



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

VILLAMOSMÉRNÖKI ÉS INFORMATIKAI KAR

ELEKTRONIKUS ESZKÖZÖK TANSZÉKE

# TITÁN-DIOXID ALAPÚ, FESTÉKANYAGGAL ÉRZÉKENYÍTETT NAPELEMÉK FEJLESZTÉSE

TDK DOLGOZAT

GYARMATI ÁDÁM

KONZULENSEK:

PLESZ BALÁZS

FÖLDVÁRY-BÁNDY ENIKŐ

BUDAPEST

2015

# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés</b>	<b>1</b>
<b>2. Irodalmi áttekintés</b>	<b>2</b>
2.1. Szerves napelemek . . . . .	2
2.2. Napelemek paramétereit és helyettesítőképe . . . . .	4
2.3. A festékanyaggal érzékenyített napelem . . . . .	6
2.3.1. Működési elve . . . . .	6
2.3.2. A TiO <sub>2</sub> réteg . . . . .	9
2.3.3. A szerves festékanyag . . . . .	10
2.3.4. Az elektrolit . . . . .	11
2.4. TiO <sub>2</sub> rétegek előállítása . . . . .	12
2.4.1. TiO <sub>2</sub> felvitele paszta segítségével . . . . .	14
2.4.2. Termikus oxidáció . . . . .	15
2.4.3. Anodizálás . . . . .	16
<b>3. Kísérletek</b>	<b>22</b>
3.1. Grätzel-cella készítése . . . . .	23
3.1.1. A pórusos TiO <sub>2</sub> réteg kialakítása . . . . .	23
3.1.2. A platina ellenelektrod elkészítése . . . . .	24
3.1.3. Átitatás a festékanyaggal . . . . .	24
3.1.4. A cella összeépítése, lezárása . . . . .	25
3.2. TiO <sub>2</sub> rétegek növesztése . . . . .	26
3.2.1. Tömör TiO <sub>2</sub> réteg kialakítása . . . . .	26
3.2.2. Nanostruktúrált, pórusos TiO <sub>2</sub> réteg előállítása . . . . .	28
3.3. A vizsgált cellák . . . . .	29
<b>4. A kísérletek eredményei és kiértékelésük</b>	<b>30</b>
4.1. TiO <sub>2</sub> pasztával készített cellák . . . . .	30
4.2. Anodizált TiO <sub>2</sub> -dal készített cellák . . . . .	34
<b>5. Összefoglalás</b>	<b>37</b>
<b>Hivatkozások</b>	<b>38</b>

## Ábrák jegyzéke

1.	A szerves napelemekben lejátszódó folyamatok [1]. . . . .	2
2.	Napelemek áram-feszültség karakterisztikája [2]. . . . .	4
3.	Napelemek áramköri helyettesítőképe. . . . .	5
4.	A parazita ellenállások hatása a karakterisztikára [3]. . . . .	5
5.	A Grätzel-cella [3]. . . . .	6
6.	A Grätzel-cella működése [4]. . . . .	7
7.	A legelterjedtebb színezékmolekulák [12]. . . . .	10
8.	A hőkezelés paramétereinek hatása a $\text{TiO}_2$ rétegre. . . . .	14
9.	A termikus oxidáció paramétereinek hatása a $\text{TiO}_2$ rétegre. . . . .	15
10.	Az anodizálás sematikus ábrája. . . . .	16
11.	Pórusos $\text{TiO}_2$ réteg (felülnézet). . . . .	18
12.	A $\text{TiO}_2$ réteg növekedésének mechanizmusa [26]. . . . .	19
13.	$\text{TiO}_2$ nanocsövek (oldalnézet) [35]. . . . .	20
14.	A Grätzel-cella elkészítése. . . . .	24
15.	Egy elkészült Grätzel-cella. . . . .	25
16.	A katódporlasztás sematikus ábrája. . . . .	27
17.	A tömör réteg hatása a karakterisztikára. . . . .	30
18.	A pórusos réteg vastagságának hatása (100 nm tömör $\text{TiO}_2$ ). . . . .	31
19.	A pórusos réteg vastagságának hatása (125 nm tömör $\text{TiO}_2$ ). . . . .	31
20.	Görbeillesztés MATLAB-bal a P3-mas cellára. . . . .	33
21.	A hőkezelés hatása az anodizált $\text{TiO}_2$ rétegre. . . . .	34
22.	A fűtési sebesség hatása. . . . .	35
23.	Az anodizált tömör réteg hatása. . . . .	35

