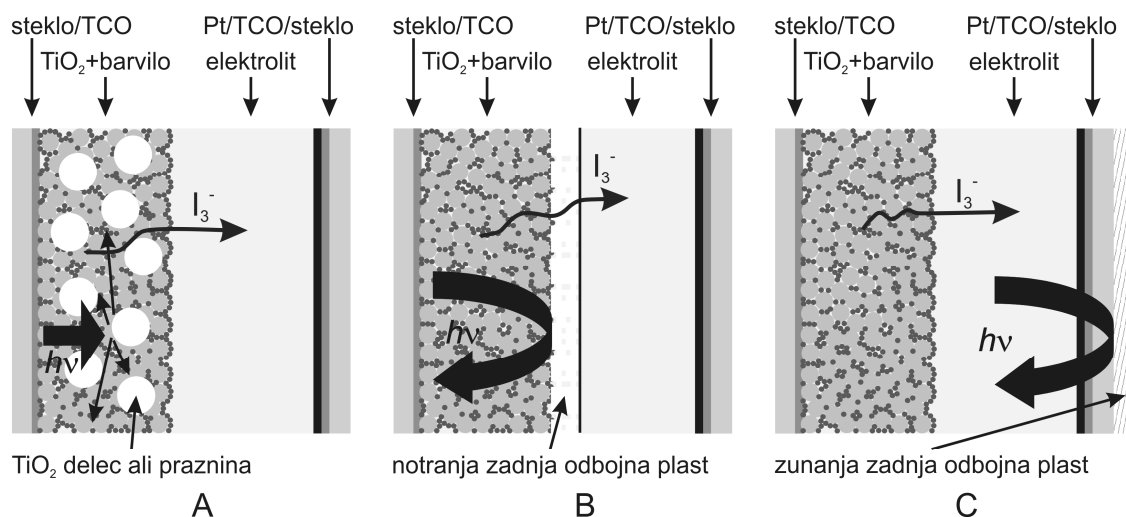
- enoplastne iz mešanice delcev različnih velikost za učinkovitejše razprševanje svetlobe,
- dvoplastne strukture (prva plast za absorpcijo svetlobe in druga plast, izdelana iz večjih delcev za odboj neabsorbirane svetlobe nazaj na aktivno plast, vsaka izmed plasti pa je osnovana na delcih različnih velikosti),
- večplastne TiO₂-strukture, ki zajemajo oba zgornja koncepta.

Prva dva koncepta sta s pomočjo simulacije med seboj primerjala Ferber in Luther [19]. V primeru dvoplastne strukture se je najbolje izkazala 2-mikrometerska debela odbojna

plast, nanesena direktno na aktivno plast, vendar pa izračunana absorpcija svetlobe v debelini 1 cm v plasti vseeno ni presegla absorpcije enoplastne izvedbe elektrode z optimalno mešanico delcev različnih velikosti. Zato sta avtorja odsvetovala uporabo večplastne aktivne plasti, saj je njena izdelava dolgotrajnejša v primerjavi z enojno plastjo [19]. Rothenberger s sodelavci [105] je postavil optičen model razprševanja svetlobe v DSSC. Podobno kot pri Ferberju in Lutherju [19] so tudi njihove simulacije, osnovane na modelu štirih tokov svetlobe, pokazale možnost zvišanja absorpcije plasti za 6 %, še posebej v IR-delu sončnega spektra ob zamenjavi preproste 10-mikrometrške TiO_2 -plasti z enako debelo plastjo iz mešanice prosojnih koloidov in koloidov za razprševanje svetlobe v masnem razmerju 65 : 35 ali z dvoplastno strukturo, sestavljeno iz 5 μm debele plasti za razprševanje svetlobe, nanesene direktno na 5-mikrometrsko aktivno plast [105]. Simulacije so tudi pokazale, da je mogoče absorpcijo svetlobe obeh struktur dodatno izboljšati z uporabo aluminijaste folije na zunanji strani celice, in sicer za 18 % v primeru enoplastne strukture in 13 % v primeru dvoplastne strukture [105]. To je do sedaj edini znani predlog za uporabo zadnje odbojne plasti, nameščene na zunanjo stran DSSC, brez vpliva na ostale procese sončne celice. Lin s sodelavci [100] je prav tako uporabil model, osnovan na štirih tokovih svetlobe, za študijo razprševanja svetlobe v dvoplastnih poroznih nanokristalinskih TiO_2 -plasteh. Plasti so bile sestavljene iz aktivne plasti 10-nanometrskih delcev in dodatne plasti za razprševanje svetlobe, izdelane iz mešanice delcev, velikosti 10 in 150 nm, v razmerju 50 : 50.

Pri proučevanju izboljševanja absorpcije svetlobe in učinkovitosti pretvorbe elektrokemijske sončne celice niso bile uporabljene le numerične simulacije, temveč so bile številne rešitve preizkušene tudi eksperimentalno na elektrokemijskih sončnih celicah. Najenostavnejše povečanje absorpcije svetlobe se skriva v povečanju koncentracije oprijetega barvila znotraj aktivne površine plasti in v povečevanju debeline aktivne plasti [3, 73, 98], čemur smo se podrobneje posvetili v podpoglavju 4.1. Izkazalo se je, da se absorpcija svetlobe poveča s povečevanjem debeline aktivne plasti, vendar po drugi strani debelejša TiO_2 -plast bolj omejuje gibanje I_3^- ionov skozi porozno plast. Zato je največja učinkovitost pretvorbe dosežena pri določeni debelini, ki je različna za različne elektrolite, saj je odvisna od viskoznosti uporabljenega elektrolita. Absorpcija svetlobe kljub optimalni debelini aktivne plasti ni optimalna, še posebej v primeru uporabe elektrolitov, osnovanih na ionskih tekočinah, zato so dodatne optične izboljšave aktivne plasti nujne. Najrazličnejše simulirane strukture optično izboljšanih aktivnih elektrod so bile preizkušene tudi na izdelanih elektrokemijskih sončnih celicah, ponovno pa sta bili najpogosteje simulirani dve strukturi. Prva struktura izboljšuje absorpcijo svetlobe enoplastne aktivne elektrode, izdelane z dodatkom večjih delcev ali z dodajanjem sferičnih praznin v aktivno TiO_2 -plast, kar v obeh primerih privede do učinkovitejšega razprševanja svetlobe v celici (slika 5.1 A) [18, 88, 108, 109], druga rešitev pa vključuje dodatno neobarvano odbojno plast. Dodatna odbojna plast je praviloma izdelana iz večjih nanodelcev in je neposredno nanesena na aktivno plast (slika 5.1 B) [98, 110, 111]. V prvem primeru večji delci ali sferične praznine v

aktivni TiO_2 -plasti povečajo razprševanje svetlobe in s tem podaljšajo optično pot svetlobe skozi aktivno plast, hkrati pa poslabšajo medsebojno povezanost TiO_2 -nanodelcev in zmanjšajo učinkovito notranjo površino, na katero se lahko oprime barvilo. Zaradi nasprotujočega vpliva učinkovite notranje površine in razprševanja svetlobe je samo določena koncentracija in velikost dodanih sipalnih nanodelcev v aktivni plasti optimalna.



Slika 5.1 Prerezi elektrokemijskih sončnih celic prikazujejo tri najpogosteje proučevane načine povečanja absorpcije svetlobe v aktivni plasti. Koncept *A* vključuje večje neobarvane sferične delce ali sferične praznine znotraj aktivne plasti, ki zvišujejo učinkovitost razprševanja svetlobe. Koncept *B* vključuje dodatno neobarvano odbojno plast za preusmeritev neabsorbirane svetlobe, naneseno na aktivno plast. Nov pristop predstavlja koncept *C*, ki vključuje zunanjo zadnjo odbojno plast za preusmeritev neabsorbirane svetlobe nazaj na aktivno plast elektrokemijske sončne celice brez vpliva na difuzijo I_3^- ionov v celici.

V drugem primeru, ki vključuje dodatno odbojno plast, naneseno direktno na aktivno plast, mora biti ta plast dovolj debela, da je odboj neabsorbirane svetlobe čim bolj učinkovit, hkrati pa ne sme biti predebela, saj dodatna odbojna plast ovira difuzijo I_3^- ionov v elektrolitu. Hkrati mora velikost delcev, iz katerih je izdelana odbojna plast, približno ustrezati valovni dolžini svetlobe, ki jo želimo odbiti. Tako je Koo s sodelavci [111] odkril, da dodatna 3- do 5-mikrometerska dodatna odbojna plast, izdelana iz nanodelcev, velikosti 300 nm, in nanesena na 7,4-mikrometersko debelo aktivno plast, poveča kvantni izkoristek celice preko celotnega območja delovanja, kar privede do relativnega povečanja J_{SC} za 22 % in učinkovitost pretvorbe za 18,4 %. Mnogo večji relativen prirast je bil izmerjen pri pol tanjši celici [110] z elektrolitom, osnovanim na acetonitrilu, kjer je bila absorpcija svetlobe temu primerno manjša. Gostota kratkostičnega toka se je povečala s 7,6 na 14,2 mA/cm² in učinkovitost pretvorbe s 3,8 % na 6,8 %, ko je bila na 4-mikrometersko debelo optično polprepustno aktivno plast nanesena 6-mikrometerska debela neobarvana odbojna plast, sestavljena iz velikih

delcev, velikosti 500–1.000 nm (mešanica TiO_2 -rutil: ZrO_2 v razmerju 25 : 75). V tem primeru je bilo izboljšanje kvantnega izkoristka zaznati le pri večjih valovnih dolžinah [110]. Iz obeh študij [110, 111] logično sledi, da bolj kot je aktivna plast optično prepustna, tem večji delež svetlobe ostane neabsorbiran, zato je pričakovano večje relativno izboljšanje J_{SC} in η na račun izboljšanja optičnih lastnosti.

Temeljito študijo izboljšanja optičnih lastnosti zaradi razprševanja svetlobe v TiO_2 -plasti z uporabo večjih delcev in istočasnim odbojem neabsorbirane svetlobe nazaj na aktivno plast z nanosom dodatne odbojne plasti je izvedel Wang s sodelavci na elektrokemijski sončni celici z elektrolitom, osnovanim na acetonitrilu [98]. Raziskali so številne kombinacije najrazličnejših plasti, osnovanih zgolj na 23-nanometrskih velikih nanodelcih, plasti iz najrazličnejših mešanic nanodelcev, velikosti 23 in 100 nm, kot tudi zadnjih odbojnih plasti iz nanodelcev, velikosti 100 nm. Izmerjena učinkovitost pretvorbe je narasla s 7,6 % na 9,8 % z vpeljavo kompleksne 4-plastne strukture namesto enojne plasti, z uporabo dodatne protiodbojne plasti na sprednji strani sončne celice pa je učinkovitost pretvorbe narasla celo na 10,2 %. Dokaj kompleksna struktura aktivne plasti je izboljšala kvantni izkoristek celice v celotnem aktivnem spektralnem območju DSSC [98]. Dodatna odbojna plast lahko poveča J_{SC} in s tem tudi η , a po drugi strani tudi zmanjša polnilni faktor celice [3, 110, 111], kar je bilo po mnenju avtorjev povezano z omejevanjem gibanja I_3^- ionov skozi dodatno zadnjo odbojno plast. Zanimivo je dejstvo, da so to omejeno gibanje ionov I_3^- opazili celo pri elektrolitih na osnovi acetonitrila, zato lahko upravičeno pričakujemo še večje težave pri uporabi elektrolita na osnovi ionskih tekočin. Univerzalno rešitev, tako za celice z elektrolitom na osnovi topila acetonitrila kot tudi ionske tekočine, je v okviru svoje simulacije omenil Rothenberger [105]. Predlagal je uporabo zadnje odbojne plasti, nanesene na zunanjo stran elektrokemijske sončne celice (slika 5.1 C). Pregled literature s tega področja je pokazal, da enostavnega koncepta ni nihče preizkusil na optično polprepustni elektrokemijski sončni celici, čeprav so simulacije koncepta pokazale izrazito izboljšanje delovanja mnogo manj prepustnih $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ -tankoplastnih sončnih celic. Tudi pri teh celicah je absorpcijska plast tanka in določen del svetlobe ostane neabsorbiran, zato uporaba zunanje zadnje odbojne plasti lahko zviša učinkovitost pretvorbe celice [112, 113]. Najrazličnejše zadnje odbojne plasti so bile preizkušene tudi na tankoplastnih celicah iz kristalnega silicija [114]. Najbolj se je izkazala bela barva, saj je njena uporaba zvečala J_{SC} za skoraj 41 %. Izboljšane J_{SC} ob uporabi bele barve je bilo celo večje kot ob uporabi zrcala, čeprav ima slednji večjo totalno odbojnost preko širšega spektralnega območja. Razlog za to je v dejstvu, da bela barva difuzno razpršuje svetlobo in s tem poveča optično pot svetlobe preko aktivne plasti, poleg tega se zaradi difuznega razprševanja svetlobe zveča tudi verjetnost totalnega odboja odbite svetlobe na sprednji strani celice [114]. Nenazadnje je velika prednost bele barve tudi v njeni nizki ceni in enostavnem nanosu. Zaključili so, da je 160-mikrometrski nanos bele barve dovolj za neteksturirano sončno celico, medtem ko je nanos lahko mnogo tanjši (50 μm) za teksturirano sončno celico [114].

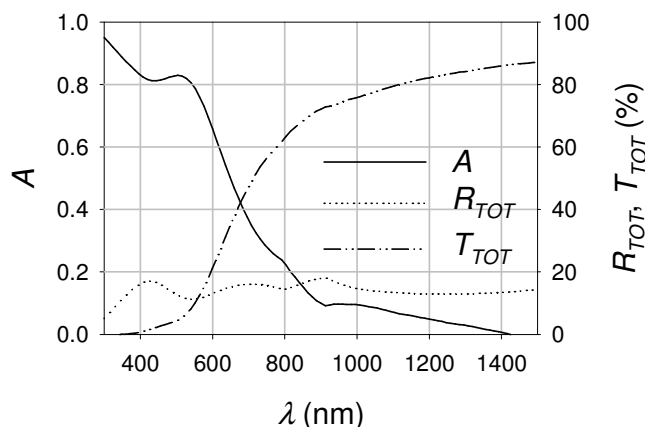
V tem poglavju bomo predstavili sistematično študijo do sedaj neobravnavanega vpliva različnih zunanjih zadnjih odbojnih plasti (črn papir, baker, zrcalo, bela barva in bel papir) na tokovno-napetostni odziv optično polprepustnih elektrokemijskih sončnih celic. Nabor zunanjih zadnjih odbojnih plasti je izbran tako, da zajema najrazličnejše primere optičnih lastnosti. Ker je izboljšanje delovanja celice v veliki meri odvisno od prepustnosti aktivne plasti, smo v študijo vključili tri različne aktivne plasti z različnimi prepustnostmi. Vse tokovno-napetostne meritve smo ponovno izmerili pri različnih temperaturah celice (3, 25 in 53 °C), da smo lahko ovrednotili vpliv zunanje zadnje odbojne plasti v treh značilnih režimih delovanja sončne celice:

- v pretežno difuzijsko omejenem načinu delovanja (3 °C);
- pri optimalnih pogojih delovanja, kjer so η največje (25 °C);
- pretežno rekombinacijskem načinu delovanja (53 °C).

V podpoglavju 5.1 bodo predstavljene optične lastnosti tipične aktivne plasti elektrokemijske sončne celice, uporabljenih zadnjih odbojnih plasti in vseh študiranih celic, v drugem podpoglavju (5.2) pa se bomo posvetili vplivu zadnjih odbojnih plasti na tokovno-napetostni in spektralni odziv celic.

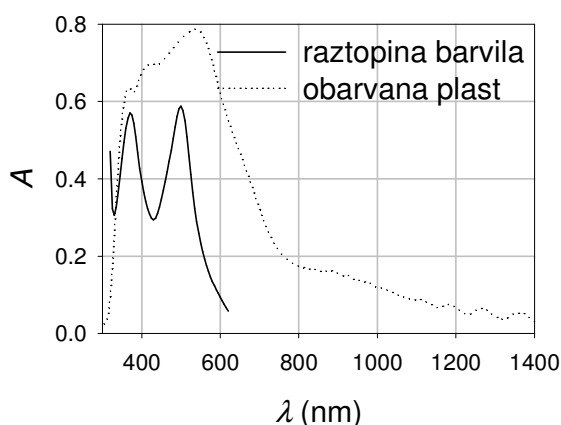
5.1 Optične lastnosti elektrokemijske sončne celice in uporabljenih zunanjih zadnjih odbojnih plasti

Ena izmed najpomembnejših komponent sončnih celic je absorber, ki mora v čim večji meri in v čim širšem spektralnem območju absorbirati svetlobo. V primeru elektrokemijskih sončnih celic je absorber nanoporozna TiO_2 -plast, oplašena z barvilom. TiO_2 -plast absorbira svetlobo do valovne dolžine okoli 410 nm, kar ustreza energiji 3,0 eV, dolgovalovni del pa pripada barvilu. Za DSSC je značilno, da so polprepustne, zato del vpadne svetlobe neabsorbirano prehaja skozi celico. To neabsorbirano svetlobo je brez vpliva na električne lastnosti DSSC mogoče preusmeriti nazaj na aktivno površino z uporabo ustrezne zunanje zadnje odbojne plasti. Za učinkovito izboljšanje delovanja celice zaradi boljših optičnih lastnosti mora imeti zunanja zadnja odbojna plast čim manjšo optično prepustnost in čim večjo odbojnost svetlobe, še posebej v tistem delu spektra, kjer vpadna svetloba prehaja skozi celico in je hkrati absorber še vedno aktiven. Iz tega sledi, da so optične lastnosti aktivne plasti izredno pomembne pri izbiri najprimernejše zadnje zunanje odbojne plasti. Zato smo izmerili totalno odbojnost in prepustnost tipične obarvane aktivne plasti, nanesene na TCO-plast na steklenem substratu, iz obeh meritev pa smo kasneje izračunali absorpcijo aktivne plasti. Pri tem smo privzeli, da steklen substrat s TCO-plastjo ne absorbira svetlobe valovnih dolžin nad 350 nm. Vsi rezultati so prikazani na slikah 5.2 in 5.3.



Slika 5.2 Totalna odbojnost (R_{TOT}) in prepustnosti (T_{TOT}) obarvane aktivne TiO_2 -plasti, nanesene na TCO-plast, na steklenem substratu (debeline: steklo 3 mm, TCO-plast 600 nm, TiO_2 -plast 7 μm). Iz obeh meritev je bila izračunana absorpcija (A) sprednje elektrode.

Iz karakterističnih podatkov uporabljenega barvila in iz izračunane absorpcije plasti je razvidno, da aktivna plast najučinkoviteje absorbira svetlobo v spektralnem območju 300–800 nm. Pod 300 nm je izračunana absorpcija velika, vendar v tem območju svetlobo večinoma absorbira TCO-plast in steklo. Absorpcijo svetlobe v TCO-plasti in steklu dokazuje tudi slika 5.3, kjer sta prikazani izmerjeni absorpciji svetlobe v debelini 1 cm vodne raztopine $5 \cdot 10^{-5}$ M barvila N719 z 0,02 M NaOH ter absorpcija obarvane TiO_2 -plasti brez steklenega substrata in TCO-plasti. Slednja absorpcija je sedaj omejena le na območje 300–800 nm, saj je v tem primeru iz meritve izvzeta absorpcija svetlobe v TCO-plasti in steklenem substratu. Iz primerjave obeh krivulj na sliki 5.3 je mogoče opaziti premik in razširitev absorpcijskega spektra obarvane TiO_2 -plasti v primerjavi z absorpcijo svetlobe v debelini 1 cm vodne raztopine barvila.



Slika 5.3 Absorpcija svetlobe v debelini 1 cm vodne raztopine $5 \cdot 10^{-5}$ M barvila N719 z dodatkom 0,02 M NaOH ter absorpcija obarvane TiO_2 -plasti (izmerjeni absorpciji obarvane TiO_2 -plasti na steklenem substratu s TCO-plastjo je bila odšteta absorpcija svetlobe steklenega substrata s TCO-plastjo).

