

CONTRIBUȚII LA ÎMBUNĂȚĂȚIREA CELULELOR SOLARE SENSIBILIZATE CU COLORANT

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnică Timișoara

în domeniul de doctorat INGINERIE CHIMICĂ

autor **ing. Melinda VAJDA**

conducător științific Conf.univ.dr.ing. Narcis-Mihai DUȚEANU

luna Iulie anul 2023

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

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

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

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

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

asigurarea unei surse de energie curată și durabilă.

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

Obiectivul cercetării a fost **obținerea și dezvoltarea de materialele** de tip-p (Cu_2O) și n (TiO_2) prin procedee eficiente energetic și din punct de vedere al costului, urmărind timpul de sinteză, temperatura și cantitățile de precursori minim necesare pentru obținerea materialelor cu proprietățile dorite, **și integrarea acestora în celule solare sensibilizate cu colorant** (de tip-DSSC). De asemenea, în vederea îmbunătățirii celulelor solare realizate s-a urmărit modificarea benzilor energetice prin procese de hidrogenare, obținerea de semiconductori de tip-p cu bandă de valență scăzută, obținerea de materiale de tip-n cu rol de împrăștiere a radiației luminoase pentru o colectare mai eficientă a acesteia de către celula solară, optimizarea configurației fotoelectrozilor și introducerea apei în electrolit. Analiza fizico-chimică detaliată atât a materialelor sintetizate în acest scop, cât și a celulelor de tip DSSC construite, precum și identificarea mecanismelor energetice interioare, au reprezentat, de asemenea, obiectivele acestei teze.

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

Studiul de literatură care face referire la identificarea stadiului actual al cercetării în tematica propusă este prezentat în **PARTEA I a tezei de doctorat**. Astfel:

În **Capitolul 1** se prezintă un studiu de literatură asupra energiei regenerabile, cu accent pe energia fotovoltaică și rolul acesteia în contextul energetic actual, prezentându-se și stadiul actual al cercetării privind celulele solare de tip-DSSC. Totodată, sunt prezentate componentele celulelor solare sensibilizate cu colorant, principiul de funcționare al acestora, limitările lor și posibilitățile de aplicare. Iar **capitolul 2** constă într-un studiu de literatură în care sunt descrise metodele de sinteză și caracterizare fizico-chimică a materialelor și electrică, respectiv electrochimică a dispozitivelor de tip-DSSC obținute în cadrul cercetărilor realizate pentru elaborarea tezei de doctorat.

În **PARTEA a II-a tezei de doctorat** sunt prezentate contribuțiile originale.

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

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

În urma acesteia, **a fost realizată o celulă solară sensibilizată cu colorant de tip-p bazată exclusiv pe oxidul de cupru (I)**, atât în componența fotocatodului, cât și a

contraelectrodului și testată, utilizând colorantul P1 specific celulelor DSSC de tip-p și electrolit pe bază de cuplul redox I^-/I_3^- .

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

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

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

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

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

În continuare am urmărit îmbunătățirea materialului de fotocathod cu scopul creșterii eficienței celulei DSSC de tip-p și am propus o metodă de tratare termică la $200^\circ C$, în atmosferă cu 2% hidrogen și 98 % argon, a pulberii de Cu_2O utilizată în realizarea fotocathodului. ***Am demonstrat astfel efectul benefic al hidrogenului*** asupra mecanismului celulelor DSSC de tip-p prin realizarea unui studiu experimental al interfeței dintre colorant și semiconductorul hidrogenat, un parametru critic în funcționarea DSSC, iar prezența hidrogenului în structura oxidului de cupru a fost dovedită prin realizarea analizelor UV-Vis-NIR, FT-IR, PL și Mott-Schottky.

Tratamentul de hidrogenare realizat la o temperatură de $200^\circ C$ nu duce la formarea de impurități sau faze de cristalizare secundare, precum oxidul de cupru (II) - CuO sau cuprul metalic (Cu), demonstrând obținerea cu succes a fazei pure de Cu_2O , iar morfologia compusului nu este influențată de către acesta.