# 1. Bevezetés

Napjainkban az energiaforrásaink között egyre nagyobb szerepet kapnak az energiatermelésben a megújuló energiaforrások, különösen a napenergia. Minthogy a megújuló energiaforrások többsége tulajdonképpen a Napból érkező energiából származtatható, ésszerűnek tűnik ennek az energiának a közvetlen átalakítása vilamos energiává fotovoltaikus eszközökkel. A hagyományos, szilícium alapú technológiával készült napelemek magas előállítási költsége miatt azonban ez egyelőre nem tudott igazán elterjedni, holott számos előnnyel rendelkezik a napjainkban használt energiaforrásokkal szemben, főként a környezetre gyakorolt hatás szempontjából.

Az utóbbi időben ezért egyre több kutatás irányul olyan napelemek előállítására, melyek olcsó alapanyagokból készülnek viszonylag egyszerű technológiai eljárásokat felhasználva. Ilyen az 1991-ben kifejlesztett Grätzel-cella, melynek fő elemei egy pórusos  $\text{TiO}_2$  réteg, az annak felületére adszorbeált festékanyag és egy  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  redox rendszerként működő elektrolit. Habár az ilyen cellák hatásfoka még nem közelíti meg a mai kereskedelmi cellák hatásfokát, új utat nyitottak az olcsóbb napelemek előállításában.

Dolgozatomhoz az EET laboratóriumaiban Grätzel-cellákat állítottam elő és a  $\text{TiO}_2$  réteg különböző jellemzőinek hatását vizsgáltam a hatásfokra és az egyéb paraméterekre. Céлом a hatásfokot negatívan befolyásoló tényezők feltárása volt, illetve ezek javítása különböző rétegszerkezetekkel. Ehhez anodizálással állítottam elő nanostruktúrált  $\text{TiO}_2$  rétegeket, majd ezeket felhasználva készítettem cellákat.

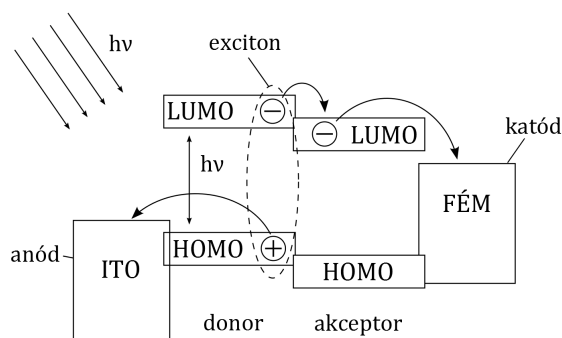
## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Szerves napelemek

A hagyományos, szilícium-alapú napelemek helyett egyre inkább valamilyen gazdaságosabban előállítható alternatíva keresésére irányulnak a napelemekkel kapcsolatos kutatások. Ezeknek egy csoportját képezik a szerves napelemek, melyek különböző szerves molekulákból, polimerekből és viszonylag olcsó szerves anyagokból épülnek fel.

A szerves alapanyagok felhasználásának nehézségét leginkább az alacsony dielektromos állandójuk és a foton elnyelésékor keletkező exciton (disszociálatlan elektron-lyukpár) pozitív és negatív töltéshordozóra való szétválasztásának nagy energiaigénye okozza. Emiatt a szerves napelem cellák két különböző anyagot használnak fel a töltések szétválasztására, egy elektron donort, amely egy p-típusú félvezető és egy akceptort, amely n-típusú.

Az exciton keletkezésekor a donor legnagyobb energiájú betöltött molekulapályáján (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) levő elektron a legalacsonyabb energiaszintű betöltetlen molekulapályára (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) gerjesztődik, onnan pedig az akceptor legalacsonyabb betöltetlen molekulapályájára kerül, majd a fémes kivezetésen keresztül jut ki a cellából és vissza az ellenelektrodra.



1. ábra. A szerves napelemekben lejátszódó folyamatok [1].