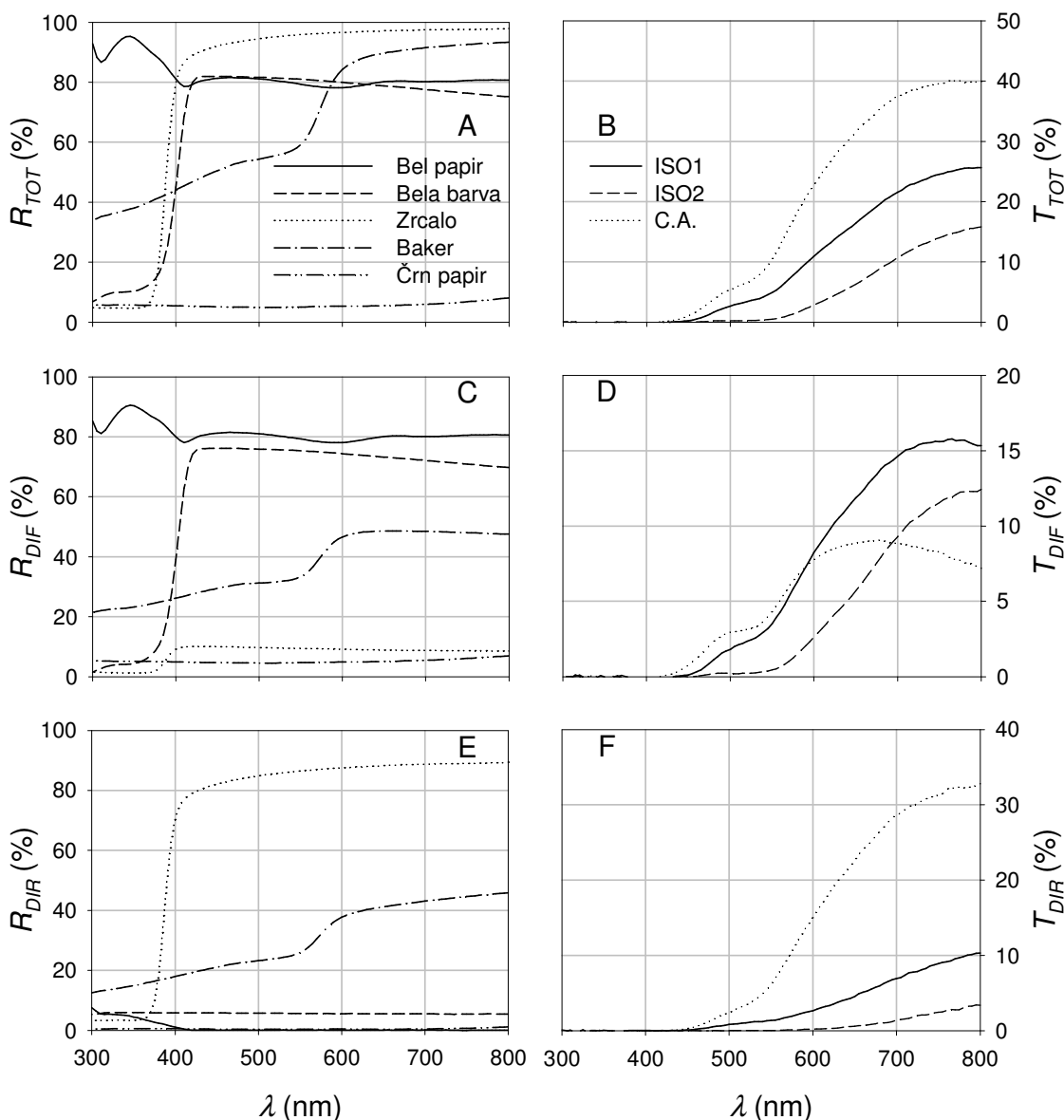
Slika 5.2 dokazuje, da se skoraj vsa svetloba do valovne dolžine 500 nm absorbira v aktivni plasti, saj je do tu izmerjena prepustnost zanemarljivo majhna, zato ta del svetlobnega spektra ni zanimiv z vidika zunanje zadnje odbojne plasti. Zanimivo postane valovno področje 500–800 nm, saj del te svetlobe prehaja skozi celico. Pričakovati je, da lahko ustrezna zunanja zadnja odbojna plast zviša učinkovitost pretvorbe elektrokemijske sončne celice, saj je v področju 500–800 nm obarvana TiO₂-plast še vedno v veliki meri aktivna.

Glede na izmerjene optične lastnosti aktivne plasti je bil naš cilj, določiti najprimernejšo rešitev za zunanjo zadnjo odbojno plast. V študijo smo vključili belo barvo, bel papir in zrcalo, njihove izmerjene odbojnosti (R_{TOT} , R_{DIF} in R_{DIR}) so prikazane na sliki 5.4 A, C in E. Poleg omenjenih zadnjih odbojnih plasti so sliki dodane tudi izmerjene odbojnosti črnega papirja, ki je dober absorber svetlobe in služi za referenco, ter odbojnost bakra. Slednji pogosto nezavedno služi kot zunanja zadnja odbojna plast pri karakterizaciji sončnih celic, saj so med merjenjem tokovno-napetostnih karakteristik pri standardnih testnih pogojih (25 °C) sončne celice pogosto položene na ohlajeno bakreno ploščo.

Izmed vseh obravnavanih zunanjih zadnjih odbojnih plasti ima nad 400 nm zrcalo največjo totalno odbojnost, vendar tudi bela barva in bel papir izkazujeta dobro odbojnost. Njuna totalna odbojnost nad 400 nm je okoli 80 %, bel papir pa se dobro izkazuje celo pri valovnih dolžinah pod 400 nm. Po pričakovanjih je črn papir absorbiral praktično vso vpadno svetlobo in je v celotnem opazovanem spektralnem območju izkazal le 5 % totalne odbojnosti. Po drugi strani se je relativno dobro izkazal tudi baker, še posebej nad 600 nm, kjer je bila njegova totalna odbojnost celo višja od totalne odbojnosti belega papirja in bele barve.

Poleg različnih totalnih odbojnosti se vsi obravnavani materiali razlikujejo v načinu odbijanja svetlobe, t.j. v deležu difuzne in direktne komponente odbojnosti. Ta razlika je lahko zelo pomembna, saj ima razpršena svetloba v aktivni plasti v povprečju daljšo optično pot in s tem v večji meri izboljša absorpcijo svetlobe, pri usmerjeni odbiti svetlobi pa je optična pot enaka debelini absorberja in neabsorbirani del usmerjene odbite svetlobe povečuje odbojnost na vhodni strani celice. Razpršeno svetlobo v aktivni plasti se doseže z razprševanjem svetlobe v sami aktivni plasti ali z uporabo zunanje zadnje odboje plasti, ki difuzno odbija svetlobo. Zaradi temeljitejše študije smo vsem omenjenim zunanjim zadnjim odbojnim plastem poleg totalne odbojnosti izmerili tudi deleže difuzne in direktne komponente, ki so prikazani na sliki 5.4 C in E. Bel papir svetlobo večinoma odbija difuzno, zato sta njegova totalna in difuzna komponenta skoraj enaki, direktna komponenta pa je v celotnem območju blizu 0 %. Na podoben način odbijata svetlobo tudi bela barva in črn papir, le da je njuno direktna komponenta nekoliko višja kot pri belem papirju. Nasprotno velja za zrcalo, ki vso vpadno svetlobo odbije direktno. Z vidika razmerja difuzne in direktne komponente je zanimiv baker, ki v približno enakem razmerju odbija svetlobo tako difuzno kot tudi direktno. Glede na

izmerjene optične lastnosti so bel papir, bela barva in zrcalo primerni materiali za zunanjo zadnjo odbojno plast elektrokemijske sončne celice.



Slika 5.4 Totalna (R_{TOT}), difuzna (R_{DIR}) in direktna (R_{DIR}) odbojnost zunanjih zadnjih odbojnih plasti ter totalna (T_{TOT}), difuzna (T_{DIF}) in direktna prepustnost (T_{DIR}) treh DSSC-celic, izdelanih iz različnih TiO_2 -plasti, brez nanese dodatne zunanje zadnje odbojne plasti. Pomen različnih črt v grafu A velja za grafa A, C in E, v grafu B pa za grafa B, D in F.

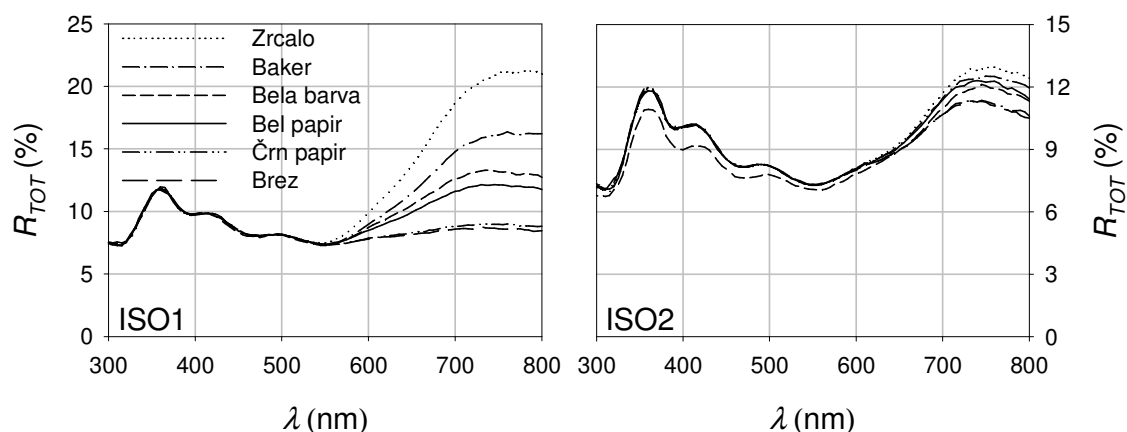
Na povečanje učinkovitosti pretvorbe zaradi uporabe zunanje zadnje odbojne plasti vpliva tudi prepustnost DSSC-celice. Manjša kot je absorpcija, tem večji delež svetlobe prehaja skozi celico, zato lahko zunanja zadnja odbojna plast v večji meri izboljša učinkovitost pretvorbe DSSC. Poleg totalne prepustnosti sta v želji po razpršeni svetlobi na aktivni plasti ponovno pomembni difuzna in direktna komponenta prepustnosti. Zaradi vseh opisanih vzrokov je bilo smiselno izdelati in ovrednotiti tri celice, ki so se

razlikovale v optičnih lastnostih aktivne plasti. Podrobnejši opis priprave celic je v 2. poglavju, kjer je opisana priprava TiO_2 -past in TiO_2 -plasti ter izdelava elektrokemijske sončne celice. Obravnavane plasti so:

- enojna plast, debeline 11 μm , izdelana iz standardne paste ISO (oznaka ISO1),
- dvojna plast, debeline 19 μm , izdelana iz standardne paste ISO (oznaka ISO2),
- enojna plast, debeline 7 μm , izdelana po sol–gel metodi (oznaka C.A.).

Totalne (T_{TOT}), difuzne (T_{DIF}) in direktne (T_{DIR}) prepustnosti izdelanih celic brez nanesene dodatne zunanje zadnje odbojne plasti so prikazane na slikah 5.4 B, D in F. Vsem celicam je skupna zanemarljivo majhna prepustnost za valovne dolžine pod 500 nm. Po pričakovanjih ima ISO2-plast manjšo totalno prepustnost kot ISO1-plast, najvišjo totalno prepustnost pa ima celica z najtanjšo TiO_2 -plastjo (C.A.). Poleg totalne prepustnosti se celice med seboj razlikujejo v deležu difuzne in direktne komponente. Celici z ISO1 ali ISO2 večinoma difuzno prepuščata svetlobo, medtem ko pri celici z enojno C.A.-plastjo delež direktne komponente prepustnosti prevladuje nad deležem difuzne komponente.

Ob uporabi zunanje zadnje odbojne plasti svetloba praviloma ne prehaja več skozi celico, pač pa se na zadnji strani odbije nazaj na aktivno plast. Zato se poveča absorpcija svetlobe v aktivni plasti, hkrati pa del svetlobe kljub dvojnemu prehodu skozi aktivno plast neabsorbirano prehaja skozi njo in zaradi odboja zapušča celico na sprednji strani celice. Izmerjene totalne odbojnosti elektrokemijske sončne celice, izdelane iz enojne (ISO1) in dvojne (ISO2) plasti z uporabo različnih zunanjih zadnjih odbojnih plasti, so prikazane na sliki 5.5.



Slika 5.5 Totalne odbojnosti (R_{TOT}) elektrokemijske sončne celice, izdelane iz enojne (ISO1) in dvojne (ISO2) plasti, ob uporabi različnih zunanjih zadnjih odbojnih plasti.

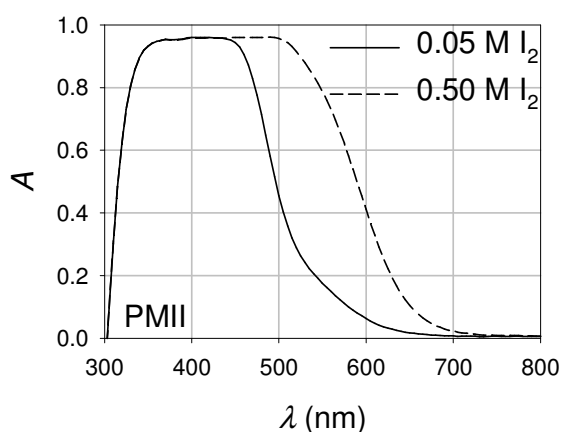
Iz obeh grafov slike 5.5 je razvidno, da so totalne odbojnosti celice z uporabo različnih zunanjih zadnjih odbojnih plasti identične do valovne dolžine okoli 550 nm. Razlog tiči v neprepustnosti obeh celic do te valovne dolžine, kot je prikazano na sliki 5.4 B. Pri

večjih valovnih dolžinah prihaja do razlik v totalnih odbojnostih celice; večja kot je odbojnost zunanje zadnje odbojne plasti, tem bolj se to odraža na totalni odbojnosti na sprednji strani elektrokemijske sončne celice. Zato je največja totalna odbojnost ob uporabi zrcala, sledijo baker, bela barva in bel papir, medtem ko je totalna odbojnost celice s črnim papirjem enaka kot pri celici brez dodane zadnje odbojne plasti. Relativno povečanje R_{TOT} v primeru celice z ISO1 ne odraža spremembe R_{TOT} zunanjih zadnjih odbojnih plasti, temveč gre predvsem za odvisnost od R_{DIR} , ki je pri zrcalu in bakru za valovne dolžine nad 600 nm občutno večja. Mnogo manjši vpliv zunanjih zadnjih odbojnih plasti na totalno odbojnost elektrokemijske sončne celice je po pričakovanjih zaslediti pri debelejši ISO2-plasti, saj je tu absorpcija aktivne plasti večja, a trendi relativne spremembe ostajajo nespremenjeni. Vsi dosedanja rezultati predstavljajo le optični vidik vpliva zunanje zadnje odbojne plasti, medtem ko se bomo v naslednjem podpoglavju (5.2) posvetili vplivu zunanje zadnje odbojne plasti na tokovno-napetostni odziv kot tudi na spektralni odziv elektrokemijske sončne celice.

5.2 Vpliv zunanjih zadnjih odbojnih plasti na tokovno-napetostni odziv elektrokemijske sončne celice

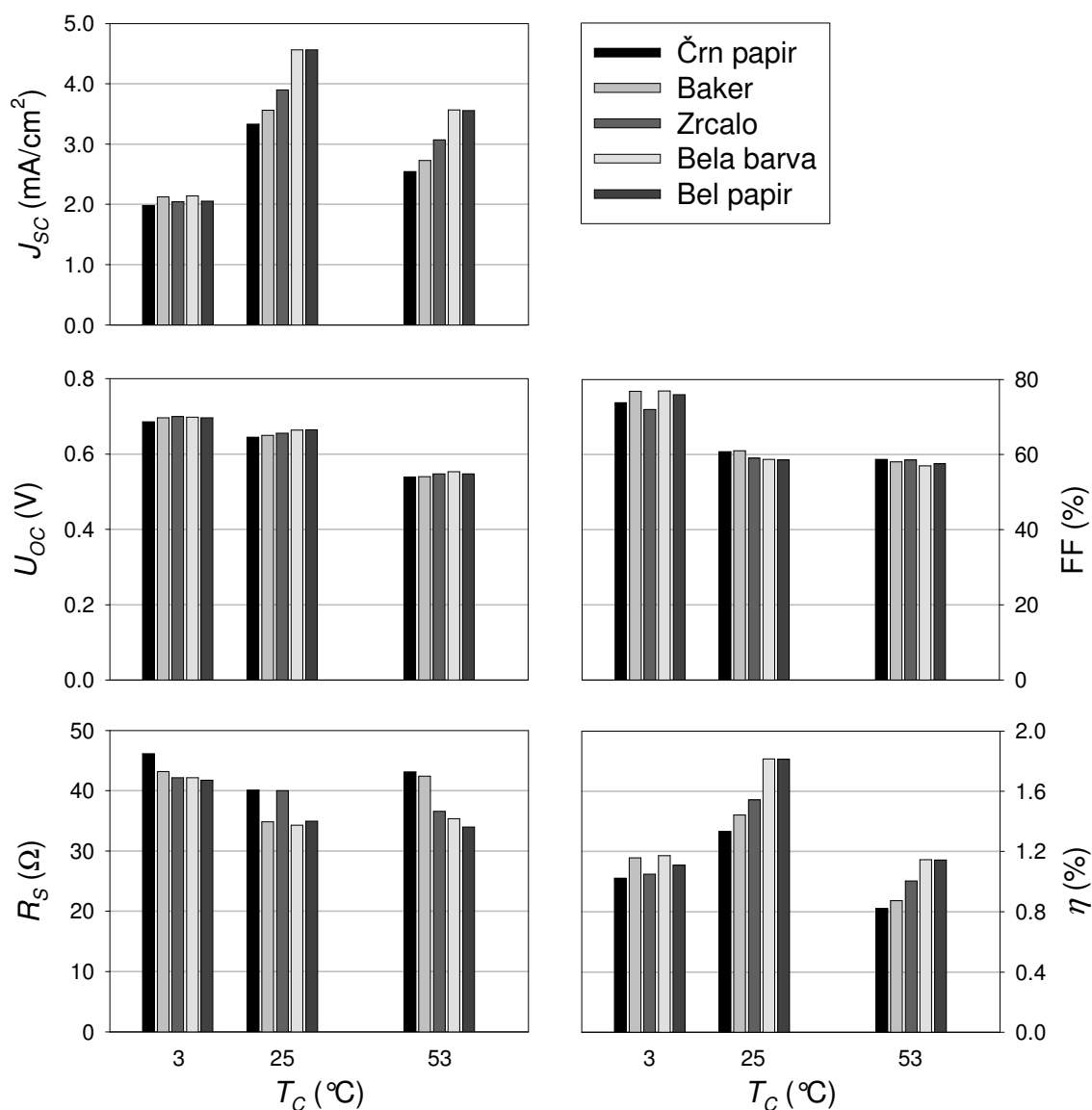
Uporaba zunanje zadnje odbojne plasti zveča absorpcijo svetlobe v aktivni plasti, kar v največji meri vpliva na gostoto kratkostičnega toka. Kot je bilo opisano v razdelku 3.1.3, zvečanje intenzitete vpadne svetlobe v manjši meri poveča tudi napetost odprtih sponk, oba parametra, J_{SC} in U_{OC} , pa neposredno vplivata na učinkovitost pretvorbe. Zato smo vsem trem celicam z različnimi aktivnimi plastmi pomerili tokovno-napetostne karakteristike ob uporabi različnih zunanjih zadnjih odbojnih plasti, iz rezultatov meritev pa smo določili ključne parametre zmogljivosti (J_{SC} , U_{OC} in η). Elektrolit je v vseh treh celicah baziral na ionski tekočini PMII, ki zagotavlja časovno stabilnost celice, kar je bilo ključno za medsebojno primerljivost rezultatov vpliva zunanje zadnje odbojne plasti. V elektrolitu je bilo 0,09 M I_2 , saj je ta vrednost koncentracije joda (razdelek 3.1.2, slika 3.3) zagotovila maksimalen J_{SC} ravno pri standardnih testnih pogojih (25 °C). Da bi bila študija zunanjih zadnjih odbojnih plasti temeljitejša, smo vse meritve opravili pri treh različnih temperaturah celice (3, 25 in 53 °C). Tako smo lahko ovrednotili vpliv zunanje zadnje odbojne plasti v vseh treh tipičnih režimih delovanja celice; režim, v katerem difuzija I_3^- iona omejuje delovanje celice (3 °C), optimalno delovanje, kjer celica generira največji J_{SC} (25 °C), ter režim, v katerem so rekombinacije najizrazitejše (53 °C). Opisani pogoji so zajemali celice z različnimi aktivnimi plastmi (ISO1, ISO2 in C.A.), na zadnji strani pa so bile vsem celicam izmenično nameščene vse do sedaj obravnavane zunanje zadnje odbojne plasti (bel papir, bela barva, zrcalo, baker in črn papir).