Am demonstrat că hidrogenul suplimentar din sistem promovează o chemosorbție puternică a grupărilor de ancorare $COOH$ ale colorantului pe substratul de Cu_2O determinând

o adsorbție mai mare a colorantului, fapt ce a dus implicit la **o creștere cu 98% a curentului de scurt-circuit, îmbunătățind astfel eficiența energetică a DSSC de tip-p**. Această creștere a curentului de scurtcircuit a fost susținută și de rezultatele obținute prin analizarea compușilor prin spectroscopia de impedanță electrochimică, rezistența mai mică de recombinare în cazul probei hidrogenate comparativ cu cea ne-hidrogenată, sugerând faptul că recombinațiile de la suprafața oxid semiconductor/colorant/electrolit sunt reduse de inserția hidrogenului în sistem.

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

Prin analizarea tensiunilor de rețea, determinate utilizând ecuația Williamson-Hall (3.8), s-a evidențiat faptul că sistemul este supus unei tensiuni de întindere, iar prezența agenților tensioactivi influențează cristalizarea particulelor de Cu_2O , în special în cazul utilizării etilcelulozei.

A fost realizat un studiu comparativ al celulelor atât în prezența cât și în absența colorantului la suprafața plăcuțelor de cupru acoperite cu oxid de cupru (I), fiind demonstrat efectul benefic al surfactanților asupra parametrilor fotovoltaici, în special cel al etilcelulozei, atât în cazul celulelor sensibilizate cu colorant, cât și a celor nesensibilizate. Cea mai bună celulă obținută, utilizând EC, a generat un curent de scurt-circuit de $11,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, o tensiune de $0,502 \text{ V}$ și o eficiență de conversie a energiei de $1,32\%$, confirmând astfel proprietățile benefice ale structurii poroase asupra eficienței. Creșterea J_{SC} odată cu încărcarea cu colorant a celulelor demonstrează prezența în sistem a două materiale fotoactive, atât colorantul depus pe suprafață, cât și oxidul de cupru crescut la suprafața plăcuței. Etilceluloza este responsabilă de valoarea crescută a J_{SC} datorită efectului acesteia asupra îmbunătățirii calității filmului depus și a creșterii porozității, ceea ce duce la o mai bună fixare a colorantului și implicit la o capacitate mai mare de adsorbție a radiației luminoase, cantitatea exactă de colorant încărcată pe suprafața fiecărui fotocatod fiind determinată prin tehnica de adsorbție-desorbție. Valoarea mare a tensiunii (V_{OC}) dată de celula cu fotoelectrodul de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}_{\text{EC}}$ este atribuită diferenței dintre potențialul redox al electrolitului și nivelul quasi-Fermi format la contactul între semiconductorul Cu_2O și substratul de cupru metalic.

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

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

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

A fost estimat cel mai bun fotovoltaic în cazul unei celule ipotetice de tip tandem-DSSC, având fotoanod pe bază de TiO_2 și compusul mixt $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ obținut cu $1,5 \text{ M NaOH}$ ca

fotocatod, sugerând performanțe îmbunătățite ale V_{OC} , de **2,10 V**. Materialul astfel obținut prezintă caracteristici optime pentru implementarea acestuia ca și material pentru fotocatotul din componența DSSC de tip-tandem, însă implementarea și testarea acestuia este condiționată de a proiecta și sintetiza noi coloranți organici ca sensibilizatori pentru DSSC-uri de tip-p, caracterizați prin niveluri de energie HOMO mai mari de 1,605 V vs. NHE.

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

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

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

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

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

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

În continuare **am propus două metode de sinteză hidrotermală** la temperaturi de 160 °C și 140 °C, timp de 2 h, respectiv 24 h, **pentru obținerea a două micromorfologii a dioxidului de titan cu rol de împrăștiere a luminii**, prezentând două forme de cristalizare, rutil și amestec de ~46% rutil și ~54% anatas. Cu acestea, am proiectat și construit patru fotoanozi cu arhitecturi diferite și sensibilizați folosind colorantul DN-F01 cu absorbție în ultraviolet, în vederea

optimizării acestora pentru testarea lor cu contraelectrozi de platină și electroliți cu și fără conținut de apă. Prin microscopia electronică de baleiaj am demonstrat menținerea morfologiei particulelor obținute la suprafața fotoanozilor, chiar și în urma procesului de realizare a pasteii, a depunerii acesteia și a tratamentului termic la 500 °C.