Az egykristályos Si napelemekre leginkább hasonlító szerves cella egy két rétegből álló cella, melyben az egyik réteget egy elektron donor, a másikat egy elektron akceptor típusú szerves molekula alkotja. Az excitonok rendkívül rövid diffúziós úthossza miatt azonban csak a felülethez nagyon közel gerjesztett elektron-lyuk párok tudnak hasznosulni. A felület nagyságának növelése és az eléréséhez szükséges diffúziós úthossz csökkentése megoldható az ún. „bulk heterojunction” cellákban. Ezekben a két szerves anyag - mely tipikusan egy félvezető polimer ( $e^-$ -donor) és valamilyen fullerénszármazék ( $e^-$ -akceptor) - nem két réteget alkot, hanem összekeverve, a nanométeres tartományban külön fázist alkotva nagy felületen egymásba ágyazódik [1].

Ezeknél egyelőre ígéretesebbnek tűnő típusa a szerves napelem celláknak a festékanyaggal érzékenyített napelem, amelyről a következő alfejezetekben bővebben szót ejtek. Ez a cella felépítésében és működésében sokban különbözik az előbb említettektől, és a cellában sokkal kisebb a szerves anyag hányada, ezért nem mindig sorolják a szerves napelemek közé. Az alapvető koncepció (a régebbi, költségszebb Si-alapú technológia helyett szerves és olcsó szerves anyagok felhasználása) egyezése miatt azonban gyakran mégis együtt említik a szerves napelemekkel.

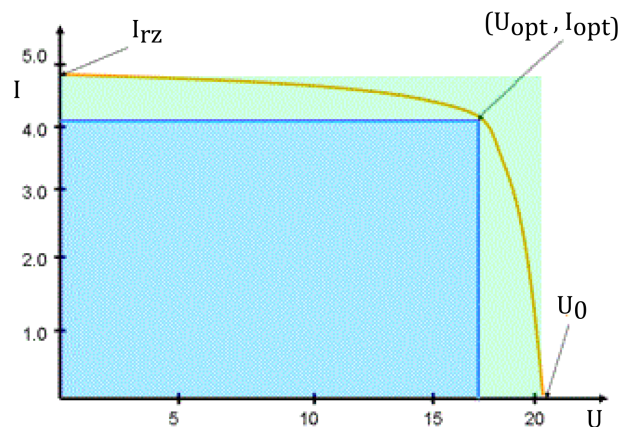
## 2.2. Napelemek paramétereit és helyettesítőképe

Ahhoz, hogy összehasonlítsuk a különböző cellákat, ismernünk kell azokat a mennyiségeket, amelyekkel működésük jellemezhető. Ezért ebben a fejezetben részletesebben bemutatom ezeket a paramétereit, illetve a napelemek általában használt helyettesítőképét is.

A napelemeket legáltalánosabban áram-feszültség karakterisztikájukkal szokás jellemezni, erre látható egy példa a 2. ábrán. A görbéből származtatható paraméterek:

- $U_0$ , az üresjárás feszültség (ahol  $I=0$ )
- $I_{rz}$ , a rövidzárási áram (ahol  $U=0$ )
- $I_{opt}$  és  $U_{opt}$ , a munkaponti áram és feszültség (ahhoz a ponthoz tartozó értékek, ahol maximális a leadott teljesítmény)
- $P_{max}$ , a maximális teljesítmény
- $FF$ , a kitöltési tényező (fill factor), amely az alábbi egyenlettel adható meg:

$$FF = \frac{U_{opt} \cdot I_{opt}}{U_0 \cdot I_{rz}}$$

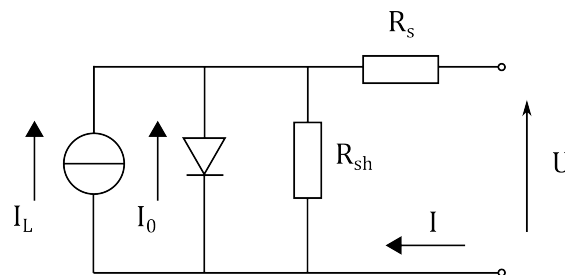


2. ábra. Napelemek áram-feszültség karakterisztikája [2].