Zaradi merjenja pri različnih temperaturah celice in z različnimi zunanji zadnji odbojnimi plastmi je bila v študiji zunanjih zadnjih odbojnih plasti vsaka izmed celic večkrat merjena. Zato sta bila stabilnost in ponovljivost meritev nujna predpogoja za medsebojno primerjavo izmerjenih rezultatov. Najbolj smotrna je bila izbira PMII-ionske tekočine, ki pa ima nizko viskoznost (1620 mPa s pri 20 °C) in ji je bilo zato treba dodati relativno veliko količino joda (0,09 M) v primerjavi z binarnimi mešanicami ionskih tekočin, da je celica generirala najvišji J_{SC} pri 25 °C. Večja koncentracija joda v elektrolitu po drugi strani zmanjša prepustnost elektrolita (slika 5.6), zato do zadnje zunanje odbojne plasti pride manj svetlobe, kot bi je prišlo v primeru uporabe druge ionske tekočine z nižjo koncentracijo joda ali celo v primeru binarnega elektrolita. Zato je pričakovati večje povečanje J_{SC} ob uporabi zunanje zadnje odbojne plasti v primeru ostalih elektrolitov z manj dodanega joda kot pri uporabi relativno temnega izbranega elektrolita na osnovi PMII-ionske tekočine.



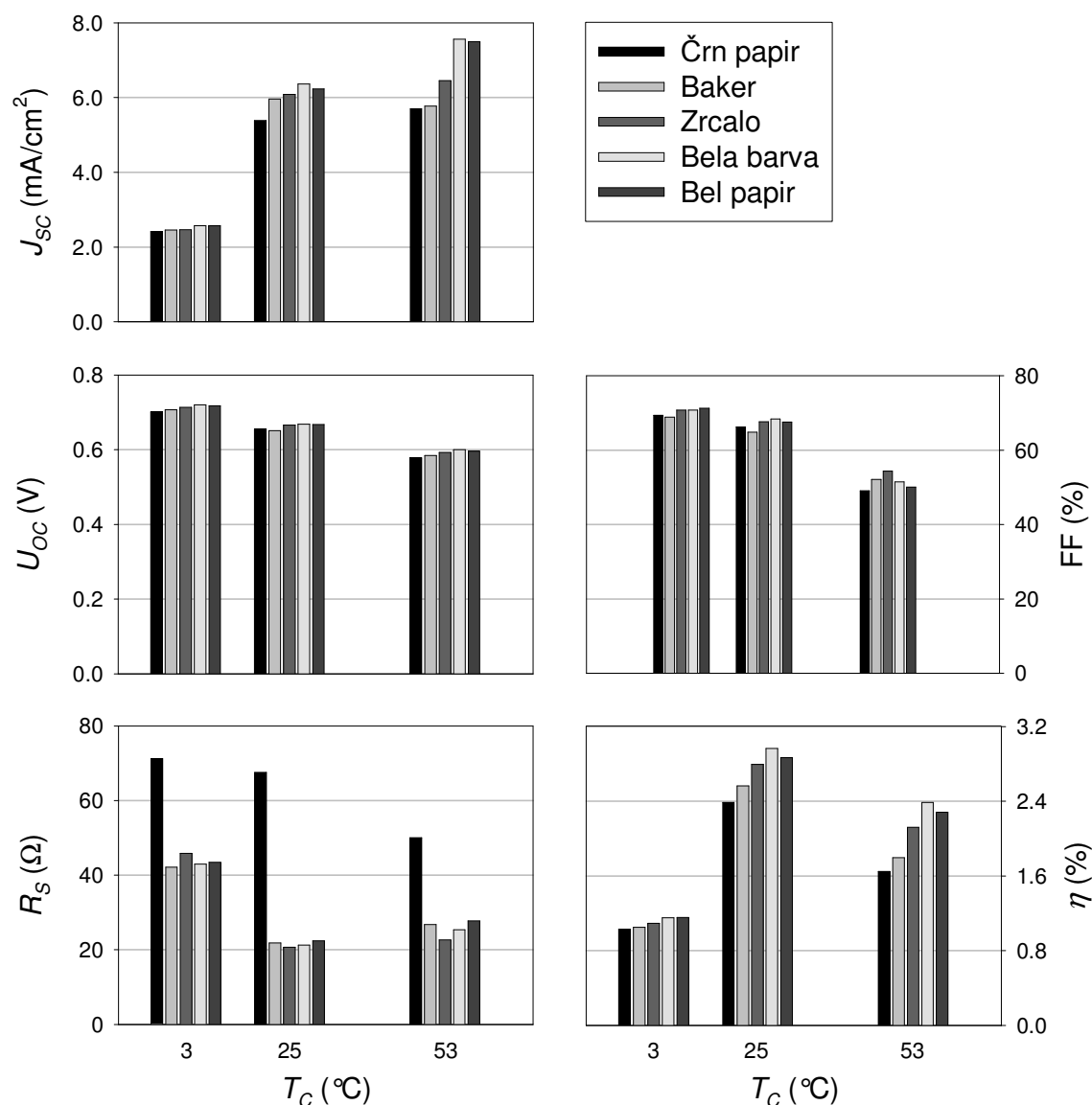
Slika 5.6 Absorpcija svetlobe v 55-mikrometrski debeli plasti elektrolita na osnovi PMII-ionske tekočine z 0,05 in 0,50 M I₂.

Na slikah 5.7, 5.8 in 5.9 so prikazani J_{SC} , U_{OC} , FF, R_S in η elektrokemijske sončne celice, ki zajemajo različne zunanje zadnje odbojne plasti (bel papir, bela barva, zrcalo, baker in črn papir), različne temperature celice (3, 25 in 53 °C) in celice z različnimi aktivnimi plastmi (ISO1, ISO2 in C.A.). Pri temperaturi 25 °C je bil pri celici s plastjo ISO1 največji izmerjeni J_{SC} 4,6 mA/cm² z uporabo belega papirja ali bele barve na zadnji strani sončne celice. Gostoti kratkostičnih tokov sta bili manjši pri uporabi zrcala ali bakrene plošče, po pričakovanjih pa je bil najnižji J_{SC} 3,3 mA/cm², generiran pri uporabi črnega papirja za zunanjo zadnjo odbojno plast. Podrobneje so relativna povečanja J_{SC} različnih obravnavanih elektrokemijskih sončnih celic ob zamenjavi črnega papirja z drugo zunanjo zadnjo odbojno plastjo zbrana v tabeli 5.1. Pričakovani rezultati so skladni z izmerjenimi odbojnostmi zunanjih zadnjih odbojnih plasti, prikazani na sliki 5.4. Izjema je le zrcalo, ki je izkazalo največjo totalno odbojnost izmed vseh proučevanih zunanjih zadnjih odbojnih plasti, a je bil po drugi strani generiran J_{SC} nepričakovano nižji kot pri uporabi bele barve ali belega papirja. Odgovor



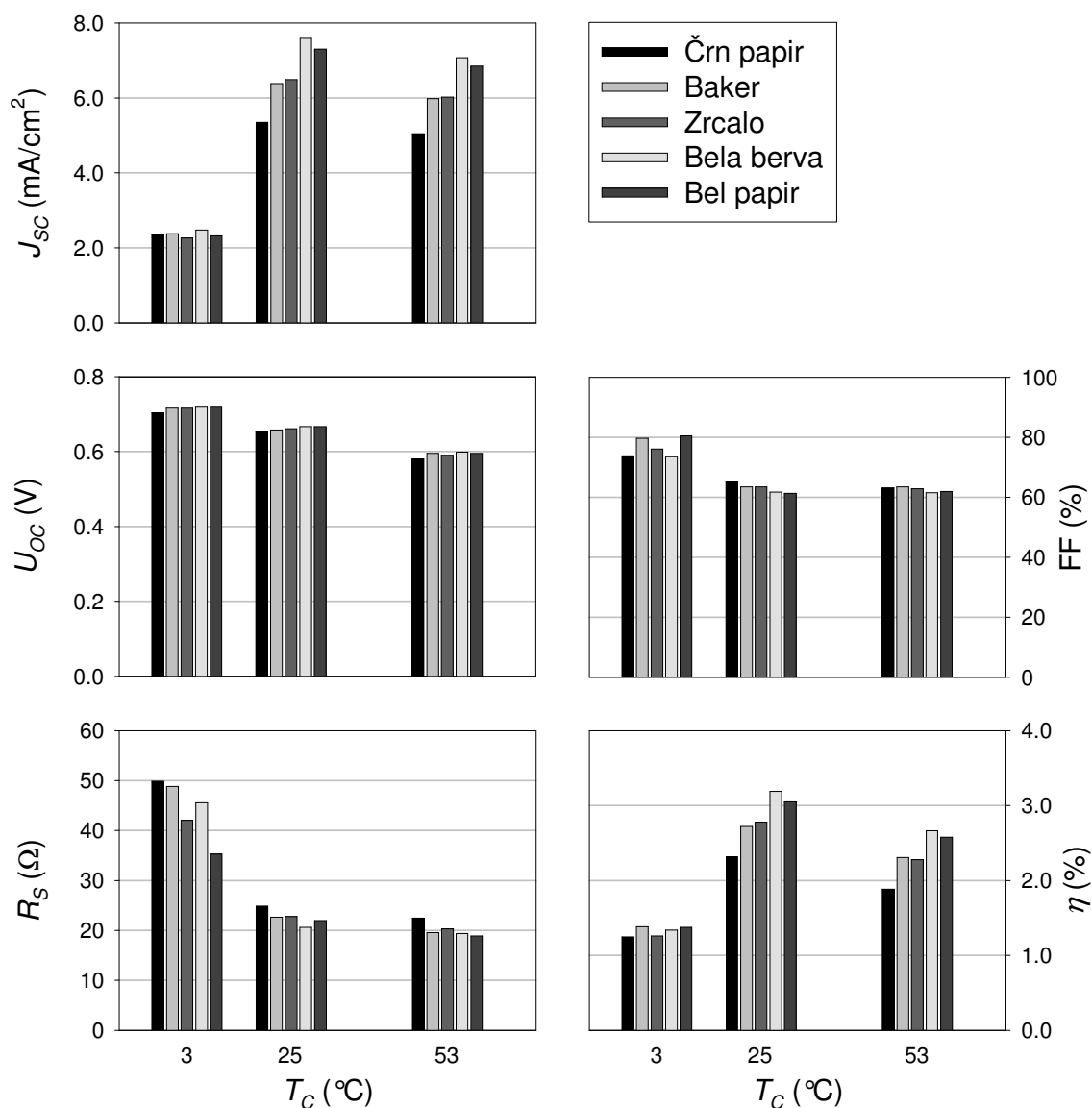
Slika 5.7 Vpliv različnih zunanjih zadnjih odbojnih plasti (črn papir, baker, zrcalo, bela barva in bel papir) in temperature celice (3, 25 in 53 °C) na ključne parametre elektrokemijske sončne celice (J_{SC} , U_{OC} , FF in R_S in η), osnovane na ISO1-aktivni plasti.

se skriva v prevladujoči difuzni komponenti odbojnosti bele barve in belega papirja ter majhni difuzni in prevladujoči direktni komponenti odbojnosti zrcala. Difuzna komponenta odbojnosti je pomembnejša pri elektrokemijskih sončnih celicah, saj se difuzno odbita svetloba ob uporabi belega papirja in bele barve razprši v vse smeri in s tem v večji meri poveča optično pot svetlobe skozi aktivno plast celice v primerjavi z direktno odbito svetlobo od zrcala, povečanje optične poti pa se neposredno odraža v zvečanju J_{SC} . Pri višjih T_C (53 °C) postanejo rekombinacije izrazitejše, zato se v vseh primerih ob uporabi različnih zunanjih zadnjih odbojnih plasti J_{SC} zniža. Relativen padec toka je v vseh primerih enak, okoli 28-odstoten, v primerjavi s tokovi, izmerjenimi pri temperaturi 25 °C, medtem ko se razmerja med posameznimi tokovi ne



Slika 5.8 Vpliv različnih zunanjih zadnjih odbojnih plasti (črn papir, baker, zrcalo, bela barva in bel papir) in temperature celice (3, 25 in 53 °C) na ključne parametre elektrokemijske sončne celice (J_{SC} , U_{OC} , FF in R_s in η), osnovane na ISO2- plasti.

spremenijo. Drugačna je slika pri nizkih T_C (3 °C), kjer so vrednosti vseh tokov 2 mA/cm², ne glede na uporabljeno zunanjo zadnjo odbojno plast. Razlog za takšno obnašanje pri nizkih T_C je v nizkem difuzijskem koeficientu I_3^- iona v elektrolitu [59, 60], ki ne dovoljuje povečanja J_{SC} , kljub izboljšanju absorpcije svetlobe. Zato je v tem režimu njeno delovanje neodvisno od uporabljene zunanje zadnje odbojne plasti in ni mogoče doseči nobenega izboljšanja delovanja z optimiranjem zunanje zadnje odbojne plasti. Identično obnašanje je bilo opaziti tudi pri mnogo bolj prepustni celici, izdelani iz C.A.-plasti. Pri temperaturi 25 °C je ta celica z uporabo belega papirja generirala gostoto kratkostičnega toka preko 7 mA/cm². Mnogo večje gostote kratkostičnih tokov so posledica boljših električnih lastnosti plasti ter tudi večjega relativnega izboljšanja J_{SC} z uporabo zunanjih zadnjih odbojnih plasti zaradi večje prepustnosti celice.



Slika 5.9 Vpliv različnih zunanjih zadnjih odbojnih plasti (črn papir, baker, zrcalo, bela barva in bel papir) in temperature celice (3, 25 in 53 °C) na ključne parametre elektrokemijske sončne celice (J_{SC} , U_{OC} , FF, R_S in η), osnovane na C.A.-aktivni plasti.

Rezultati so podrobneje prikazani v tabeli 5.1. Pri višjih T_C ponovno postajajo rekombinacije izrazitejše in v vseh primerih zunanjih zadnjih odbojnih plasti je mogoče opaziti enak relativen upad J_{SC} zaradi povečanja T_C . Vendar je ta relativen padec J_{SC} mnogo manjši, kot je bil v primeru plasti ISO1, in sedaj znaša le okoli 7 %, kar potrjuje kakovost te plasti oz. paste.

Celica z debelejšo aktivno plastjo (ISO2) dosega največje J_{SC} šele pri 53 °C, medtem ko so J_{SC} pri nižjih temperaturah celice manjši. To je skladno s pričakovanji, saj debelejša aktivna plast predstavlja dodatno oviro za gibanje I_3^- ionov skozi njo. Kot je bilo razloženo v pod poglavju 4.1 pride do premika vršnega J_{SC} proti višjim T_C . Ker je pri 25 °C delovanje še vedno deloma omejeno z difuzijo I_3^- ionov, smo primerjalno študijo zunanjih zadnjih odbojnih plasti za to celico opravili pri 53 °C. Rezultati relativnega

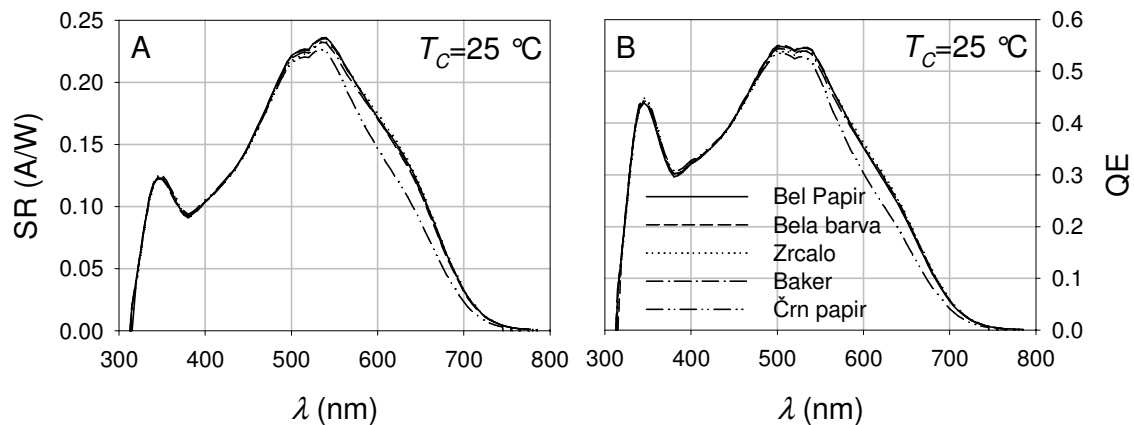
izboljšanja J_{SC} ob zamenjavi črnega papirja z drugo zunanjo zadnjo odbojno plastjo so prav tako podani v tabeli 5.1, le da je T_C v tem primeru 53 °C. Bel papir in bela barva sta se ponovno izkazala boljše od zrcala in bakra. Debelejša aktivna plast ISO2 je zaradi večje absorpcije svetlobe v vseh primerih generirala večji J_{SC} kot tanjša ISO1-plast, po drugi strani pa so bila relativna izboljšanja J_{SC} zaradi uporabe zunanje zadnje odbojne plasti v primeru debelejše ISO2-plasti po pričakovanjih manjša kot pri tanjši ISO1-plasti. Pri $T_C = 3$ °C je obnašanje identično kot pri ostalih dveh celicah. Vsi J_{SC} imajo vrednost okoli 2 mA/cm², ne glede na uporabljeno zunanjo zadnjo odbojno plast.

Tabela 5.1 Relativna povečanja J_{SC} elektrokemijskih sončnih celic z različno aktivno plastjo ob zamenjavi črnega papirja z drugo zunanjo zadnjo odbojno plastjo. Relativna izboljšanja J_{SC} so določena pri temperaturi celice, kjer je J_{SC} celice največji (ISO1 in C.A. pri 25 °C in ISO2 pri 53 °C).

Zunanja zadnja odbojna plast	ISO1	ISO2	C.A.
baker	7,0 %	1,3 %	19,5 %
zrcalo	17,0 %	13,2 %	21,5 %
bela barva	37,0 %	32,7 %	42,0 %
bel papir	37,0 %	31,5 %	36,7 %

Gostoto kratkostičnega toka je mogoče zapisati kot integral produkta spektra gostote moči vpadne svetlobe in spektralnega odziva sončne celice, kot to narekuje enačba 5.1. Zato je povečanje J_{SC} celice ob uporabi primernih zunanjih zadnjih odbojnih plasti posledica izboljšanja spektralnega odziva celice. Rezultati izmerjenih spektralnih odzivov in kvantnih izkoristkov celice, osnovane na enojni C.A.-aktivni TiO₂-plasti pri temperaturi celice 25 °C ob uporabi različnih zunanjih zadnjih odbojnih plasti (črn papir, baker, zrcalo, bela barva in bel papir), so prikazani na sliki 5.10.

$$J_{SC} = \int G_{TOTAL}(\lambda) \cdot SR(\lambda) \cdot d\lambda \quad \text{enačba 5.1}$$



Slika 5.10 Spektralni odzivi SR (A) in kvantni izkoristki QE (B) celice, osnovane na enojni C.A.-aktivni plasti ob uporabi različnih zunanjih zadnjih odbojnih plasti.