Am studiat utilizând spectroscopia UV-Vis-NIR, spectrele de reflectanță a fotoanozilor și spectrele de transmitanță a celulelor realizate utilizând fotoanozii propuși, confirmând faptul că filmele compuse din agregatele sferice de TiO₂ au o capacitate mai mare de împrăștiere a luminii datorită diametrelor mai mari ale particulelor care sunt comparabile cu lungimile de undă din spectrul vizibil și o transparență a celulelor pe întregul domeniu al radiației fotosintetic active. De asemenea s-a constatat faptul că depunerea succesivă a straturilor de împrăștiere a luminii, a dus implicit și la o diminuare a transparenței celulelor, valorile depășind totuși un procent de 20%.

Am studiat rolul fiecărui strat din componența fotoanodului asupra performanțelor energetice ale celulelor, ***o creștere vizibilă a eficienței fiind observată odată cu adăugarea fiecărui strat semiconductor în componența fotoelectrozilor***, dovedind astfel efectul benefic al particulelor de împrăștiere a luminii asupra performanțelor celulelor, acestea ducând la o creștere a eficienței cu mai mult de 50%, iar tratarea în continuare cu TiCl₄ a fotoanodului a dus la o și mai bună îmbunătățire, cu până la 136% comparativ cu stratul simplu de nanoparticule de TiO₂.

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

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

Am realizat un studiu asupra ***efectului intensității radiației luminoase***, precum și a ***efectului temperaturii asupra performanțelor energetice*** ale celulelor solare DSSC de tip-n realizate folosind fotoanodul cu arhitectură complexă pe bază de TiO₂ optimizat în studiile anterioare, sensibilizat folosind colorantul DN-F01 cu absorbție în ultraviolet și testat folosind electrolit pe bază de cuplul redox I⁻/I₃⁻, cu și fără conținut de apă, ***cu scopul implementării acestora într-o serie cu selectivitate a luminii***.

Am demonstrat faptul că, ***iluminarea celulelor în condiții exterioare, de la soare puternic, până la condiții de umbră***, și anume între 20 mW·cm⁻² și 100 mW·cm⁻², a dus la obținerea unor valori ale curentului de scurt-circuit cuprinse între 0,8 mA·cm⁻² și 6,7 mA·cm⁻², cu ***o creștere vizibilă la iluminarea la 60 mW·cm⁻²***, atât la utilizarea electrolitului cu solvent în întregime organic, cât și la utilizarea electrolitului cu 10% apă. În urma studierii tensiunii de circuit deschis am observat că acest parametru crește ușor odată cu creșterea intensității luminoase și devine aproape constant după iluminarea la 60 mW·cm⁻², iar puterile maxime debitate de către celule au fost obținute sub iluminarea la 100 mW·cm⁻².

Eficiența cea mai bună a fost obținută la utilizarea electrolitului cu 10% apă, rezultând valori de aproximativ **3,5%**, ***acest maxim al eficienței fiind obținut la 60 mW·cm⁻²***, iar stabilitatea celulelor testate odată cu creșterea intensității luminoase este evidențiată prin creșterea aproape constantă a factorului de umplere, chiar și la adăugarea de 10% apă în electrolit.

În urma studierii rezistențelor interne ale celulelor testate la 60 mW·cm⁻² și 100 mW·cm⁻², s-a observat faptul că, scăderea rezistențelor de transfer de sarcină de la interfața

fotoelectrod/colorant/electrolit duce la creșterea curentului de scurt-circuit, iar în cazul utilizării apei în sistem această creștere este datorată și de îmbunătățirea activității fotocatalitice.