Napelemek viselkedésének leírását és vizsgálatát segíti továbbá az áramköri helyettesítőképük elemzése, amelyet az áram és feszültség közötti összefüggésből alkothatunk meg:

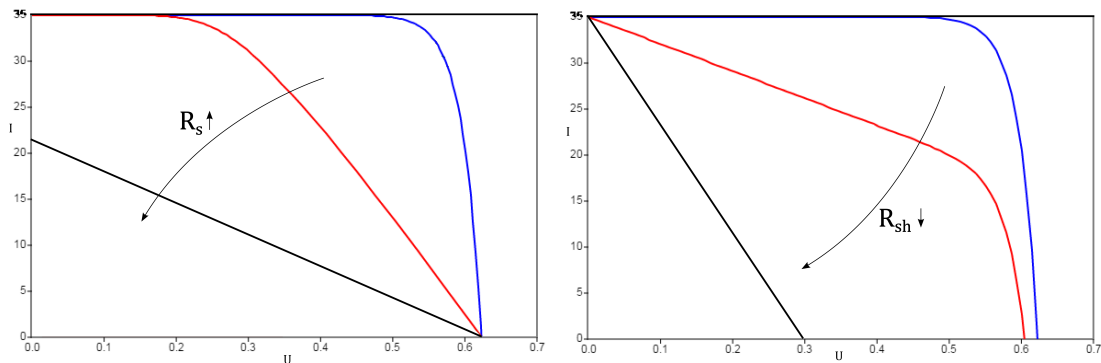
$$I = I_0 \cdot \left( \exp \frac{U}{U_T} - 1 \right) - I_L$$

Itt  $I_L$  a beeső fény által generált áram,  $I_0$  a záróirányú telítési áram és  $U_T$  a termikus feszültség. Ez alapján a helyettesítőkép a 3. ábrán látható.



3. ábra. Napelemek áramköri helyettesítőképe.

A két parazita ellenállás (soros, sönt) hatását szemlélteti a 4. ábra: mindkettő csökkenti a kitöltési tényezőt és így a cella hatásfokát is, de míg a soros ellenállás a rövidzárási áramot csökkenti, a sönt ellenállás az üresjárási feszültségre van hatással.



(a) A soros ellenállás hatása.

(b) A sönt ellenállás hatása.

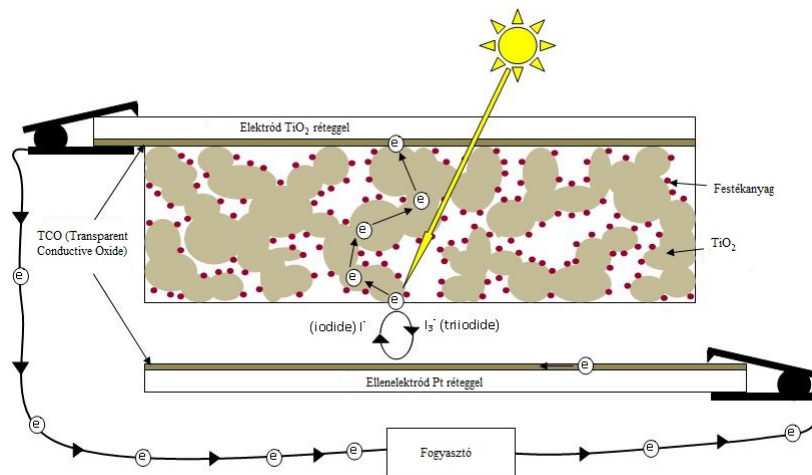
4. ábra. A parazita ellenállások hatása a karakterisztikára [3].



## 2.3. A festékanyaggal érzékenyített napelem

### 2.3.1. Működési elve

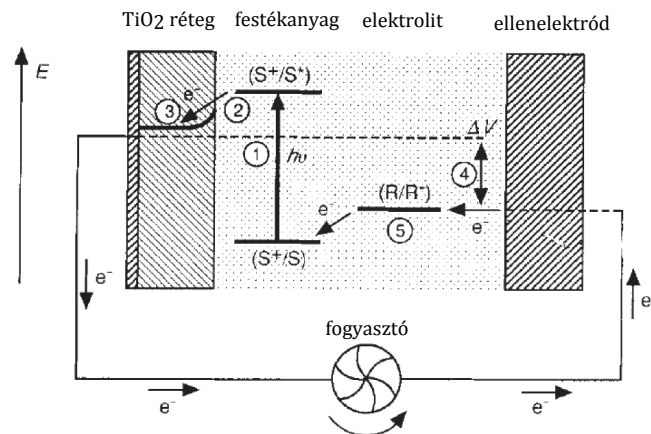
Az első festékanyaggal érzékenyített napelem (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC) Brian O'Regan és Michael Grätzel nevéhez fűződik, és felépítése a következő (5. ábra): egy vezetőképes üveghordozóra felvitt  $10\ \mu\text{m}$  vastag nanokristályos  $\text{TiO}_2$ -réteg egy Ru-alapú szerves festékanyagot adszorbeál. A festékanyag képes elnyelni fotonokat a beeső fényből, és ennek hatására elektront átadni a félvezető tulajdonságú  $\text{TiO}_2$  rétegnek, ahonnan az elektronok az üveghordozón, mint elektródon keresztül kivezethetők. A festékanyag leadott elektronját a  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  tartalmú elektrolit pótolja, amely pedig a fém ellenelektódtól vesz fel elektront. A  $\text{TiO}_2$ -nak átadott elektron a vezetőképes üveghordozón át kivezelve a cellából, a fogyasztón keresztül jut el az ellenelektódhoz, így zárul az áramkör [4].