Izmerjena elektrokemijska sončna celica je aktivna le v spektralnem območju 315–750 nm. V vseh primerih se vrh spektralnega odziva in kvantnega izkoristka nahaja pri 530 nm. Do valovne dolžine 500 nm so spektralni odzivi oz. kvanti izkoristki neodvisni od uporabljene zunanje zadnje odbojne plasti, saj celica pod 500 nm ne prepušča svetlobe. Spektralni odzivi in kvantni izkoristki se razlikujejo le v območju 500–750 nm. Po pričakovanjih je najslabši s črnim papirjem, le nekoliko boljši je ob uporabi bakra. Največji spektralni odzivi so bili izmerjeni z uporabo zrcala, bele barve ali belega papirja. Spektralni odziv ob uporabi zrcala je v področju 600–700 nm nekoliko večji od ostalih, kar je mogoče pripisati predvsem boljši totalni odbojnosti zrcala v tem območju v primerjavi z ostalimi merjenimi zunanjimi zadnjimi odbojnimi plastmi. Po drugi strani pa sta v okolici 530 nm spektralna odziva, izmerjena z belo barvo ali belim papirjem, največja. Ker ima pri 530 nm spekter gostote moči AM1.5 večjo vrednost kot v območju 600–700 nm (slika 2.7), spektralni odziv v okolici 530 nm relativno bolj vpliva na povečanje J_{SC} . Posledično sta tudi izmerjeni vrednosti J_{SC} ob uporabi bele barve ali belega papirja večji kot ob uporabi zrcala. V tabeli 5.2 so zbrane izmerjene in po enačbi 5.1 izračunane gostote kratkostičnih tokov elektrokemijske sončne celice z enojno C.A.-aktivno plastjo ob uporabi različnih zunanjih zadnjih odbojnih plasti pri $T_C = 25\text{ }^\circ\text{C}$. Za večino zunanjih zadnjih odbojnih plasti so izračunane vrednosti gostot kratkostičnih tokov večje od izmerjenih vrednosti, medtem ko so povečanja gostot kratkostičnih tokov ob zamenjavi črnega papirja manjša v primeru izračunanih vrednosti J_{SC} kot pa v primeru izmerjenih J_{SC} .

Tabela 5.2 Izmerjene in po enačbi 5.1 izračunane gostote kratkostičnih tokov elektrokemijske sončne celice z enojno C.A.-aktivno plastjo ob uporabi različnih zunanjih zadnjih odbojnih plasti pri $T_C = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Zunanja zadnja odbojna plast	Izmerjen J_{SC} (mA/cm ²)	Izračunan J_{SC} (mA/cm ²)
črn papir	5,34	7,00
baker	6,39	7,47
zrcalo	6,49	7,52
bela barva	7,59	7,49
bel papir	7,31	7,55

Izboljšanje absorpcije svetlobe v aktivni plasti ob uporabi dodatne zunanje zadnje odbojne plasti ima velik in neposreden vpliv na J_{SC} , medtem ko je mnogo enostavnejši vpliv zaslediti pri U_{OC} (slike 5.7, 5.8 in 5.9). Za vse tri različne plasti se je izkazalo, da boljše kot je zunanja zadnja odbojna plast, tem večja je U_{OC} , vendar so nastale relativne razlike bistveno manjše kot pri J_{SC} . Razlog za manjši vpliv zunanje zadnje odbojne plasti na U_{OC} se skriva v dejstvu, da J_{SC} linearno narašča z naraščajočo intenziteto vpadne svetlobe in z njo povezano absorbirano svetlobo, medtem ko je prirast U_{OC} logaritemski, kar je bilo prikazano že v razdelku 3.1.3. Ker zunanja zadnja odbojna plast

poveča predvsem absorpcijo svetlobe, je velik vpliv na J_{SC} in mnogo manjši vpliv na U_{OC} tudi pričakovan. Po pričakovanih U_{OC} upada z naraščajočo T_C , kar je skladno z ugotovitvami 3. poglavja. Merilni rezultati niso pokazali nobene korelacije med polnilnim faktorjem in uporabljeno zunanjo zadnjo odbojno plastjo. Za vse tri plasti in pri vseh treh temperaturah celice je bil skoraj neodvisen od uporabljene zunanje zadnje odbojne plasti, zato tudi v tem primeru študija zunanje zadnje odbojne plasti trendi učinkovitosti pretvorbe sledijo trendom, izmerjenim pri J_{SC} . Vplivi T_C in uporabljene zunanje zadnje odbojne plasti na učinkovitost pretvorbe so zelo veliki. Samo s povečanjem temperature celice s 3 na 25 °C ter z zamenjavo črnega papirja z belim papirjem se učinkovitost pretvorbe v primeru plasti C.A. zveča z 1,25 % na kar 3,05 % in z 1,03 na 2,87 % v primeru ISO2-plasti, kar ustreza kar 144-odstotnemu oz. 177-odstotnemu prirastu učinkovitosti pretvorbe celice.

Večina elektrokemijskih sončnih celic je bolj ali manj optično polprepustnih. Ker so med karakterizacijo celice položene na določeno merilno mesto, lahko ta površina nenamerno spremeni optične lastnosti in vpliva na merilne rezultate. Zato študija zunanje zadnje odbojne plasti ni zanimiva samo z vidika izboljšave učinkovitosti pretvorbe elektrokemijske sončne celice, temveč je podatek o uporabljeni zunanji zadnji odbojni plasti ključen za lažjo medsebojno primerjavo merilnih rezultatov v različnih laboratorijih po svetu. Podrobnejši opis optičnih lastnosti merilne površine bi moral biti zato pri polprepustnih DSSC vedno prisoten pri opisu postopka karakterizacije. Na natančnost merjenja in verodostojnost določanja učinkovitosti pretvorb tako polprepustnih kot tudi neprepustnih elektrokemijskih sončnih celic pa podobno kot zunanja zadnja odbojna plast vpliva tudi velikost površine odprtine maske, položene na celico, vpliv njene površine na tokovno-napetostni odziv elektrokemijske sončne celice pa bo predstavljen v 6. poglavju.

5.3 Zaključek

Elektrokemijske sončne celice vključujejo dve stekli s TCO-plastjo, nekaj mikrometrov debelo porozno nanokristalinično TiO_2 -plast, oplaščeno z monomolekularno plastjo barvila in elektrolita. Zaradi takšne sestave je elektrokemijska sončna celica v večji ali manjši meri delno optično prepustna za svetlobo valovnih dolžin, večjih od 500 nm. S preusmeritvijo neabsorbirane svetlobe nazaj na aktivno plast je mogoče izboljšati J_{SC} in s tem povečati učinkovitost pretvorbe elektrokemijske sončne celice. Predvsem sta se uveljavila dva pristopa izboljšave. Prvi vključuje večje (> 100 nm) neobarvane nanodelce v aktivni plasti, ki učinkoviteje razpršujejo svetlobo in povečujejo optično pot svetlobe skozi celico. Drugi pristop vključuje dodatno neobarvano plast, sestavljeno iz večjih delcev, naneseno neposredno za aktivno TiO_2 -plastjo, ki preusmerja neabsorbirano svetlobo nazaj na aktivno plast. Oba pristopa izboljšata optične lastnosti, vendar pa praviloma negativno vplivata na električne lastnosti. Večji neobarvani

nanodelci v aktivni plasti povzročijo slabšo medsebojno povezanost nanodelcev in manjšo adsorpcijo barvila na plast, medtem ko dodatna odbojna plast dodatno ovira gibanje I_3^- ionov v elektrolitu.

Slednje omejevanje je še zlasti kritično pri elektrolitih na osnovi ionskih tekočin, kjer so difuzijski koeficienti I_3^- ionov manjši. Zato smo kot rešitev predlagali in proučevali uporabo zunanje zadnje odbojne plasti, ki mora imeti čim večjo odbojnost svetlobe v tistem delu spektra, kjer celica delno prepušča svetlobo, a je še vedno aktivna. Pri elektrokemijski sončni celici je to območje tipično med 500 in 800 nm. Za študijo smo iz treh različnih aktivnih plasti izdelali celice različnih optičnih lastnosti, katerim smo na zadnjo stran dodali različne zunanje zadnje odbojne plasti (črn papir, baker, zrcalo, bela barva in bel papir). Za boljše razumevanje delovanja v različnih režimih smo meritve opravili pri različnih temperaturah celice (3, 25 in 53 °C). Rezultati so pokazali, da zunanja zadnja odbojna plast najbolj vpliva na J_{SC} in η ter manj na U_{OC} . Za vse merjene celice sta bila bela barva in bel papir najprimernejša, medtem ko se je zrcalo zaradi pretežno direktnega odbijanja svetlobe odrezalo nekoliko slabše. Meritve spektralnega odziva so pokazale, da je v vseh primerih izboljšanje J_{SC} in η rezultat povečanja absorpcije svetlobe v spektralnem območju 500–800 nm. Izboljšanje parametrov zmogljivosti je odvisno predvsem od prepustnosti in temperature celice. Pri nizkih temperaturah celice in nizkih koncentracijah joda v elektrolitu je celica običajno difuzijsko omejena, zato je vpliv zunanjih zadnjih odbojnih plasti na J_{SC} , U_{OC} in η manjši, vpliv je prav tako po pričakovanjih manjši pri celicah, ki so optično manj prepustne.

Pri karakterizaciji je elektrokemijska sončna celica običajno položena na določeno podlago, ki bolj ali manj odbija svetlobo in s tem neželeno vpliva na vrednosti izmerjenih rezultatov. Zato zunanja zadnja odbojna plast ni pomembna le z vidika izboljšanja toka in učinkovitosti pretvorbe elektrokemijske sončne celice, temveč predstavlja tudi ključen podatek za lažjo primerjavo izmerjenih rezultatov med različnimi raziskovalnimi laboratoriji po svetu in za verodostojno navajanje učinkovitosti pretvorb.

V tem poglavju je bil sistematično predstavljen nov koncept izboljšanja absorpcije svetlobe elektrokemijske sončne celice z uporabo zadnje odbojne plasti, nameščene na zunanji strani celice. Največja prednost predstavljenega koncepta je izboljšanje absorpcije svetlobe brez vnosa dodatnega difuzijskega omejevanja I_3^- ionov v celici, kot je to značilno za koncepte ostalih raziskovalcev. Ta izvorni prispevek k znanosti je bil predstavljen na evropski fotovoltaični konferenci v Milanu [92].

6. poglavje

Vpliv velikosti površine odprtine maske na zmogljivost DSSC

Elektrokemijske sončne celice se v številnih pogledih razlikujejo od ostalih tipov sončnih celic, pri njihovem razvoju pa so te posebnosti mnogokrat s pridom izkoriščene. Ena izmed takih posebnosti je velika optična prepustnost elektrokemijske sončne celice, zato lahko dodatne odbojne plasti v veliki meri izboljšajo njihovo učinkovitost, kot je bilo predstavljeno v 5. poglavju. Po drugi strani pa številne posebnosti močno vplivajo na pravilnost tokovno-napetostne karakterizacije celice:

- zaradi optične prepustnosti celice prihaja do velike odvisnosti zmogljivosti celice od optičnih lastnosti površine, na katero je položena celica med merjenjem;
- neostri robovi aktivne površine lahko privedejo do napak v oceni aktivne površine;
- osvetlitev neaktivnih področij celice in odboji svetlobe od neaktivnih področij na aktivni del celice lahko navidezno povečajo učinkovitost pretvorbe celice;
- ...

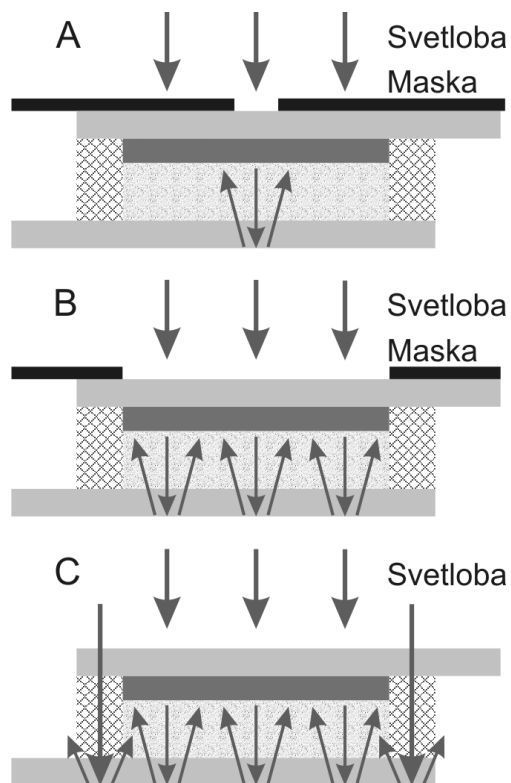
Zaradi naštetih vzrokov je treba biti pri karakterizaciji elektrokemijske sončne celice še posebno pazljiv, saj natančna karakterizacija predstavlja nujen predpogoj za pravilno oceno učinkovitosti celice, kar omogoča primerjavo izmerjenih rezultatov med posameznimi raziskovalnimi laboratoriji po svetu. Sprva se bomo posvetili vplivu velikosti površine odprtine maske na pomembnejše parametre zmogljivosti elektrokemijske sončne celice (podpoglavje 6.1), medtem ko bomo v nadaljevanju (podpoglavje 6.2) podrobneje predstavili dva vira napake pri merjenju z masko z majhno površino odprtine.

6.1 Vpliv velikosti površine odprtine maske na tokovno-napetostni odziv

Aktivna površina celice mora biti med karakterizacijo pod osvetlitvijo po mnenju številnih avtorjev definirana z uporabo maske [17, 47, 48, 92], saj se tako najenostavneje definira aktivno osvetljeno površino celice in hkrati prepreči odboj svetlobe od robnega neaktivnega dela celice na aktivno površino, vendar pa uporaba maske po drugi strani lahko omeji vstop difuzne komponente vpadne svetlobe v celico. Ker ta komponenta AM1.5 sončnega spektra generira kar 29 % končnega J_{SC} elektrokemijske sončne celice z barvilom N719, lahko nepravilno izbrana maska navidezno zniža J_{SC} in η [17]. Vse te nevarnosti so temeljiteje obravnavane v študiji vpliva velikosti maske na tokovno-napetostni odziv, ki se ji je posvetil Ito s sodelavci [17]. Tematiko smo tudi sami temeljito obravnavali in jo podrobneje predstavili na mednarodni fotovoltaični konferenci [92]. Rezultati izkazujejo velik vpliv površine odprtine maske na vse ključne parametre zmogljivosti elektrokemijske sončne celice, največji neposreden vpliv pa je opaziti predvsem na J_{SC} . Pri izbiri maske je na voljo več možnosti:

- **površina odprtine maske je manjša od aktivne površine celice (slika 6.1 A):** Zmanjša se delež difuzne komponente vpadne svetlobe, kar v manjši meri zniža J_{SC} , a po drugi strani se zaradi optične prepustnosti celice nekaj svetlobe odbije od zadnje strani celice na zaščiteni maskirani del aktivne površine in s tem navidezno izrazito poveča J_{SC} in η . Pri majhni površini odprtine maske je večji del aktivne površine celice senčen, kar povečuje temni tok celice in znižuje U_{OC} . Zaradi vseh naštetih vzrokov Ito s sodelavci odsvetuje uporabo takšne maske [17].
- **površina odprtine maske in aktivna površina celice sta približno enako veliki (slika 6.1 B):** Gostota kratkostičnega toka je ponovno nekoliko podcenjena, ker je vstop dela difuzne komponente svetlobe v celico omejen, medtem ko v tem primeru odboj svetlobe od zadnje strani ne zvišuje J_{SC} .
- **površina odprtine maske je malo večja od aktivne površine celice:** Celica je pravilno osvetljena tako z difuzno kot tudi z direktno komponento svetlobe. Notranji odboji svetlobe in ponovna absorpcija v aktivni plasti so zanemarljivi. Izmerjena je dejanska vrednost J_{SC} , prav tako tudi U_{OC} , saj je celotna površina celice enakomerno osvetljena. Zaradi vseh omenjenih prednosti je Ito s sodelavci [17] opisano metodo spoznal za najprimernejšo pri karakterizaciji DSSC.
- **karakterizacija brez maske na površini celice (slika 6.1 C):** J_{SC} , U_{OC} in η so precenjeni, saj se del vpadne svetlobe odbije od robnega neaktivnega stekla sončne celice in se absorbira v aktivnem delu.

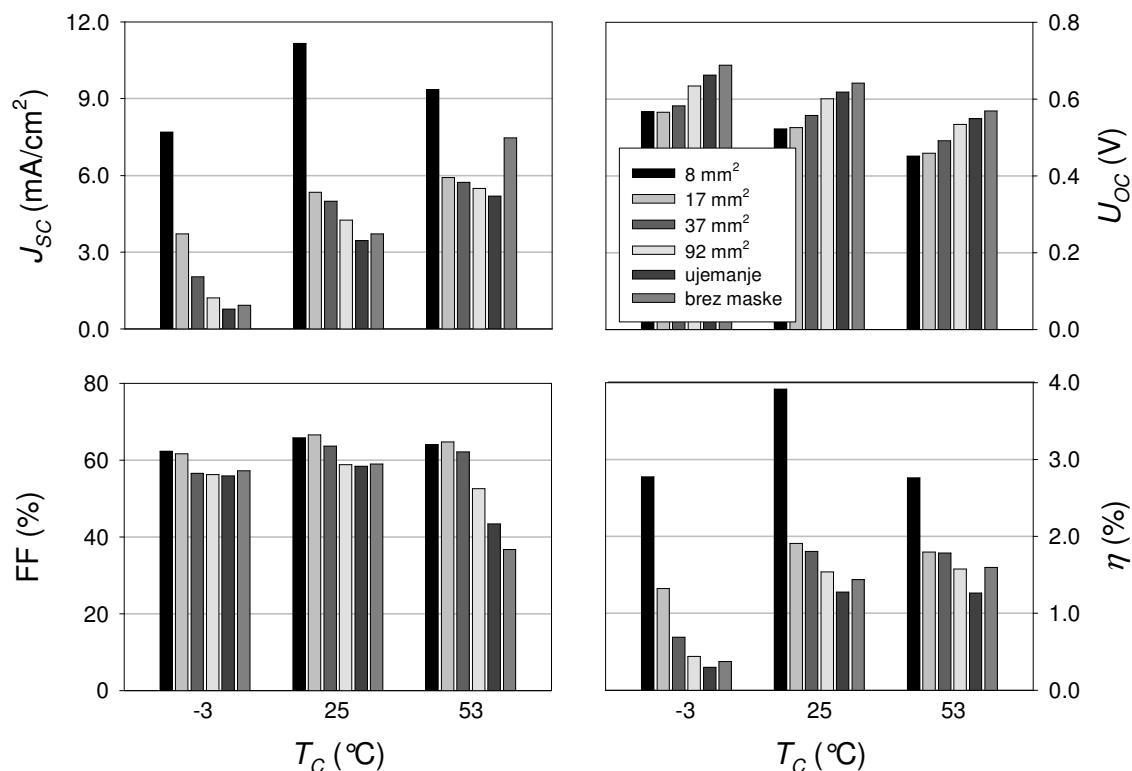
V izogib vsem težavam je Ito s sodelavci v članku [17] predlagal malo večjo površino odprtine maske, kot je aktivna površina. V članku hkrati tudi prikažejo, da zaradi napačno izbrane maske lahko največja relativna napaka pri merjenju učinkovitosti pretvorbe znaša kar 36 %.



Slika 6.1 Prerezi elektrokemijske sončne celice oz. puščice nakazujejo odboje svetlobe znotraj celice ob uporabi maske z manjšo površino odprtine kot je aktivna površina celice (A), s površino odprtine maske, ki se ujema z aktivno površino celice (B) in brez uporabe maske na celici (C).

Vsi rezultati so bili izmerjeni pri 25 °C, medtem ko v članku [17] ni bil podan noben odgovor o vplivu velikosti površine odprtine maske (A_M) na zmogljivost DSSC, če celica ne deluje v optimalnih pogojih, t.j. pogojih, ko rekombinacije oziroma difuzija I_3^- iona v elektrolitu omejujejo delovanje elektrokemijske sončne celice. Kot smo razložili v 3. poglavju, je oba režima mogoče doseči s spremembo koncentracije dodanega joda v elektrolitu ali s spremembo temperature celice. Mi smo pri tej temeljitejši študiji izbrali slednjo možnost, saj smo lahko vse meritve izvedli na eni sami celici, rezultati pa so zato bolj primerljivi. Enako kot v 5. poglavju smo elektrolit osnovali na preprosti ionski tekočini PMII, ki zagotavlja največjo časovno stabilnost celic, kar je predpogoj za medsebojno primerljivost izmerjenih rezultatov. Koncentracija joda v elektrolitu je bila 0,09 M. Aktivni plasti, debeline 7 μm (enojna plast – C.A.1) in 13 μm (dvojna plast – C.A.2) sta bili osnovani na pasti, izdelani po sol-gel metodi, $X = 4$, podrobnejši opis priprave in izdelave pa se nahaja v razdelku 2.1.1.