Am realizat un studiu asupra stabilității termice a celulelor investigând **efectul variației temperaturii** asupra performanțelor fotovoltaice ale celulelor cu și fără conținut de apă în electrolit, iar pentru a cuantifica impactul acesteia am analizat 3 coeficienți de temperatură caracteristici curentului de scurt-circuit (α), tensiunii de circuit-deschis (β) și puterii maxime debitate de către celulă (γ). S-a constatat efectul benefic al apei asupra performanțelor fotovoltaice, acesta fiind evidențiat prin creșterea valorii tensiunii de circuit deschis cu aproximativ 30 mV. Această creștere este rezultatul solubilității mai mari a ionului I^- în apă în comparație cu ionul I_3^- , ceea ce determină o deplasare pozitivă a potențialului. Prin urmare, prezența apei în sistemul DSSC contribuie la o îmbunătățire a tensiunii generate de celulă în stare deschisă. De asemenea, coeficientul termic α , este redus vizibil de către prezența apei în sistem, **îmbunătățirea stabilității termice a colorantului adsorbit reflectându-se direct în a ridicat (+0,38%/°C), iar un excelent factor de putere maximă (-0,22%/°C), superior sau comparabil cu alte generații comerciale de celule solare a fost obținut.**

Am studiat prin intermediul spectroscopiei în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) fotoanodul sensibilizat folosind colorant înainte și după testarea DSSC-urilor în intervalul de temperatură de la 25°C la 60°C sub o iluminare solară de 100 mW·cm⁻² pentru a oferi informații despre **efectul polimorfismului anatas-rutil asupra stabilității termice** și s-a constatat că prezența rutilului în structura fotoanodului face ca legăturile nedorite de rupere dintre TiO₂ și moleculele de colorant cu absorbție în UV să fie reduse semnificativ în urma testării.

Cercetările efectuate în cadrul tezei au urmărit obținerea de materiale semiconductoare, și anume a oxizilor de cupru, respectiv de titan și aplicarea acestora în celulele de tip DSSC, cu scopul îmbunătățirii proprietăților acestora. Concluziile temei de doctorat au demonstrat că acest domeniu este actual și de interes, celulele solare sensibilizate cu colorant (DSSC) putând fi aplicate cu succes în diferite aplicații atât de exterior cât și de interior.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, Nature 353(6346) (1991) 737-740.
- [2] H.J. Snaith, Estimating the Maximum Attainable Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells, Advanced Functional Materials 20(1) (2010) 13-19.
- [3] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B.F.E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, Nature Chemistry 6(3) (2014) 242-247.
- [4] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J.-i. Fujisawa, M. Hanaya, Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes, Chemical Communications 51(88) (2015) 15894-15897.
- [5] D. Zhang, M. Stojanovic, Y. Ren, Y. Cao, F.T. Eickemeyer, E. Socie, N. Vlachopoulos, J.-E. Moser, S.M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, A molecular photosensitizer achieves a Voc of 1.24 V enabling highly efficient and stable dye-sensitized solar cells with copper(II/I)-based electrolyte, Nature Communications 12(1) (2021) 1777.
- [6] Masud, H.K. Kim, Redox Shuttle-Based Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells: Comprehensive Guidance, Recent Progress, and Future Perspective, ACS Omega 8(7) (2023) 6139-6163.