5. ábra. A Grätzel-cella [3].

A cella hatásfoka elérte a 7,12 %-ot AM1.5-es megvilágítással, szórt fényben pedig a 12 %-ot (a cella által elnyelt fény spektruma a szórt fény spektrumát jobban lefedte, mint a direktét), amely figyelemreméltó eredmény volt, tekintettel a felhasznált alapanyagokra és arra, hogy a kutatások még csak a kezdeti fázisban voltak [4].

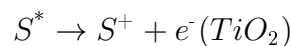
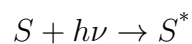
Fontos különbség a DSSC és a hagyományos Si-napelemek között, hogy itt a fotonok elnyelése és a generált töltések elvezetése külön-külön funkcióként jelenik meg, melyeket a cella különböző részei valósítanak meg (az elsőt a festékanyag, másodikat pedig a félvezető réteg). A Si-napelemekben mindkét folyamat az adalékolt félvezetőben történik.



6. ábra. A Grätzel-cella működése [4].

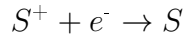
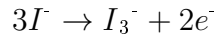
A DSSC-ben a következő folyamatok játszódnak le:

1. A festékanyag elnyel egy beérkező fotont, és a kiindulási (S) állapotból gerjesztett (S\*) állapotba kerül. A gerjesztett elektront a TiO<sub>2</sub> rétegbe juttatja, így összességében a folyamat során oxidálódik:

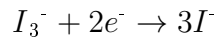


2. Az így leadott elektronok a TiO<sub>2</sub> vezetési sávjában a vezetőképés üveghordozó felé mozognak, azt elérve és a cellából kivezelve az ellenelektrodra jutnak vissza.
3. Az oxidált állapotú festékanyag a I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> redox rendszer által redukálva vissza-

kerül eredeti állapotába :



4. A  $I_3^-$  az ellenelektrodhoz diffundálva és ott redukálódva alakul vissza  $I^-$ -dá:



Láthatjuk, hogy a cella üresjárási feszültsége a  $TiO_2$  Fermi-szintjének és az elektrolit redox potenciáljának különbsége (a 6. ábrán a 4-el jelölt potenciálkülönbség), és így a maximálisan kinyerhető teljesítmény is ettől függ.

Az elektronok gerjesztéskor magasabb energiaszintre kerülnek. Ezt a potenciálkülönbséget teljes egészében nem lehet kinyerni a cellából, mert az elektron injektálása a félvezető rétegbe, valamint a festékanyag regenerálása potenciálkülönbség hatására megy végbe, tehát ezek veszteségként jelentkeznek, és ezeket levonva kapjuk a cella üresjárási feszültségét. (A 6. ábrán energia van ábrázolva, de az elektron töltésével, vagyis konstanssal leosztva ugyanúgy potenciálkülönbségekről is beszélhetünk.)

A hagyományos szilícium napelemekéhez képest ez az úgynevezett „loss-in-potential” veszteség több, mint kétszeres, körülbelül 0,75 eV [5]. Ez a veszteség egyrészt korlátozza az ilyen felépítésű cellák maximális hatásfokát, másrészt a működéshez szükséges potenciálkülönbségek meghatározzák, milyen festékanyagot és elektrolitot használhatunk.