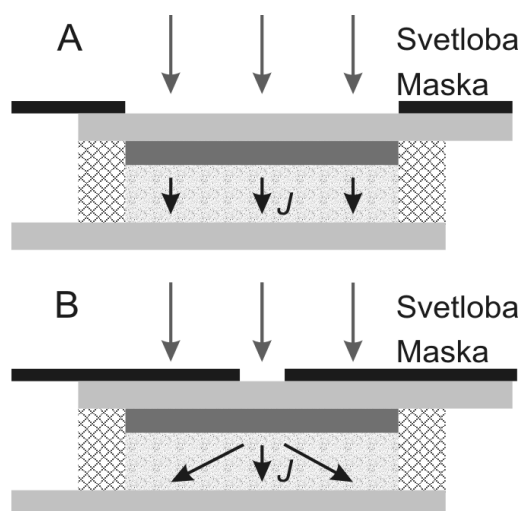
Izdelani celici sta imeli velikost aktivne površine $1,33 \text{ cm}^2$, med karakterizacijo je bil na zadnji strani položen bel papir, na površino celice pa so bile položene maske različnih površin odprtin ($8, 17, 37, 92 \text{ mm}^2$, maska z odprtino, identično aktivni površini celice) ali pa med meritvijo maska ni bila uporabljena. Vse maske so bile izdelane iz črnega kartona, debeline $200 \mu\text{m}$, katerega totalna prepustnost v območju $300\text{--}800 \text{ nm}$ je bila enaka 0% . Tokovno-napetostne karakteristike so bile izmerjene pri standardnih testnih pogojih ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) kot tudi pri nizkih temperaturah ($-3 \text{ }^\circ\text{C}$), kjer difuzija I_3^- iona v elektrolitu omejuje delovanje celice, in pri $53 \text{ }^\circ\text{C}$, kjer postanejo rekombinacije izrazitejše. Vsi ključni parametri (J_{SC} , U_{OC} , FF in η), izmerjeni pri različnih temperaturah celice in z uporabo različnih mask, so bili določeni iz izmerjenih I - U krivulj in so prikazani na sliki 6.2 (C.A.2, $13 \mu\text{m}$), izbrane rezultate pa smo leta 2007 predstavili tudi na evropski fotovoltaični konferenci [92]. Gostote kratkostičnih tokov na sliki 6.2 smo izračunali kot kvocient izmerjenega kratkostičnega toka I_{SC} in velikosti površine odprtine maske (A_M), v primeru merjenja brez maske pa smo kratkostični tok delili z aktivno površino celice (A_A).



Slika 6.2 Parametri zmogljivosti (J_{SC} , U_{OC} , FF in η) elektrokemijske sončne celice s C.A.2-plastjo, izmerjeni pri različnih temperaturah celice (-3 , 25 in $53 \text{ }^\circ\text{C}$) z uporabo mask različnih površin odprtin A_M ($8, 17, 37, 92 \text{ mm}^2$, maska z odprtino, identično aktivni površini celice $A_M = A_A$) kot tudi brez nameščene maske. Med karakterizacijo je bil na zadnji strani celice nameščen bel papir.

Pri plasti C.A.2 (slika 6.2) in pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ J_{SC} na splošno upada z naraščajočo A_M , dokler se A_M ne izenači z velikostjo aktivne površine celice (A_A), kjer J_{SC} doseže minimalno vrednost. Ko velikost A_M preseže A_A ali v primeru merjenja brez maske, je J_{SC} ponovno

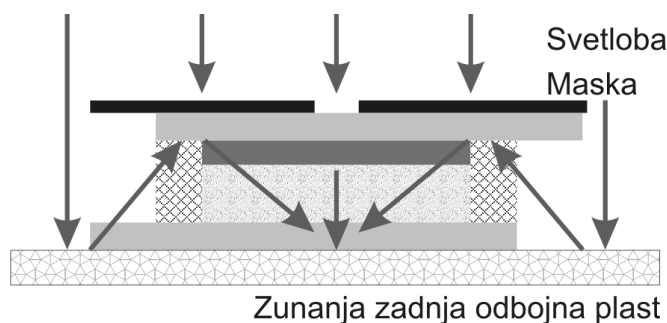
večji. Vsi ti rezultati so skladni s študijo Ita in sodelavcev [17], le da J_{SC} , izmerjen z najmanjšo masko (8 mm^2), v našem primeru presega J_{SC} , izmerjen brez maske. Ob nepazljivi izbiri črnega kartona bi se razlog lahko skrival v delni prepustnosti črnega kartona, uporabljenega pri izdelavi maske za celico. Majhna intenziteta prepuščene svetlobe bi po celotni aktivni površini generirala določen I_{SC} , ki bi ob uporabi maske z majhno A_M povzročal navidezno visoke gostote kratkostičnih tokov. Ta vir napake je v našem primeru popolnoma odsoten, saj je prepustnost izbranega črnega kartona v področju 300–800 nm identična 0 %. Drugi razlog za to se lahko skriva v manjši površini neaktivnega dela elektrokemijske sončne celice okoli aktivne površine, v primerjavi s celico, ki jo je meril Ito. Tako je prispevek zaradi mnogokratnih odbojev svetlobe od okoliške neaktivne površine celice na aktivno površino v našem primeru manjši in pride do manjšega povečanja J_{SC} pri merjenju celice brez maske kot pri Itu. Tretji razlog je lahko v večji prepustnosti merjene celice v primerjavi z Itovo. Zato je učinek odboja svetlobe od belega papirja na zadnji strani celice v našem primeru bolj izrazit in posledično v večji meri (navidezno) poveča J_{SC} . Četrti vzrok se lahko skriva v spremenjenem režimu delovanja celice, iz pretežno difuzijsko omejenega delovanja v pretežno rekombinacijski režim delovanja. Pri merjenju z masko z veliko A_M , se I_{SC} generira preko večjega dela aktivne površine celice, zato je gibanje ionov v elektrolitu mogoče le v vertikalni smeri, kot je prikazano na sliki 6.3 A, in merjena celica lahko deluje v difuzijsko omejenem režimu ($J_{SC} \cdot A_M = I_{SC} \approx I_{LIM} = J_{LIM} \cdot A_A$). Po drugi strani pa se pri merjenju celice z masko z majhno A_M kratkostični tok generira le na manjšem delu aktivne površine, zato se gibanje I_3^- ionov lahko razprši v vse smeri proti zadnji elektrodi, kot prikazuje slika 6.3 B. Tu velja $I_{SC} = J_{SC} \cdot A_M \ll I_{LIM} = J_{LIM} \cdot A_A$, zato pri teh pogojih merjenja celica ni več omejena z difuzijo I_3^- ionov. Podobna sprememba



Slika 6.3 Prereza elektrokemijske sončne celice. Puščice označujejo smeri gibanja I_3^- ionov v elektrolitu ob uporabi maske z odprtino, katere površina se ujema z aktivno površino celice (A) in pri uporabi maske z manjšo odprtino (B).

režima delovanja celice se je pokazala že pri študiji majhne celice, ki je bila z vseh strani obdana z elektrolitom (podpoglavje 4.3), spremembo režima delovanja pa bo potrdila tudi študija medsebojnega vpliva velikosti površine odprtine maske in temperature celice.

Peti in najverjetnejši razlog za večje tokove pri uporabi manjše površine odprtine maske kot v primeru merjenja brez maske pa je vstop svetlobe s strani, kot je prikazano na sliki 6.4. Uporabljena maska na površini celice ima končne dimenzije, zato je mogoč vstop svetlobe nižje intenzitete s strani. Ta svetloba lahko povzroči določen stalen ničelni kratkostični tok $I_{NičELNI}$, ki pri majhnih odprtinah maske povzroči navidezno velike izračunane J_{SC} . Kljub velikemu vplivu na izračunani J_{SC} smo tej svetlobi med karakterizacijo v določeni meri vseeno namerno dopuščali vstop na aktivno površino celice, predvsem kot opozorilo na možne vire napak pri merjenju elektrokemijske sončne celice, na katere Ito v svojem članku [17] ni opozoril. K podrobnejši študiji vpliva okoliške svetlobe pri merjenju z maskami majhnih odprtin (A_M) se bomo vrnili v podpoglavju 6.2, v nadaljevanju pa se bomo posvetili medsebojni soodvisnosti velikosti A_M in T_C , čemur Ito prav tako ni posvetil posebne pozornosti.



Slika 6.4 Prerez DSSC, kjer puščice nakazujejo neželen vstop svetlobe s strani v notranjost celice, ki se pojavi ob uporabi neustrezne maske z majhno A_M .

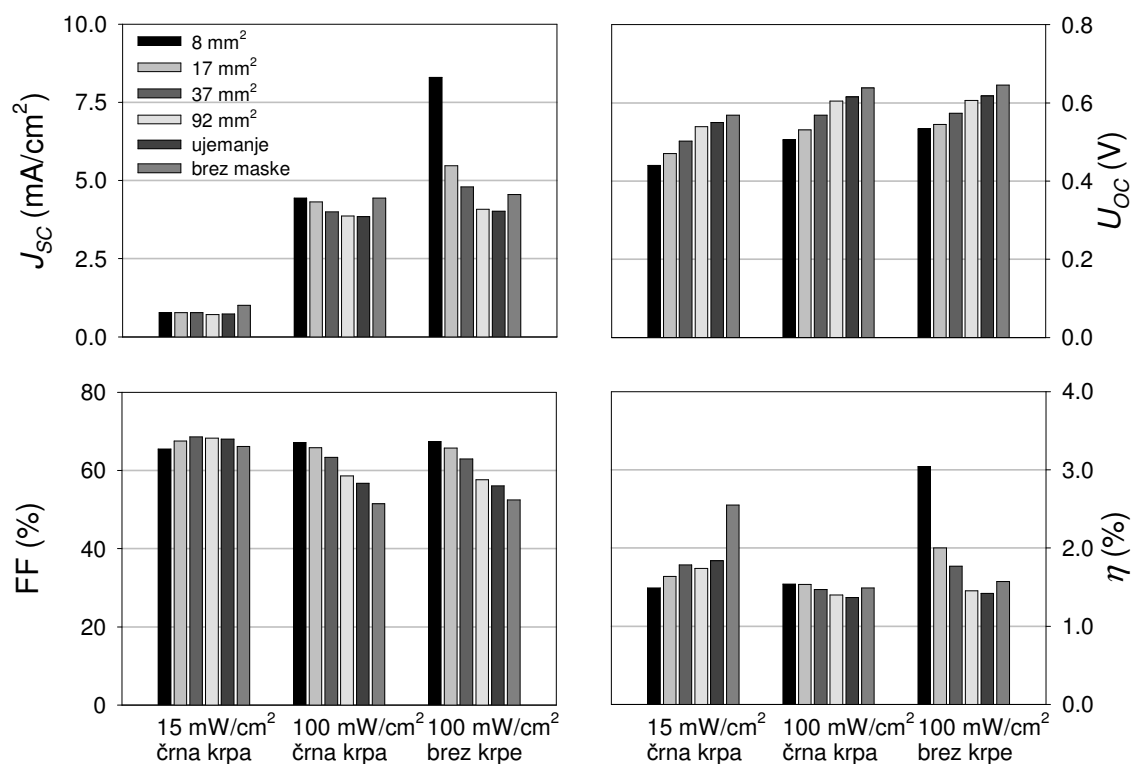
Velik vpliv velikosti odprtine maske na J_{SC} je bilo mogoče opaziti tudi pri nižji in višji temperaturi celice, vendar je vpliv različen pri različnih temperaturah. Na primer pri merjenju brez maske na površini celice J_{SC} monotono narašča z naraščajočo temperaturo celice; pri -3 °C je $0,9\text{ mA/cm}^2$, pri 25 °C je večji, $3,7\text{ mA/cm}^2$, najvišja vrednost J_{SC} $7,5\text{ mA/cm}^2$ pa je izmerjena pri 53 °C . Nasprotno pa je pri merjenju z masko z najmanjšo A_M . Pri dvigu temperature z -3 na 25 °C J_{SC} naraste s $7,7$ na $11,2\text{ mA/cm}^2$, kar je relativno manjši prirast toka kot pri merjenju brez maske, pri povečanju temperature na 53 °C pa J_{SC} upade na vrednost $9,4\text{ mA/cm}^2$. To obnašanje se lahko ponovno razloži z različnimi režimi delovanja elektrokemijske sončne celice pri različnih T_C in uporabi različnih mask. V primeru merjenja brez maske ali z masko, za katero velja $A_M = A_A$, je smer gibanja I_3^- ionov v elektrolitu vertikalna, kot prikazuje

slika 6.3 A. Pri izbrani koncentraciji joda in za dvojno debelino aktivne plasti z veliko površino to predstavlja večjo difuzijsko omejenost celice, zato se dvig T_C odraža v velikem relativnem dvigu J_{SC} .

Gibanje I_3^- ionov v vse smeri proti zadnji elektrodi (slika 6.3 B) je mogoče pri osvetlitvi celice z majhno A_M , zato v tem primeru difuzija I_3^- ionov v manjši meri omejuje delovanje celice, pri večji T_C pa postanejo rekombinacije izrazitejše. Zato je zaznati povečanje J_{SC} pri dvigu temperature z -3 na 25 °C (izboljšanje difuzije I_3^- iona), medtem ko pri višjih temperaturah (53 °C) postanejo rekombinacije izrazitejše in J_{SC} manjši. Premik iz pretežno difuzijske omejenosti delovanja celice k režimu, kjer je le-to omejeno pretežno z rekombinacijami, je mogoče zaznati tudi pri ostalih uporabljenih maskah. Večja kot je A_M , tem bolj difuzija I_3^- iona omejuje delovanje celice. Podoben premik od enega prevladujočega omejevalnega mehanizma k drugemu je opaziti tudi pri celicah z majhno in veliko aktivno površino, kar je bilo obravnavano v podpoglavju 4.3.

Ponovno je manj kompleksen vpliv velikosti odprtine maske na U_{OC} (slika 6.2). Napetost odprtih sponk narašča z naraščajočo A_M , kar je posledica nižanja temnega toka elektrokemijske sončne celice [17], prav tako pa po pričakovanjih U_{OC} upada z naraščajočo T_C , ne glede na uporabljeno masko. Zato je največja napetost izmerjena pri -3 °C pri merjenju brez maske, najnižja U_{OC} pa pri 53 °C z masko z najmanjšo odprtino. Kot posledica vedno večjega generiranega I_{SC} in s tem izgub na serijski upornosti, polnilni faktor upada z naraščanjem A_M , upad pa je izrazitejši pri večjih temperaturah celice (53 °C). Upad FF in prirast U_{OC} si medsebojno nasprotujeta, zato η po obliki tudi v tem primeru dobro sledi obliki J_{SC} (slika 6.2). Kot je veljalo pri J_{SC} , je tudi pri η mogoče zaslediti pretežno rekombinacijsko ali pretežno difuzijsko omejevanje DSSC pri maskah različnih odprtih A_M . Pri merjenju celice brez maske η monotono narašča z naraščajočo T_C in pri visokih T_C doseže nasičenje, medtem ko pri merjenju z masko z najmanjšo A_M (8 mm^2) učinkovitost pretvorbe oblikuje maksimalno vrednost pri nižjih temperaturah (okoli 25 °C) in s tem izkazuje manjšo difuzijsko omejenost gibanja I_3^- ionov.

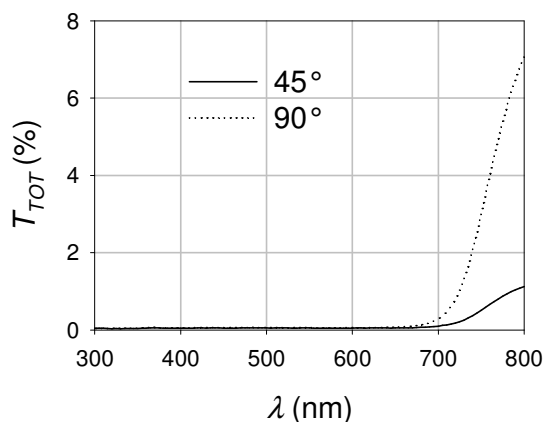
Na intenziteto neabsorbirane svetlobe odbite od zadnje strani celice, ki neželeno osvetli del aktivne površine pod masko, pa močno vpliva tudi prepustnost aktivne plasti. Večja kot je prepustnost plasti, tem večji je delež te svetlobe, ki navidezno zvišuje J_{SC} pri merjenju z masko z majhno A_M . Zato smo pri sobni temperaturi ($T_C = 25$ °C) izmerili vpliv velikosti A_M na parametre zmogljivosti DSSC tudi za celico s tanjšo enojno aktivno plastjo (slika 6.5). Za lažjo primerljivost s prejšnjimi rezultati smo tudi tu dopustili delu svetlobe, da okoli maske prehaja v notranjost celice in s tem generira stalen ničelni kratkostični tok (slika 6.5, oznaka » 100 mW/cm^2 brez krpe«).



Slika 6.5 Parametri zmogljivosti (J_{SC} , U_{OC} , FF in η) elektrokemijske sončne celice s C.A.1-plastjo pri različnih intenzitetah vpadne svetlobe (15 ali 100 mW/cm^2), izmerjeni pri temperaturi celice 25 °C z uporabo mask različnih velikosti A_M (8, 17, 37, 92 mm^2 maska z $A_M = A_A$) kot tudi brez nameščene maske. Med karakterizacijo je bil na zadnji strani celice nameščen bel papir. V primeru merjenja »brez krpe« je bil namerno omogočen vstop določenega dela svetlobe v celico s strani, ki je povzročila določen $I_{NIČELNI}$, medtem ko je bil vstop te svetlobe popolnoma preprečen z uporabo krpe (oznaka »črna krpa«), ki je okoliško svetlobo absorbirala.

Pri enakih pogojih (25 °C, 100 mW/cm^2) smo izmerili enak set meritev, le da smo s črno krpo tej svetlobi preprečili vstop okoli celice (slika 6.5, oznaka »100 mW/cm^2 črna krpa«). Pred uporabo črne krpe je bilo ponovno treba verificirati njeno totalno prepustnost. Ker je njena naloga preprečevati vstop svetlobe v celico s strani, je poleg običajne totalne prepustnosti, ko svetloba vpada pravokotno, zanimiv tudi primer, ko svetloba na črno krpo vpada pod določenim kotom. Zato smo izmerili totalno prepustnost črne krpe, postavljene tako pod kotom 90° glede na vpadno svetlobo (običajen način merjenja prepustnosti) kot tudi za orientacijo pod kotom 45° glede na vpadno svetlobo. V obeh primerih merjenja je v področju 300–700 nm imela črna krpa zanemarljivo prepustnost (slika 6.6), medtem ko je nad 700 nm totalna prepustnost začela naraščati, ne glede na orientacijo postavitve krpe. Naraščanje prepustnosti je bilo v primeru postavitve krpe pod kotom 90° glede na vpadno svetlobo večje, kot pri kotu 45° glede na vpadno svetlobo, saj je svetloba lažje prodirala skozi mrežo tkanine, obe prepustnosti pa sta vseeno potrdili primernost črne krpe za maskiranje celice. Ker je imela intenziteta svetlobe velik vpliv na rekombinacije in difuzijo I_3^- ionov v elektrolitu

(razdelek 3.1.2), pa smo enak set meritev izvedli tudi pri nižji intenziteti svetlobe (15 mW/cm^2) pri $T_C = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, ponovno pa smo s črno krpo popolnoma preprečili vstop svetlobe v celico okoli maske (slika 6.5, oznaka » 15 mW/cm^2 črna krpa«).



Slika 6.6 Totalna prepustnost črne krpe, ki je postavljena pod kotom 45° in 90° (slednje predstavlja običajen potek merjenja) glede na vpadno svetlobo.