- [7] D. Singh, R.K. Saini, S. Bhagwan, Recent Developments in Dye-Sensitized Solar Cells and Potential Applications, *Emerging Photovoltaic Materials* (2018) 443-486.
- [8] K. Sharma, V. Sharma, S.S. Sharma, Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status, *Nanoscale Research Letters* 13(1) (2018) 381.
- [9] F. Bella, S. Galliano, M. Falco, G. Viscardi, C. Barolo, M. Grätzel, C. Gerbaldi, Unveiling iodine-based electrolytes chemistry in aqueous dye-sensitized solar cells, *Chemical Science* 7(8) (2016) 4880-4890.
- [10] J. Barichello, L. Vesce, P. Mariani, E. Leonardi, R. Braglia, A. Di Carlo, A. Canini, A. Reale, Stable Semi-Transparent Dye-Sensitized Solar Modules and Panels for Greenhouse Application, *Energies* 14(19) (2021) 6393.
- [11] N. Roslan, M.E. Ya'acob, D. Jamaludin, Y. Hashimoto, M.H. Othman, A.N. Iskandar, M.R. Ariffin, M.H. Ibrahim, J. Mailan, A.H. Jamaluddin, M.F. Mail, B.S.N. Aliah, L. Lu, Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC): Effects on Light Quality, Microclimate, and Growth of *Orthosiphon stamineus* in Tropical Climatic Condition, *Agronomy* 11(4) (2021) 631.
- [12] M.A.M. Al-Alwani, A.B. Mohamad, N.A. Ludin, A.A.H. Kadhum, K. Sopian, Dye-sensitised solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 65 (2016) 183-213.
- [13] N.A. Karim, U. Mehmood, H.F. Zahid, T. Asif, Nanostructured photoanode and counter electrode materials for efficient Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs), *Solar Energy* 185 (2019) 165-188.
- [14] E. Benazzi, J. Mallows, G.H. Summers, F.A. Black, E.A. Gibson, Developing photocathode materials for p-type dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry C* 7(34) (2019) 10409-10445.
- [15] M.N. Mustafa, Y. Sulaiman, Review on the effect of compact layers and light scattering layers on the enhancement of dye-sensitized solar cells, *Solar Energy* 215 (2021) 26-43.
- [16] A. Aslam, U. Mehmood, M.H. Arshad, A. Ishfaq, J. Zaheer, A. Ul Haq Khan, M. Sufyan, Dye-sensitized solar cells (DSSCs) as a potential photovoltaic technology for the self-powered internet of things (IoTs) applications, *Solar Energy* 207 (2020) 874-892.
- [17] M.A.M. Al-Alwani, A.B. Mohamad, N.A. Ludin, A.A.H. Kadhum, K. Sopian, Dye-sensitised solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 65 (2016) 183-213.
- [18] A. Muñoz-García, I. Benesperi, G. Boschloo, J. Concepcion, J. Delcamp, E. Gibson, G. Meyer, M. Pavone, H. Pettersson, A. Hagfeldt, M. Freitag, Dye-sensitized solar cells strike back, *Chemical Society Reviews* 50 (2021).
- [19] D. Ursu, **M. Vajda**, M. Miclau, Investigation of the p-type dye-sensitized solar cell based on full Cu₂O electrodes, *Journal of Alloys and Compounds* 802 (2019) 86-92.
- [20] **M. Vajda**, D. Ursu, C. Mosoarca, N. Duteanu, M. Miclau, Experimental investigation of hydrogen insertion in copper oxide on photovoltaic performance of p-type dye-sensitized solar cell, *International Journal of Energy Research* 45(4) (2021) 5309-5317.
- [21] **M. Vajda**, D. Ursu, N. Miclau, N. Duteanu, M. Miclau, Fabrication of copper oxide-based dye-sensitized solar cell with high short-circuit current density (J_{SC}) using flexible and binder-free porous photoelectrode, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 33(26) (2022) 20790-20801.
- [22] **M. Vajda**, D. Ursu, N. Duteanu, M. Miclau, Low lying valence band edge materials based on copper oxide for tandem dye-sensitized solar cells, *Materials Letters* 275 (2020) 128151.
- [23] **M. Vajda**, D. Albulescu, D. Ursu, E. Ilieş, M. Marinca, A. Gontean, N. Miclău, M. Miclău, N. Duţeanu, Effect of Water on the Photovoltaic Performance of TiO₂ Based Dye-Sensitized Solar Cells Using I⁻/I₃⁻ Redox Couple, 2021 IEEE 27th International Symposium for Design

and Technology in Electronic Packaging (SIITME), **2021**, pp. 181-184.

[24] D. Albulescu, D. Ursu, L.-M. Rusnac, S. Nitu, M. Miclau, **M. Vajda**, Investigation of UV Dye-Sensitized Solar Cells Based on Water Electrolyte: A New Insight for Wavelength-Selective Greenhouse, *Crystals* 12(1) (**2022**) 98.

[25] **M. Vajda**, D. Albulescu, D. Ursu, E. Ilieş, M. Marinca, A. Gontean, N. Miclau, N. Duţeanu, S. Bularka, M. Miclau, Preliminary study for outdoor testing: Effect of Moisture and Temperature on the Stability of UV Dye Sensitized Solar Cells, 2022 IEEE 28th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME), **2022**, pp. 58-60.