Vsi trije seti meritev so bili izmerjeni na celici z enako koncentracijo joda v elektrolitu kot prej (PMII z $0,09 \text{ M I}_2$), a na enojni aktivni plasti (C.A.1). Zato je bilo pri tej celici, skladno s podpoglavjem 4.1, optimalno delovanje celice pri nižji temperaturi (okoli $25 \text{ }^\circ\text{C}$), medtem ko je bila prej pri dvojni debelini aktivne TiO_2 -plasti zaradi daljše poti I_3^- ionov skozi nanoporozno plast optimalna temperatura celice višja (okoli $50 \text{ }^\circ\text{C}$). Tako je z vidika optimalnega delovanja mogoča neposredna primerjava rezultatov celic z enojno plastjo brez uporabe črne krpe ter izmerjenih pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (slika 6.5, » 100 mW/cm^2 , brez krpe«) z rezultati celice z dvojno plastjo, izmerjenih pri $53 \text{ }^\circ\text{C}$ (slika 6.2), kjer celica z debelejšo, dvojno aktivno plastjo najboljše deluje. V primeru merjenja z masko enake A_M so po pričakovanjih generirani J_{SC} pri plasti C.A.1 vedno manjši od generiranih J_{SC} na plasti C.A.2, vpliv velikosti A_M na izračunan J_{SC} pa ostaja nespremenjen. Najmanjši J_{SC} je izmerjen v primeru uporabe maske, ki se prilega aktivni površini DSSC, v vseh ostalih primerih pa so J_{SC} večji. Po pričakovanjih je absorpcija svetlobe na tanjši plasti manjša, zato sta tudi intenziteta neabsorbirane odbite svetlobe od zadnje strani celice in s tem neželena osvetlitev dela aktivne površine pod masko v tem primeru večja. Zato je v primeru celice z enojno aktivno plastjo razmerje med obema J_{SC} , izmerjenima za masko $A_M = 8 \text{ mm}^2$ in s prilagajajočo masko, enako 2,06, medtem ko je bilo to razmerje obeh tokov pri dvojni plasti, kjer je učinek prisoten v manjši meri, manjše (1,80).

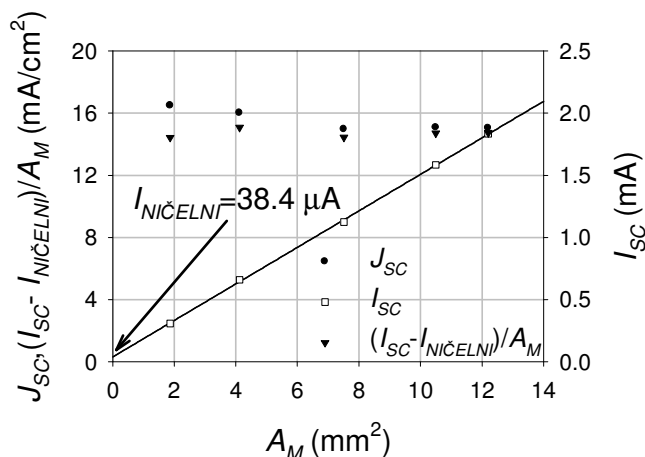
V nadaljevanju primerjamo vpliv velikosti A_M na J_{SC} celic z enojno debelino aktivne plasti C.A.1, izmerjenih pri intenziteti vpadne svetlobe 100 mW/cm^2 brez ali z uporabo črne krpe, ki popolnoma preprečuje vstop svetlobe v celico s strani (slika 6.5). Po pričakovanjih so vsi J_{SC} ob uporabi črne krpe manjši kot v primeru merjenja brez krpe, ne glede na uporabljeno masko. Razlike so manjše pri merjenju brez maske ali s prilagajajočo se masko, bistveno večje razlike pa se kažejo ob uporabi maske z majhnimi

A_M . Razlog se skriva v stalnem ničelnem kratkostičnem toku $I_{NICELNI}$, ki je enak ne glede na uporabljeno masko, zato pri merjenju brez maske ali s prilagajajočo se masko $I_{NICELNI}$ predstavlja relativno majhen delež skupnega toka, medtem ko je pri maski z majhno A_M kratkostični tok I_{SC} bistveno manjši in še tako majhen $I_{NICELNI}$ znatno vpliva na velikost izračunanega J_{SC} . Pri merjenju pri nizki intenziteti svetlobe 15 mW/cm^2 in s črno krpo (slika 6.5, »15 mW/cm, črna krpa«) so J_{SC} proporcionalno nižji, poleg tega pa je zaradi nižje intenzitete svetlobe opaziti še manjši vpliv velikosti A_M na J_{SC} . Vpliv velikosti A_M na J_{SC} je tudi v tem primeru dokaj kompleksen, medtem ko je vpliv na U_{OC} enostavnejši. Tudi v primeru enojne debeline aktivne plasti U_{OC} monotono narašča z naraščajočo A_M . Velikosti U_{OC} so pri merjenju brez črne krpe večje kot pri merjenju s črno krpo, saj je okoliški svetlobi preprečen vstop v celico. Najnižje U_{OC} pa je po pričakovanjih mogoče izmeriti pri nizki intenziteti vpadne svetlobe, še zlasti, če je površina A_M majhna. Polnilni faktor je ponovno najbolj odvisen od generiranega I_{SC} ; večji kot je tok, tem večji je upad polnilnega faktorja zaradi serijskih izgub. Zato je polnilni faktor pri nizki intenziteti vpadne svetlobe velik in je skoraj povsem neodvisen od uporabljene maske, medtem ko v obeh ostalih primerih FF upada z naraščanjem A_M . Naraščanje U_{OC} in upadanje FF z naraščajočo A_M se v večji meri medsebojno izniči, zato odvisnost η od A_M ponovno posnema odvisnost J_{SC} od A_M .

Iz vseh dosedanjih rezultatov je mogoče opaziti, da največja napaka nastane pri maskiranju celic z majhno A_M , zato se je smiselno takim maskam izogniti. Po Itovem mnenju napaka nastane izključno zaradi odboja neabsorbirane svetlobe od zadnje strani celice. Ta svetloba neželeno osvetli del aktivne površine pod masko (slika 6.1 A), medtem ko Han [47, 48], tako kot tudi mi kot drugi možni vir napake navaja neželen vstop svetlobe v celico s strani zaradi neustreznega maskiranja (slika 6.4), kar generira ničelni kratkostični tok ($I_{NICELNI}$). Ta tok je neodvisen od velikosti površine odprtine maske in je prisoten celo v primeru, ko ni odprtine na maski. Ker se pri določevanju J_{SC} izmerjeni I_{SC} deli z A_M , povzročča $I_{NICELNI}$ pri majhnih površinah odprtin maske izredno velike navidezne J_{SC} . Da bi preverili to neskladje med Itom in Hanom in preverili morebiten vstop svetlobe okoli maske, smo iz slike 4 v Itovem članku [17] povzeli vrednosti izračunane J_{SC} pri različnih A_M , rezultate pa smo prikazali na sliki 6.7 (s krogci). Iz rezultatov je razvidno manjšanje J_{SC} z naraščajočo A_M , medtem ko njegove meritve brez maske za našo analizo niso pomembne in jih tudi nismo vključili v našo sliko. Ker je za morebiten neželen vstop svetlobe s strani značilno, da generira $I_{NICELNI}$, ki je prisoten tudi ob »popolni« zatamnitvi aktivne površine celice z masko, smo Itove rezultate pomnožili s površinami odprtine maske posamezne meritve in tako dobili tokove I_{SC} , ki so prikazani s kvadrati v grafu odvisnosti $I_{SC}(A_M)$ na sliki 6.7.

Ta odvisnost bi morala v idealnem primeru, ko je $I_{NICELNI}$ enak 0, izkazovati naslednje lastnosti:

- vse točke morajo ležati na premici v grafu $I_{SC}(A_M)$, saj se s povečevanjem A_M tudi generiran I_{SC} linearno povečuje;
- naklon te premice določa J_{SC} ;
- premica mora sekati koordinatno izhodišče.

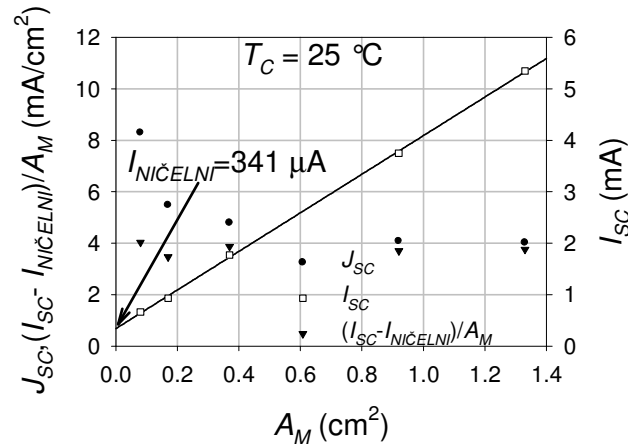


Slika 6.7 Analiza Itovih izmerjenih J_{SC} elektrokemijske sončne celice, izvlečenih iz slike 4 v [17] za različne površine odprtine maske (A_M). Polni krogi predstavljajo originalne izvlečene rezultate J_{SC} , prazni kvadrati so izračunane vrednosti I_{SC} ($I_{SC} = J_{SC} \cdot A_M$), skozi njih pa je z metodo najmanjših kvadratov potegnjena dobro prilagajajoča se premica. Presečišče premice z ordinatno osjo ($A_M = 0$) predstavlja vrednost ničelnega toka zaradi neželenega vstopa svetlobe v celico s strani ($I_{NICELNI} = 38,4 \mu A$). Polni trikotniki predstavljajo na novo izračunane gostote kratkostičnih tokov brez prispevka zaradi ničelnega kratkostičnega toka ($J_{SC} = (I_{SC} - I_{NICELNI}) / A_M$).

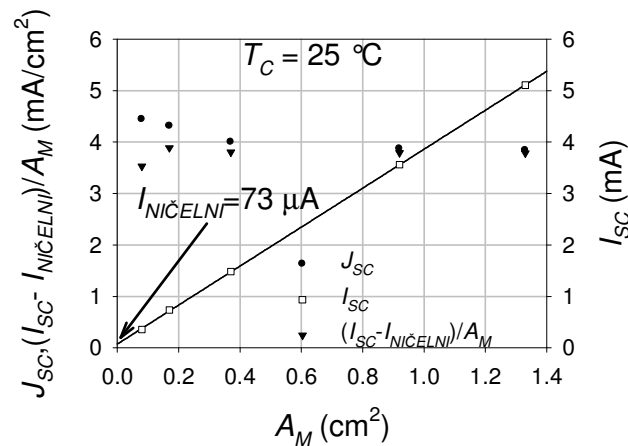
Izračunani tokovi se ujemajo s predvidenim linearnim potekom, vendar po drugi strani premica ne gre skozi koordinatno izhodišče, temveč je pri $A_M = 0$ opaziti ničelni kratkostični tok. Kot rečeno, $I_{NICELNI}$ pri majhnih A_M navidezno močno poveča J_{SC} , zato ga je v tem primeru smiselno odšteti od meritev. Vrednost ničelnega kratkostičnega toka smo odčitali iz grafa pri vrednosti $A_M = 0$ in je $38,4 \mu A$. Ta tok smo odšteli izračunanemu I_{SC} , razliko pa smo ponovno delili s površino odprtine maske, da smo dobil nove vrednosti J_{SC} , brez prispevka $I_{NICELNI}$. Ob takem preprostem izračunu postanejo Itovi rezultati odvisnosti J_{SC} (polni trikotniki v sliki 6.7) skorajda neodvisni od A_M , kar potrjuje Hanovo domnevo o neželenem vstopu svetlobe v celico s strani zaradi neustreznega maskiranja, še vedno pa dopuščamo možnost odboja dela svetlobe od zadnje strani celice na zaščiteni maskirani del aktivne površine, kot ga zagovarja Ito.

Podobno analizo smo za rezultate iz slike 6.5 (plast C.A.1), izmerjene pri intenziteti svetlobe 100 mW/cm^2 , opravili tudi sami in so za celico brez dodatne črne krpe in s

črno krpo, rezultati analize pa so prikazani na sliki 6.8 oz. sliki 6.9. Pri merjenju brez črne krpe je analiza (slika 6.8) potrdila prisotnost dokaj velikega ničelnega kratkostičnega toka ($I_{NIČELNI} = 341 \mu\text{A}$), po korigiranju izmerjenih rezultatov, pa je po pričakovanih izračunana J_{SC} postala skoraj neodvisna od velikosti A_M .



Slika 6.8 Analiza izmerjenih J_{SC} elektrochemijske sončne celice iz slike 6.5, brez uporabljene črne krpe za različne površine odprtine maske (A_M). Polni krogi predstavljajo izmerjene vrednosti J_{SC} , prazni kvadrati so izračunane vrednosti I_{SC} ($I_{SC} = J_{SC} \cdot A_M$), skozi njih pa je z metodo najmanjših kvadratov potegnjena dobro prilagajajoča se premica, iz katere je bil določen $I_{NIČELNI} = 341 \mu\text{A}$. Polni trikotniki predstavljajo na novo izračunane J_{SC} brez prispevka zaradi ničelnega kratkostičnega toka ($J_{SC} = (I_{SC} - I_{NIČELNI}) / A_M$).



Slika 6.9 Analiza izmerjenih J_{SC} elektrochemijske sončne celice iz slike 6.5, z uporabljenim črno krpo za različne površine odprtine maske (A_M). Polni krogi predstavljajo izmerjene vrednosti J_{SC} , prazni kvadrati so izračunane vrednosti I_{SC} ($I_{SC} = J_{SC} \cdot A_M$), skozi njih pa je z metodo najmanjših kvadratov potegnjena dobro prilagajajoča se premica, iz katere je bil določen $I_{NIČELNI} = 73 \mu\text{A}$. Polni trikotniki predstavljajo na novo izračunane J_{SC} brez prispevka zaradi ničelnega kratkostičnega toka ($J_{SC} = (I_{SC} - I_{NIČELNI}) / A_M$).

Pri uporabi črne krpe je vstop svetlobe v celico s strani omejen (slika 6.4), zato je tu ničelni kratkostični tok mnogo manjši ($73 \mu\text{A}$, slika 6.9), kot je bil v prejšnjem primeru brez uporabljene črne krpe (slika 6.8). Vendar v primeru s črno krpo ni mogoče trditi, ali je $I_{\text{NIČELNI}}$ navidezen, kot posledica odboja svetlobe od zadnje strani celice (slika 6.1 A), ali pa del svetlobe še vedno vstopa s strani celice (slika 6.4). Tudi ob upoštevanju $I_{\text{NIČELNI}}$ pri korekciji J_{SC} je težko oceniti, ali je korekcija zmanjšala odvisnost $J_{\text{SC}}(A_M)$, kot pri merjenju brez krpe (slika 6.8) ali pa se je $J_{\text{SC}}(A_M)$ odvisnost zaradi neupravičenega upoštevanja $I_{\text{NIČELNI}}$ samo spremenila. V primeru, da je bil svetlobi onemogočen vstop s strani, je korekcija z $I_{\text{NIČELNI}}$ neupravičena in je izmerjena $J_{\text{SC}}(A_M)$ odvisnost posledica odboja svetlobe od zadnje strani celice (slika 6.1 A), medtem ko bi bila v primeru nepopolnega zastiranja svetlobe korekcija upravičena. Posledice obeh virov napake so si v tem pogledu zelo podobne, zato bomo za natančnejšo oceno in za razločevanje obeh možnih virov napake v podpoglavju 6.2 predstavili optične modele, ki bodo ločeno obravnavali oba vira napake.

6.2 Vira napak pri merjenju DSSC z masko majhne površine odprtine

Da bi podrobneje raziskali razliko med obema potencialnima viroma napake, smo zasnovali tri preproste modele. V prvem idealnem modelu je osvetljena le površina celice (aktivna plast) tik pod odprtino v maski. Osvetlitev je v tem primeru sestavljena iz dveh prispevkov, iz neposrednega vpada spektra gostote moči vpadne svetlobe G_1 s sprednje strani in iz spektra gostote moči vpadne svetlobe G_2 , ki predstavlja idealen odboj neabsorbirane svetlobe od zadnje strani celice. Pri tem modelu predpostavljamo, da se neabsorbirana svetloba od zadnje strani celice odbije direktno, t.j. samo v navpični smeri in s tem osvetli le tisti del aktivne površine celice, ki se nahaja pod odprtino v maski. Prvi preprost model pa ne dovoljuje niti osvetljevanja kolobarja aktivne površine okoli odprtine maske (slika 6.10) niti vstopa svetlobe s strani maske (6.4). V tem modelu generacijo toka I_{SC} lahko zapišemo s preprosto enačbo 6.1, v kateri SR predstavlja spektralni odziv elektrokemijske sončne celice. Izračun J_{SC} iz izmerjene I_{SC} in določene A_M je v tem primeru zelo preprost.

$$I_{\text{SC}}(1) = A_M \int \text{SR}(\lambda) \cdot [G_1(\lambda) + G_2(\lambda)] \cdot d\lambda = A_M \cdot J_{\text{SC}} \quad \text{enačba 6.1}$$

Drugi model poleg osvetljevanja aktivne površine celice pod odprtino v maski (G_1 in G_2) vključuje tudi vstop svetlobe v celico s strani (slika 6.4), medtem ko ne dovoljuje osvetljevanja kolobarja aktivne površine okoli odprtine v maski (slika 6.10). Vse komponente toka so zajete v enačbi 6.2, v kateri G_3 predstavlja povprečen spekter gostote moči vpadne svetlobe, ki se zaradi mnogih odbojev in različne absorpcije svetlobe znotraj posameznih plasti razlikuje od spektra gostote moči vpadne svetlobe G_1 , hkrati pa predpostavljamo, da G_3 homogeno osvetljuje celotno aktivno površino

celice A_A . Drugi člen enačbe 6.2 lahko strnemo v $I_{NIČELNI}$, o katerem smo že govorili, medtem ko je prvi člen enačbe 6.2 identičen enačbi 6.1.

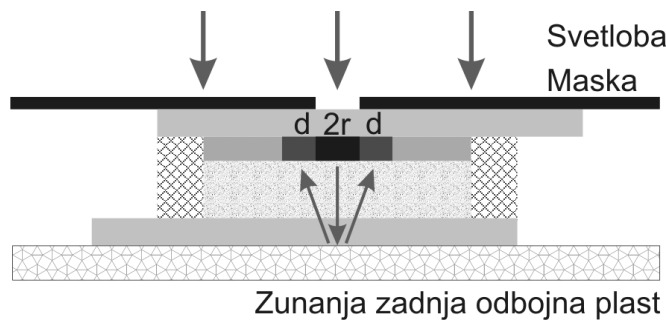
$$I_{SC}(2) = A_M \int SR(\lambda) \cdot [G_1(\lambda) + G_2(\lambda)] \cdot d\lambda + A_{CELICE} \int SR(\lambda) \cdot G_3(\lambda) \cdot d\lambda$$

$$I_{SC}(2) = I_{SC}(1) + I_{NIČELNI} \quad \text{enačba 6.2}$$

Tretji model (enačba 6.3) je prav tako bolj kompleksen od prvega modela, saj zajema neidealno (poševen) odboj neabsorbirane svetlobe z zadnje strani celice. Poševen odboj svetlobe poleg aktivne površine celice pod masko A_M (G_2 v prvem modelu) osvetli tudi majhen kolobar zastrte aktivne površine celice okoli osrednjega dela celice, osvetljenega skozi okroglo odprtino v maski (slika 6.10). Kolobar je osvetljen s spektrom gostote moči vpadne svetlobe G_4 , ki se zaradi večkratnih odbojev in absorpcij svetlobe znotraj celice razlikuje od spektra gostote moči vpadne svetlobe G_1 .

$$I_{SC}(3) = A_M \int SR(\lambda) \cdot [G_1(\lambda) + G_2(\lambda)] \cdot d\lambda + 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \sqrt{\frac{A_M}{\pi}} \cdot \int SR(\lambda) \cdot G_4(\lambda) \cdot d\lambda$$

$$I_{SC}(3) = I_{SC}(1) + I_{SC}(\text{odboj}) \quad \text{enačba 6.3}$$



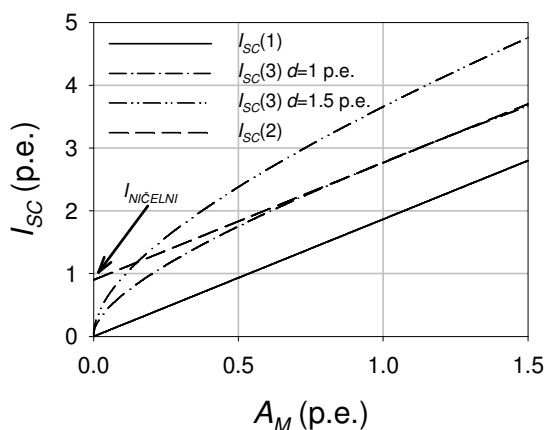
Slika 6.10 Prerez elektrokemijske sončne celice z označenim odbojem svetlobe od zadnje strani in njenim ponovnim vpadom na majhen kolobar aktivne površine celice, ki se nahaja okoli osrednjega dela celice, osvetljenega skozi majhno A_M . Za kolobar smo predpostavljali, da je enakomerno osvetljen, svetloba pa prodira za dolžino d stran od roba odprtine maske.

Za kolobar smo predpostavljali, da je enakomerno osvetljen, svetloba pa prodira za dolžino d stran od roba odprtine maske. Površino kolobarja bi morali izračunati kot $A = \pi \cdot (2 \cdot d \cdot r + d^2)$, pri čemer je $A_M = \pi \cdot r^2$, vendar bi to pomenilo, da je del aktivne površine $\pi \cdot d^2$ vedno osvetljen z odbito svetlobo od zadnje strani celice, ne glede na velikost A_M . To ne drži za $A_M = 0$ ($r = 0$), zato smo pri izračunu površine »kolobarja« vzeli le prvi člen enačbe $2 \cdot \pi \cdot d \cdot r = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \sqrt{A_M/\pi}$, drugega pa smo zanemarili.

Pri tem preprostem modelu smo napravili številne poenostavitve:

- dolžino d smo privzeli kot konstanto, čeprav je v splošnem odvisna od A_M ;
- poenostavili smo izračun površine kolobarja;
- predpostavili smo, da je kolobar homogeno osvetljen; $G_A \neq G_A(x)$;

vseeno pa tretji model dokaj natančno opiše dogajanje v elektrokemijski celici. Vse tri enačbe so prikazane na sliki 6.11. Enačba 6.1 predstavlja premico skozi koordinatno izhodišče v grafu, njen naklon pa je enak pravi vrednosti J_{SC} elektrokemijske sončne celice. Enačba 6.2, črtkana črta v sliki 6.11, ima identičen naklon, le da je premica za določeno ničelno vrednost kratkostičnega toka ($I_{NICELNI}$) premaknjena navzgor. Od oblike premice pa se razlikuje enačba 6.3 (črta-pika $d = 1$ in črta-pika-pika $d = 1,5$). Za velike A_M je potek enačbe 6.3 identičen, kot je potek enačbe 6.2, po drugi strani pa krivulja enačbe 6.3 seka koordinatno izhodišče, kot velja v idealnem primeru. Iz obeh



Slika 6.11 Teoretična odvisnost kratkostičnega toka sončne celice I_{SC} od velikosti površine odprtine maske (A_M) za štiri različne primere: idealen primer (polna črta), za primer neželenega vstopa svetlobe v celico od strani (črtkana črta) ter za dva primera odboja neabsorbirane svetlobe od zadnje strani celice, ki neželjeno osvetli kolobar aktivne površine celice okoli odprtine maske (črta-pika $d = 1$, črta-pika-pika $d = 1,5$).

premic je mogoče opaziti, da sta naklona krivulj $I_{SC}(A_M)$ enaka in prikazujeta pravo vrednost J_{SC} , t.j. vrednost, ki jo želimo določiti. Zanimivo pa je, da tudi gradient enačbe 6.3 rezultira proti pravi vrednosti J_{SC} , če je le A_M dovolj velik. Manjša kot je razdalja d , tem manjša je lahko velikost A_M , da je pogoj dosežen (slika 6.11, $d = 1$ in $d = 1,5$). Nenazadnje $d = 0$ v enačbi 6.3 predstavlja sovpadanje z enačbo 6.1. Zaradi tega vzroka je iz meritev $J_{SC}(A_M)$ dokaj težko razločiti, ali svetloba zaradi neustreznega maskiranja neželjeno vstopa v celico s strani ali pa se svetloba odbije od zadnje plasti celice in s tem osvetli zaščiteni maskirani del aktivne površine, saj razlike med njima nastopajo le pri majhnih A_M , hkrati pa manjša kot je globina prodiranja svetlobe od roba maske (d), tem manjša mora biti A_M , da lahko razločujemo oba potencialna vira napake. Zato iz analize rezultatov ne moremo presoditi, kateri izmed obeh virov napak bolj vpliva na točnost

merjenja. Najlažji odgovor bi dal izmerjeni I_{SC} popolnoma zasenčene elektrokemijske sončne celice ($A_M = 0$); če se svetloba odbije od zadnjega dela celice in s tem osvetli zaščiteni maskirani del aktivne površine, potem bi moral biti izmerjeni I_{SC} enak 0. V primeru, ko $I_{SC} \neq 0$, je vrednost izmerjenega toka enaka $I_{NIČELNI}$. Ne glede na izvor napake je mogoče v vseh primerih iz gradienta na krivuljo odvisnosti $I_{SC}(A_M)$ pri velikih A_M pravilno določiti J_{SC} . Vendar pa postopek ni najbolj praktičen, saj zahteva oceno o zadostni A_M , zahteva pa tudi merjenje z vsaj dvema različnima maskama, kar pa lahko privede do numeričnih napak. Zato je najprimernejše merjenje zagotovo z masko, za katero velja $A_M = A_A$ oz. je A_M celo nekoliko večja od A_A , za minimizacijo napake pa morata biti obe površini čim večji. Ta priporočila so zajeta tudi v zadnjih napotkih (december 2008) urednikov ugledne fotovoltaične revije *Solar Energy Materials and Solar Cells* [45], kjer poleg številnih ostalih napotkov predpisujejo tudi minimalno aktivno površino sončne celice, in sicer $0,5 \text{ cm}^2$. Uredniki zapovedujejo uporabo maske med $I-U$ karakterizacijo celic pod osvetlitvijo, kjer so robni efekti prisotni, saj edino pravilna karakterizacija omogoča primerljivost rezultatov med različnimi laboratoriji.

6.3 Zaključek

Elektrokemijske sončne celice morajo biti zaradi optične polprepustnosti aktivne plasti, neostrih robov aktivne površine in neaktivnega prepustnega robnega dela celice med $I-U$ karakterizacijo pod osvetlitvijo prekrte z masko. V primeru, da je odprtina maske mnogo manjša od aktivne površine celice, lahko odbita svetloba od zadnje strani celice osvetli del maskirane površine ali pa svetloba okoli maske vstopa v notranjost celice in osvetljuje celotno aktivno površino. V obeh primerih je izmerjeni J_{SC} precenjen, oba vira napake pa imata večji vpliv pri tanjših aktivnih plasteh in pri maskah z manjšimi odprtinami. Poleg obeh mogočih optičnih virov napak so meritve J_{SC} pri različnih T_C pokazale, da lahko merjenje z masko z majhno odprtino zmanjša difuzijsko omejen režim delovanja celice, saj gibanje I_3^- ionov v tem primeru ni popolnoma vertikalno, temveč se lahko I_3^- ioni od osvetljenega dela aktivne površine gibljejo v vse smeri proti zadnji elektrodi. Optični viri napak nastanejo tudi pri merjenju z masko z veliko odprtino, kjer se lahko svetloba od robnega neaktivnega dela celice preusmeri na aktivno površino in s tem ponovno navidezno zviša J_{SC} . Vsem virom napak se je mogoče izogniti z uporabo maske, katere odprtina se ujema z aktivno površino celice.

V tem poglavju so bili prikazani številni mogoči viri napake pri $I-U$ karakterizaciji elektrokemijske sončne celice pod osvetlitvijo. Izdelani so bili trije preprosti modeli za razločevanje dveh najvplivnejših virov napake: vstop svetlobe v celico s strani maske ter odboj svetlobe od zadnje strani celice, kar povzroči neželjeno osvetlitev z masko zastrtega dela aktivne površine. Številne meritve in analize so podale napotke za pravilno $I-U$ karakterizacijo osvetljene elektrokemijske sončne celice, izbrani rezultati pa so bili predstavljeni tudi na evropski fotovoltaični konferenci v Milanu [92].

7. poglavje

Sklep

Za elektrokemijske sončne celice je značilna nanoporozna aktivna TiO_2 -plast in elektrolit, kar se odraža na njihovi veliki kapacitivnosti. To vpliva na merjene tokovno-napetostnih karakteristik elektrokemijskih sončnih celic, saj pri spremembi napetosti na celici prihaja do tokovnega prehodnega pojava. Zato smo sprva ovrednotili minimalno potrebno časovno zakasnitev med vsiljevanjem napetosti na celici in meritvijo njenega tokovnega odziva, da je prehodni pojav minil, zakasnitev pa smo dosledno upoštevali pri vseh nadaljnjih meritvah. Kapacitivnost celice podobno vpliva tudi na merjenje spektralnega odziva, zato je ob vsakokratni nastavitvi nove valovne dolžine prav tako potrebna zakasnitev pred merjenjem tokovnega odziva celice.

V nadaljevanju smo se osredotočili na proučevanje procesov v elektrokemijski sončni celici. Poleg absorpcije svetlobe sta bila difuzija I_3^- ionov v elektrolitu in rekombinacije prostih elektronov v TiO_2 -plasti z I_3^- ioni v elektrolitu spoznana za dva najpogosteje omejujoča procesa DSSC. Oba procesa sta odvisna od intenzitete vpadne svetlobe, temperature celice ter koncentracije joda v elektrolitu. Zato smo pet celic z različno koncentracijo joda v enostavnem elektrolitu na osnovi ionske tekočine propil-metilimidazolijevega jodida pomerili pri različnih temperaturah celice (5–55 °C) in pri različnih intenzitetah vpadne svetlobe (10–100 mW/cm²). Rezultati so pokazali, da pri nizkih koncentracijah I_2 v elektrolitu difuzija I_3^- ionov omejuje delovanje celice, medtem ko postanejo pri visoki koncentraciji I_2 v elektrolitu rekombinacije izrazitejše. Pri določeni vmesni koncentraciji I_2 je difuzija I_3^- ionov dovolj dobra, hkrati pa rekombinacije še niso tako izrazite, zato je pod temi pogoji delovanje celice optimalno in celica generira največji J_{SC} . Podobno kot koncentracija I_2 v elektrolitu vpliva na delovanje tudi temperatura celice. Pri nizki temperaturi je difuzijski koeficient I_3^- ionov v elektrolitu majhen in celica je lahko omejena z difuzijo. Difuzijski koeficient I_3^- ionov v elektrolitu eksponentno narašča z naraščajočo temperaturo celice, zato difuzija pri visokih T_C praviloma ne omejuje delovanja celice, pač pa postanejo izrazitejše rekombinacije. Pri določeni T_C se pojavi maksimalen J_{SC} kot kompromis med difuzijo in

rekombinacijami, vrh pa se oblikuje pri nižjih T_C z naraščajočo koncentracijo I_2 v elektrolitu. Meritve so pokazale, da ima tudi intenziteta svetlobe velik vpliv na J_{SC} celice. Pri nižji intenziteti svetlobe je stopnja generacij manjša, hkrati pa so tudi vrednosti J_{SC} proporcionalno nižje. Zaradi nižje stopnje generacij je obstoječa koncentracija I_2 v elektrolitu (optimirana pri intenziteti svetlobe 100 mW/cm^2) praviloma dovolj velika, da difuzija I_3^- ionov ne omejuje delovanja celice, relativno izrazitejše pa postajajo rekombinacije. Zato se maksimalne vrednosti J_{SC} oblikujejo pri nižjih T_C z nižanjem intenzitete vpadne svetlobe; pri intenziteti vpadne svetlobe 10 mW/cm^2 je pri vseh petih celicah mogoče opaziti monoton upad J_{SC} preko celotnega opazovanega temperaturnega okna. Mnogo enostavnejši je vpliv koncentracije I_2 , temperature celice in intenzitete vpadne svetlobe na U_{OC} . Napetost odprtih sponk logaritemsko upada z naraščajočo koncentracijo I_2 v elektrolitu, logaritemsko narašča z naraščajočo intenziteto vpadne svetlobe ter linearno upada z naraščajočo temperaturo celice. Absolutna vrednost temperaturnega koeficienta napetosti odprtih sponk je povezana s stopnjo rekombinacij in narašča z naraščajočo koncentracijo joda v elektrolitu in z upadajočo intenziteto vpadne svetlobe. Meritve so tudi pokazale, da imajo vsi opisani pogoji merjenja velik vpliv na J_{SC} , medtem ko je vpliv na U_{OC} in FF manjši in pogosto nasprotujoč, zato učinkovitost pretvorbe po obliki posnema obnašanje J_{SC} .

Podobno analizo smo izvedli tudi na treh viskoznejših binarnih mešanicah ionskih tekočin. Kot vir jodidnega iona smo uporabili 1-propil-3-metil-imidazolijev jodid, medtem ko so bile za topilo uporabljene ionske tekočine 1-etil-3-metil-imidazolijev dicianamid, 1-butil-3-metil-imidazolijev tetrafloroborat in 1-etil-3-metil-imidazolijev tetracianoborat. Rezultati celic na osnovi binarnih mešanic ionskih tekočin se po obliki popolnoma skladajo z rezultati celic, osnovanih na enostavnem elektrolitu iz ene ionske tekočine, le da so optimalne koncentracije joda v binarnem elektrolitu zaradi višje viskoznosti nižje kot pri enostavnem elektrolitu. Nižje koncentracije I_2 praviloma znižajo stopnjo rekombinacij, kar se posledično odrazi tako v zvišanju J_{SC} kot tudi U_{OC} . Kot topilo smo uporabili tudi acetonitril, kjer difuzija I_3^- ionov praviloma ni problematična, zato smo z njim dosegli največje J_{SC} in η .

Raziskave smo nadaljevali s proučevanjem kvazitrčnih elektrolitov, strjenih z anorganskimi SiO_2 -nanodelci ali z organskim polimerom. Rezultati so potrdili, da lahko SiO_2 -nanodelci uredijo strukturo elektrolita, preko katerega nato s pomočjo reakcije izmenjave elektrona tudi poteka prenos naboja. Ob dodatku 2 masnih % SiO_2 -nanodelcev smo izmerili relativno izboljšanje J_{SC} in η za kar 20 %, kljub zmanjšanju viskoznosti elektrolita, kar je posledica prisotnosti dodatnega mehanizma prenosa naboja v sistemu. Temperaturna odvisnost pomembnejših parametrov elektrokemijske sončne celice je po obliki ponovno sovpadala s temperaturno odvisnostjo celic z enostavnim elektrolitom, s čimer smo poenotili rekombinacijsko-difuzijski model elektrokemijskih sončnih celic z različnimi elektroliti.

Na difuzijo I_3^- iona in rekombinacije vplivajo tudi geometrijske lastnosti celice, zato smo se v nadaljevanju posvetili temu vprašanju. Sprva smo se posvetili vplivu debeline aktivne plasti, saj debelina neposredno vpliva na absorpcijo svetlobe. Rezultati so pokazali, da je absorpcija svetlobe pri debelejših plasteh večja, vendar pa je hkrati bolj omejeno gibanje I_3^- ionov skozi nanoporozno TiO_2 -plast. Celica generira največji J_{SC} pri optimalni debelini aktivne plasti, ki je odvisna od uporabljenega elektrolita; večja kot je viskoznost elektrolita, tem debelejša je optimalna debelina plasti. Napetost odprtih sponk zaradi izrazitejših rekombinacij monotonno upada z naraščajočo debelino aktivne plasti, ne glede na uporabljen elektrolit.

Da bi verificirali rekombinacijsko-difuzijski model elektrokemijske sončne celice, smo ovrednotili tudi vpliv razmika med obema elektrodama na temperaturno odvisnost pomembnejših parametrov zmogljivosti elektrokemijske sončne celice. Rezultati so potrdili, da povečevanje razmika med elektrodama zmanjšuje J_{SC} in hkrati premika maksimalne vrednosti J_{SC} proti višjim temperaturam celice. Razmik med elektrodama močno vpliva tudi na FF in η , medtem ko je vpliv na U_{OC} manjši. Študijo geometrijskih lastnosti elektrokemijske sončne celice smo sklenili z ovrednotenjem vpliva debeline TCO-plasti zadnje elektrode. Debelejše TCO-plasti so praviloma bolj električno prevodne, a manj optično prepustne. Zato je pri izbiri TCO-plasti vedno kompromis med električnimi in optičnimi lastnostmi. Rezultati so pokazali, da z naraščajočo debelino TCO-plasti narašča predvsem FF in s tem η , medtem ko je vpliv na J_{SC} in U_{OC} manjši. Študija je obravnavala le električni vidik, zato so najboljši rezultati izmerjeni za najdebelejšo TCO-plast. Ker je elektrokemijska sončna celica optično polprepustna, je neabsorbirano svetlobo mogoče preusmeriti nazaj na aktivno plast in s tem povečati zmogljivost sončne celice, zato sta v tem primeru dovolj velika optična prepustnost in odbojnost zadnje TCO-plasti tudi pomembni.

Elektrokemijske sončne celice so optično polprepustne za svetlobo valovnih dolžin, večjih od 550 nm, zato so bili razviti številni koncepti izboljševanja absorpcije svetlobe. Najpogosteje se uporabljajo večji delci znotraj aktivne TiO_2 -plasti, ki učinkoviteje razpršujejo svetlobo in s tem povečujejo optično pot svetlobe in absorpcijo svetlobe, drugi koncept pa vključuje dodatno neobarvano odbojno plast, naneseno neposredno na aktivno plast, ki poskrbi za preusmeritev neabsorbirane svetlobe nazaj na aktivno plast. Oba koncepta poslabšata nekatere električne lastnosti celice in sta manj primerna za elektrokemijske sončne celice z elektrolitom na osnovi ionskih tekočin. Zato smo predlagali nov koncept, ki vključuje zadnjo odbojno plast, nameščeno na zunanji strani celice. Plast izboljša optične lastnosti celice, a ne vpliva na električne lastnosti. Za študijo zunanje zadnje odbojne plasti smo izdelali tri celice s plastmi različnih optičnih lastnosti in jim na zadnji strani namestili različne odbojne plasti, za preglednejše opazovanje procesov v celici pa smo vse meritve opravili pri treh različnih temperaturah celice. Rezultati so pokazali, da zunanja zadnja odbojna plast v veliki meri vpliva na J_{SC} in η ter v manjši meri na U_{OC} . Bel papir in bela barva sta se izkazala kot najprimernejša

kandidata za aplikacijo zunanje zadnje odbojne plasti, saj pri obeh prevladuje difuzna komponenta odbojnosti, kot manj primerno pa se je izkazalo zrcalo, ki pretežno direktno odbija svetlobo. Relativno izboljšanje absorpcije svetlobe ob uporabi primerne zunanje zadnje odbojne plasti je bilo boljše pri tanjših plasteh, saj tu večji delež svetlobe neabsorbirano prehaja skozi celico. Po pričakovanjih je pri nizkih temperaturah celice imela zunanja zadnja odbojna plast zanemarljiv vpliv na J_{SC} , saj so bile zaradi izbire elektrolita pri tej T_C vse celice omejene z difuzijo I_3^- ionov. Študija zunanje zadnje odbojne plasti ni bila pomembna samo z vidika izboljševanja zmogljivosti elektrokemijske sončne celice, temveč je podatek o uporabljeni zunanji zadnji odbojni plasti ključen za primerjavo izmerjenih rezultatov med različnimi laboratoriji po svetu. S študijo vpliva zunanje zadnje odbojne plasti pa smo želeli opozoriti tudi na to posebnost.

Zaradi optične polprepustnosti celice in neaktivnosti prepustnega robnega dela celice je med merjenjem tokovno-napetostnih karakteristik treba z masko določiti aktivno površino celice. Zato smo se vplivu velikosti odprtine maske posvetili v zadnjem delu doktorske disertacije, kjer smo tokovno-napetostne karakteristike celice pomerili z uporabo mask različnih velikosti odprtin in pri različnih temperaturah celice. Rezultati so pokazali, da je ob uporabi maske z majhno odprtino izmerjen J_{SC} navidezno večji. Najverjetneje prihaja do neželenega odboja neabsorbirane svetlobe od zadnje strani celice nazaj na maskirani del aktivne površine celice okoli roba maske ali pa zaradi nepopolnega maskiranja svetloba neželjeno vstopa s strani in s tem deloma osvetljuje celotno aktivno površino celice. Ne glede na vir je napaka izrazitejša, ko je površina odprtine manjša. V primeru merjenja brez maske je izmerjeni J_{SC} ponovno navidezno precenjen, saj prihaja do večkratnega neželenega odboja svetlobe od robnega neaktivnega dela celice na aktivno površino celice. Oba efekta sta zanemarljiva v primeru, ko se odprtina maske popolnoma prilagaja aktivni površini celice oz. odprtina maske celo deloma presega velikost aktivne površine celice, zato slednjo masko predlagamo kot najprimernejšo pri merjenju tokovno-napetostnih karakteristik elektrokemijskih sončnih celic.

Vse raziskave in nova spoznanja so privedla do zavidljivih vrednosti učinkovitosti pretvorbe elektrokemijske sončne celice, izmerjenih v Laboratoriju za fotovoltaike in optoelektroniko; 7,2 % za elektrolit na osnovi ionskih tekočin in 10,2 % za elektrolit na osnovi hlapnega acetonitrila. Odlična rezultata nas s tem uvrščata med vodilne laboratorije po svetu na področju elektrokemijskih sončnih celic.

8. poglavje

Izvirni prispevki k znanosti

Izsledke našega dela smo predstavili na naslednjih mednarodnih konferencah:

- *International Conference on Microelectronics, Devices and Materials* v letih 2005, 2006 in 2007 [44, 90, 115],
- *International Conference on Coatings on Glass and Plastics* leta 2006 [91],
- *International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy* leta 2006 [116],
- *Symposium of Science and Technology of Nanomaterials in Slovenia* leta 2006 [117],
- *European Materials Research Society* v letih 2006 in 2007 [118, 119],
- *International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials* leta 2007 [120],
- *European Photovoltaic Solar Energy Conference* v letih 2007 in 2008 [92, 93],
- *International Sol-gel Conference* leta 2008 [121],
- *Slovenski kemijski dnevi* leta 2008 [122].

Objavili smo tudi nekaj člankov v revijah, ki jih indeksira SCI Expanded, in oddali patentno prijavo:

- *Solar Energy Materials and Solar cells* [59, 71],
- *Thin Solid Films* [38, 60],
- *Journal of Photochemistry and Photobiology* [28],
- *Progress in photovoltaics* [94],
- *Journal of Sol-gel science and technology* [4],
- patentna prijava [123].

Izvirni prispevki k znanosti v doktorski disertaciji kandidata Marka Berginca, univ. dipl. inž. el. z naslovom:

Vpliv snovnogeometrijskih lastnosti in pogojev delovanja na učinkovitost elektrokemijskih sončnih celic,

ki jih je potrdil senat Fakultete za elektrotehniko na svoji redni seji dne 7. 5. 2009:

- Določitev omejevalnega toka elektrokemijske simetrične celice kot kvantitativnega parametra za elektrolit in ovrednotenje njegovega vpliva na kratkostični tok elektrokemijske sončne celice (podpoglavje 3.1).

Omejevalni tok simetrične celice predstavlja največjo vrednost toka, ki ga elektrolit zaradi omejenega gibanja ionov še dopušča. Ker je v elektrokemijski sončni celici prisoten enak mehanizem, predstavlja omejevalni tok simetrične celice teoretično maksimalno vrednost kratkostičnega toka, v kolikor vsebujeta obe celici enak elektrolit in imata enake geometrijske lastnosti.

- Ovrednotenje vpliva koncentracije joda v elektrolitu, temperature celice in intenzitete vpadne svetlobe na parametre zmogljivosti elektrokemijske sončne celice (poglavje 3).

Širok nabor rezultatov pomejane temperaturne odvisnosti gostote kratkostičnega toka, napetosti odprtih sponk in učinkovitosti pretvorbe pri različnih intenzitetah vpadne svetlobe za sončne celice z različnimi koncentracijami joda v elektrolitu, je omogočil postavitev temeljev za zasnovo temperaturnega modela.

- Določitev in opis temperaturne odvisnosti omejevalnih procesov elektrokemijske sončne celice ter zasnova splošnega temperaturnega modela (poglavje 3).

Podrobna analiza rezultatov je vodila do spoznanja, da rekombinacije prostih elektronov v TiO_2 plasti in difuzija I_3^- ionov v elektrolitu omejujejo delovanje celice. Z višanjem temperature celice se difuzija I_3^- ionov izboljšuje, medtem ko so rekombinacije številčnejše.

- Potrditev posplošenega modela temperaturne odvisnosti elektrokemijskih sončnih celic s tekočimi in strjenimi elektroliti ter različnimi geometrijskimi lastnostmi in različnimi zunanji zadnji odbojnimi plastmi (poglavja 3, 4 in 5).

Preučevanje temperaturne odvisnosti širokega nabora elektrokemijskih sončnih celic, ki so se razlikovale po sestavi elektrolita oz. v geometrijskih lastnostih, je omogočila posplošitev temperaturnega modela.

Literatura

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel: *Nature* **353** (1991) 737.
- [2] A. Luque, S. Hegedus: *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (Wiley: Hoboken, 2002).
- [3] S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel: *Adv. Mater.* **18** (2006) 1202.
- [4] M. Hočevar, U. Opara Krašovec, M. Berginc, G. Dražič, N. Hauptman, M. Topič: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **48** (2008) 156.
- [5] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant: *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 20056.
- [6] J. B. Ashbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik, T. Lian: *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 3110.
- [7] J. B. Ashbury, E. Hao, Y. Wang, H. N. Ghosh, T. J. Lian: *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 4545.
- [8] T. Hannappel, B. Burfeindt, W. Storck, F. Willig: *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 6799.
- [9] B. Burfeindt, T. Hannappel, W. Storck, F. Willig: *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 16463.
- [10] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel: *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 6382.
- [11] L. M. Peter, A. B. Walker, G. Boschloo, A. Hagfeldt: *J. Phys. Chem. Lett. B* **110** (2006) 13694.
- [12] J. Bisquert: *J. Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 010602-1.
- [13] S. A. Haque, Y. Tachibana, D. R. Klug, J. R. Durrant: *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 1745.
- [14] L. M. Peter: *J. Phys. Chem.* **9** (2007) 2630.

- [15] A. Hagfeldt, M. Grätzel: *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 269.
- [16] S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, A. J. Frank: *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 2576.
- [17] S. Ito, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, M. Jirousek, A. Kay, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **14** (2006) 589.
- [18] J. M. Kroon, N.-J. Bakker, H. J. P. Smit, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hinsch, U. Würfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien, G. E. Tulloch: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **15** (2007) 1.
- [19] J. Ferber, J. Luther: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **54** (1998) 265.
- [20] W. E. Vargas, G. A. Niklasson: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **69** (2001) 147.
- [21] J. Ferber, R. Stangl, J. Luther: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **53** (1998) 29.
- [22] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel: *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 8981.
- [23] M. Grätzel: *Prog. Photovolt.* **14** (2006) 429.
- [24] H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito, Y. Miyazaki: *Chem. Lett.* **30** (2001) 26.
- [25] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel: *Chem. Commun.* **24** (2002) 2972.
- [26] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Grätzel: *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 1166.
- [27] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel: *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 7732.
- [28] P. Wachter, M. Zistler, C. Schreiner, M. Berginc, U. Opara Krašovec, D. Gerhard, P. Wasserscheid, A. Hinsch, H. J. Gores: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **197** (2008) 25.
- [29] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel: *Chem. Mater.* **16** (2004) 2694.
- [30] Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel: *Nature Mater. Lett.* **7** (2008) 626.

-
- [31] W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida: *Chem. Commun.* **4** (2002) 374.
- [32] W. Kubo, S. Kambe, S. Nkakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida: *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 4374.
- [33] E. Stathatos, P. Lianos, M. S. Zakeeruddin, P. Liska, M. Grätzel: *Chem. Mater.* **15** (2003) 1825.
- [34] N. Grošelj, Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 2001.
- [35] E. Stathatos, P. Lianos, U. Lavrevčič Štangar, B. Orel: *Adv. mater.* **14** (2002) 354.
- [36] B. Orel, A. Šurca Vuk, V. Jovanovski, R. Ješe, L. Slamenik Perše, S. B. Hočevar, E. A. Hutton, B. Ogorevc, A. Jesih: *Electrochem. commun.* **7** (2005) 692.
- [37] S. Yanagida, M. Watanabe, H. Matsui, K. Okada, H. Usui, T. Ezure, N. Tanabe: *Fujikura Tech. Rev.* (2005) 59.
- [38] M. Berginc, M. Hočevar, U. Opara Krašovec, A. Hinsch, R. Sastrawan, M. Topič: *Thin Solid Films* **516** (2008) 4645.
- [39] R. Kawano, M. Watanabe: *Chem. Commun.* **3** (2003) 330.
- [40] J. Wienke, J. M. Kroon, P. M. Sommeling, R. Kinderman, M. Späth, J. A. M. van Roosmalen, W. C. Sinke: *Proceedings of 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, (Barcelona, 1997).
- [41] Standard IEC 60904-3, *Measurements Principles for Terrestrial PV Solar Devices with Reference Irradiance Data*, International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland.
- [42] J. M. Pinazo, J. Cañada, J. V. Boscá: *Sol. Energy* **54** (1995) 219.
- [43] M. Suzuki, J. Nose, A. Nakano, Y. Imura, M. Igarashi: *Sol. Energy* **60** (1997) 63.
- [44] M. Berginc, U. Opara Krašovec, F. Smole, M. Topič: *Proceedings of 41th International Conference on Microelectronics, Devices and Materials and the Workshop on Green electronics*, (Ribno, 2005) str. 273.
- [45] Editorial: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **92** (2008) 371.

-
- [46] R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, J. Luther: *Electrochim. Acta* **47** (2002) 4213.
- [47] N. Koide, L. Han: *Rev. Sci. Instrum.* **75** (2004) 2828.
- [48] N. Koide, Y. Chiba, L. Han: *Jap. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 4176.
- [49] P. M. Sommeling, H. C. Rieffe, J. A. M. van Roosmalen, A. Schönecker, J. M. Kroon, J. A. Wienke, A. Hinsch: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **62** (2000) 399.
- [50] A. Hauch, A. Georg: *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3457.
- [51] S. R. Wenham, M. A. Green, M. E. Watt: *Applied photovoltaics* (Centre for Photovoltaic Devices and Systems: Kensington, 1992).
- [52] B. Gupta, P. K. Shishodia, A. Kapoor, R. M. Mehra, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **73** (2002) 261.
- [53] E. A. Katz, D. Faiman, S. M. Tuladhar, J. M. Kroon, M. M. Wienk, T. Fromherz, F. Padinger, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci: *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 5343.
- [54] M. Grätzel: *J. Photochem. Photobiol. C* **4** (2003) 145.
- [55] P. J. Sebastián, A. Olea, J. Campos, J. A. Toledo, S. A. Gamboa: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **81** (2004) 349.
- [56] H. Pettersson, T. Gruszecki, L.-H. Johansson, P. Johander: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **77** (2003) 405.
- [57] G. Kron, T. Egerter, G. Nelles, A. Yasuda, J. H. Werner, U. Rau: *Thin Solid Films* **403-404** (2002) 242.
- [58] H. J. Snaith, L. Schmidt-Mende, M. Grätzel, M. Chiesa: *Phys. Rev. B* **74** (2006) 045306.
- [59] M. Berginc, U. Opara Krašovec, M. Jankovec, M. Topič: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **91** (2007) 821.
- [60] M. Berginc, U. Opara Krašovec, M. Hočevar, M. Topič: *Thin Solid Films* **516** (2008) 7155.
- [61] W. D. Callister Jr.: *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach* (Wiley: Hoboken, 2005).

- [62] Y. Liu, A. Hagfeldt, X.-R. Xiao, S.-E. Lindquist: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **55** (1998) 267.
- [63] K. Lobato, L. M. Peter: *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 21920.
- [64] M. L. Rosenbluth, N. S. Lewis: *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 3735.
- [65] S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, S.-E. Lindquist: *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 5552.
- [66] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon: *Chem. Commun.* **16** (2001) 1430.
- [67] M. E. van Valkenburg, R. L. Vaughn, M. Williams, J. S. Wilkes: *Thermochim. Acta* **425** (2005) 181.
- [68] D. Kuang, C. Klein, Z. P. Zhang, S. Ito, J.-E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel: *Small* **3** (2007) 2094.
- [69] P. Wachter, C. Schreiner, M. Zistler, D. Gerhard, P. Wasserscheid, H. J. Gores: *Microchim. Acta* **160** (2007) 125.
- [70] M. Zistler, P. Wachter, P. Wasserscheid, D. Gerhard, A. Hinsch, R. Sastrawan, H. J. Gores: *Electrochim. Acta* **52** (2006) 161.
- [71] U. Opara Krašovec, M. Berginc, M. Hočevar, M. Topič: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **93** (2008) 379.
- [72] J. W. Thompson, T. J. Kaiser, J. W. Jorgenson: *J. Chromatogr. A* **1134** (2006) 201.
- [73] A. Hagfeldt, M. Grätzel: *Chem. Rev.* **95** (1995) 49.
- [74] S. C. Hao, J. H. Wu, Y. F. Huang, J. M. Lin: *Sol. Energy* **80** (2006) 209.
- [75] S. Hore, E. Palomares, H. Smit, N. J. Bakker, P. Comte, P. Liska, K. R. Thampi, J. M. Kroon, A. Hinsch, J. R. Durrant: *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 412.
- [76] S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida: *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 2967.
- [77] T. Stergiopoulos, I. Arabatzis, G. Katsaros, P. Falaras: *Nano Lett.* **2** (2002) 1259.
- [78] H. Wang, H. Li, B. Xue, Z. Wang, Q. Meng, L. Chen: *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 6394.

- [79] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, E. J. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel: *Nat. Mater.* **2** (2003) 402.
- [80] Q. Dai, R. D. MacFarlane, C. P. Howlett, M. Forsyth: *Angew. Chem.* **44** (2005) 313.
- [81] K. Suzuki, M. Yamaguchi, S. Hotta, N. Tanabe, S. Yanagida: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **164** (2004) 81.
- [82] S. Murai, S. Mikoshiba, H. Sumino, S. Hayase: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **148** (2002) 33.
- [83] F. A. Nogueira, A.-M. De Paoli, I. Montanari, R. Monkhouse, J. Nelson, R. J. Durrant: *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 7517.
- [84] E. Stathatos, P. Lianos, A. Šurca Vuk, B. Orel: *Adv. Funct. Mater.* **14** (2004) 45.
- [85] E. Stathatos, P. Lianos, V. Jovanovski, B. Orel: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **169** (2005) 57.
- [86] M. Grätzel: *Progress in Photovolt.* **8** (2000) 171.
- [87] M. Matsumoto, H. Miyazaki, K. Matsuhira, Y. Kumashiro, Y. Takaoka: *Solid State Ionics* **89** (1996) 263.
- [88] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel: *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 1613.
- [89] Z. Lan, J. Wu, D. Wang, S. Hao, J. Lin, Y. Huang: *Sol. Energy* **81** (2007) 117.
- [90] M. Berginc, M. Hočevár, U. Opara Krašovec, M. Topič: *Proceedings of 42th International Conference on Microelectronics, Devices and Materials and the Workshop on MEMS and NEMS*, (Strunjan, 2006) str. 233.
- [91] M. Berginc, U. Opara Krašovec, A. Hinsch, R. Sastrawan, M. Topič: *Proceedings of 6th International Conference on Coatings on Glass and Plastics*, (Dresden, 2006) str. 423.
- [92] M. Berginc, U. Opara Krašovec, M. Hočevár, M. Topič: *Proceedings of 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, (Milano, 2007) str. 532.
- [93] M. Berginc, U. Opara Krašovec, M. Hočevár, M. Topič: *Proceedings of 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, (Valencia, 2008) str. 556.

- [94] A. Hinsch, S. Behrens, M. Berginc, H. Bönemann, H. Brandt, A. Drewitz, F. Einsele, D. Faßler, D. Gerhard, H. Gores, R. Haag, T. Herzig, S. Himmler, G. Khelashvili, D. Koch, G. Nazmutdinova, U. Opara Krašovec, P. Putyra, U. Rau, R. Sastrawan, T. Schauer, C. Schreiner, S. Sensfuss, C. Siegers, K. Skupien, P. Wachter, J. Walter, P. Wasserscheid, U. Würfel, M. Zistler: *Prog. Photovolt.* **16** (2008) 489.
- [95] H. Lindström, H. Rensmo, S. Södergren, A. Solbrand, S.-E. Lindquist: *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 3084.
- [96] H. Rensmo, H. Lindström, S. Södergren, A.-K. Willstedt, A. Solbrand, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist: *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 3173.
- [97] A. Hagfeldt, U. Björkstén, S.-E. Lindquist: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **27** (1992) 293.
- [98] Z.-S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa: *Coordin. Chem. Rev.* **248** (2004) 1381.
- [99] T. Asano, T. Kubo, Y. Nishikitani: *Jap. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 6776.
- [100] Y. Lin, Y. . Ma, L. Yang, X. R. Xiao, X. W. Zhou, X. P. Li: *J. Electroanal. Chem.* **588** (2006) 51.
- [101] A. Usami: *Chem. Phys. Lett.* **277** (1997) 105.
- [102] A. Usami: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **59** (1999) 163.
- [103] A. Usami: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **62** (2000) 239.
- [104] A. Usami: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **64** (2000) 73.
- [105] G. Rothenberger, P. Comte, M. Grätzel: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **58** (1999) 321.
- [106] A. Ishimaru: *Wave propagation and Scattering in Random Media* (Oxford: New York 1997).
- [107] C. Kim, N. Lior, K. Okuyama, J. Quant: *Spectrosc. Radiat. Transfer* **55** (1996) 391.
- [108] Y. Tachibana, K. Hara, K. Sayama, H. Arakawa: *Chem. Mater.* **14** (2002) 2527.
- [109] C. J Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel: *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) 3157.

- [110] S. Hore, C. Vetter, R. Kern, H. Smit, A. Hinsch: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **90** (2006) 1176.
- [111] H.-J. Koo, J. Park, B. Yoo, K. Yoo, K. Kim, N.-G. Park: *Inorg. Chimi. Acta* **361** (2007) 677.
- [112] J. Malmström, S. Schleussner, L. Stolt: *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 1.
- [113] A. Čampa, J. Krč, J. Malmström, M. Edoff, F. Smole, M. Topič: *Thin Solid Films* **515** (2007) 5968.
- [114] O. Berger, D. Inns, A. G. Aberle: *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **91** (2007) 1215.
- [115] M. Berginc, U. Opara Krašovec, M. Hočevar, B. Lipovšek, M. Topič: *Proceedings of 43th International Conference on Microelectronics, Devices and Materials and the Workshop on Electronic Testing*, (Bled, 2007) str. 223.
- [116] M. Berginc, U. Opara Krašovec, A. Hinsch, M. Topič: *Book of abstracts of 16th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, (Uppsala, 2006) str. W4-P-29.
- [117] M. Hočevar, M. Berginc, U. Opara Krašovec, M. Topič: *Program and abstracts of 5th Symposium of Science and Technology of Nanomaterials in Slovenia*, (Ljubljana, 2006) str. 8.
- [118] U. Opara Krašovec, M. Berginc, N. Hauptman, M. Klanjšek Gunde, M. Topič: *Book of abstracts of e-MRS 2006 Fall Meeting*, (Warsaw, 2006) str. 81.
- [119] M. Berginc, M. Hočevar, U. Opara Krašovec, A. Hinsch, R. Sastrawan, M. Topič: *Book of abstracts of e-MRS 2007 Fall Meeting*, (Strasbourg, 2006).
- [120] U. Opara Krašovec, M. Berginc, M. Hočevar, M. Topič: *Abstract book of 2nd International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials*, (Algarve, 2007) str. 225.
- [121] M. Hočevar, M. Berginc, U. Opara Krašovec, M. Topič: *Book of abstracts of XIV International Sol-Gel Conference*, (Montpellier, 2007) str. 526.
- [122] M. Hočevar, U. Opara Krašovec, M. Berginc, M. Topič: *Zbornik referatov Slovenskih kemijskih dnevov 2008*, (Maribor, 2008) str. 1.
- [123] U. Opara Krašovec, M. Hočevar, M. Berginc, M. Topič: *Postopek priprave paste in izdelava plasti titanovega dioksida z veliko notranjo površino in dobro medsebojno povezavo nanodelcev ter dobro adhezijo na substrat*, Patentna prijava št. P-200800128, prijavljena 20. 5. 2008 v Patentni pisarni Urada RS za intelektualno lastnino.

Izjava

Doktorska disertacija je rezultat samostojnega dela. Pomoč sodelavcev sem v celoti navedel v zahvali.

Marko Berginc