A Grätzel-cella hatásfokának javítására ma már rengeteg megközelítésből irányulnak kutatások. A nanotechnológia fejlődésével egyre többen próbálkoznak különböző nagy porozitású, önszerveződő nanostruktúrák létrehozásával. A kezdeti „rendezetlen” pórusszerkezet helyett elterjedt a szabályos pórusszerkezetet eredményező nanocsövek szintézise, melyeknél a pórusok a cella felületéhez képest merőlegesen elhelyezkedve hatékonyabb töltéselvezetést biztosítanak. A folyékony elektrolit hátrányai miatt elterjedtek a szilárd lyukvezetőket felhasználó cellák, és a festékanyagok területén is megjelentek alternatívák. A legmagasabb hatásfo-

kú DSSC jelenleg 15% hatásfokú, habár ennek felépítése sokban eltér az eredeti cellától, ezért nem is feltétlenül sorolható már ugyanebbe a kategóriába [6].

### 2.3.2. A $\text{TiO}_2$ réteg

A  $\text{TiO}_2$  legismertebb, természetben előforduló módosulatai a rutil, az anatáz és a brookite. Ezek közül a rutil a termodinamikailag stabil módosulat, az utóbbi kettő metastabil, és magas hőmérsékleteken rutillá alakulnak [7]. A különböző módosulatok közül az anatáz felhasználásával készített cellák mutatnak jobb eredményeket. Az anatáz és a rutil módosulatú oxidréteget tartalmazó cellák között az üresjárási feszültségben nincs különbség, a rövidzárási áram viszont anatáz esetében 30%-al magasabb. Ennek szerkezetbeli oka van, a rutilnak ugyanis kisebb a relatív felülete és ezért színezékfelvétele is. Emellett a rutilban az elektronok átlagos élettartama is kisebb [8].

A  $\text{TiO}_2$  félvezető tulajdonságú, tiltott sáv szélessége 3,2 eV. Félvezető tulajdonságát a benne található oxigén vakanciáknak tulajdonítják, melyek donorként viselkednek [9]. A  $\text{TiO}_2$  alternatívájaként szóba jöhetne pl. a ZnO, melynek szintén 3,2 eV a tiltott sáv szélessége, azonban alacsony elektron mobilitása miatt egyelőre nem sikerült hasonló hatásfokú cellát készíteni belőle.

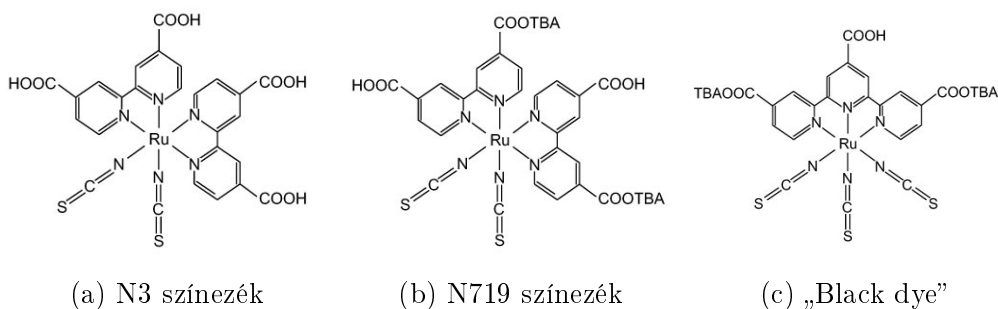
Az első festékanyaggal érzékenyített napelem mezopórusos (2-50 nm átmérőjű pórusok), nanokristályos anatáz  $\text{TiO}_2$  réteget tartalmazott. A mezopórusos szerkezet nagy felületet biztosít a festékanyag adszorbeálódásához, de ugyanígy az elektrolittal érintkezve az elektronok rekombinációs veszteségét is növelheti. Emellett a szabálytalan pórusszerkezet miatt az elektronok átlagos diffúziós úthossza jóval kisebb, mint egyébként lenne egy szabályos kristályban. Ezért egyre inkább vizsgálják a különböző rendezett pórusszerkezetek létrehozását és alkalmazhatóságukat. Ilyenek pl. az anodizálással létrehozható nanocsövek, vagy a felületaktív anyagok segítségével növeszthető nanohuzalok [10], melyek a felületre merőlegesen irányulva nagymértékben növelik a töltéshordozók élettartamát, és ezáltal csökkentik a rekombinációs veszteséget.

### 2.3.3. A szerves festékanyag

A Si napelemek és a festékanyaggal érzékenyített napelemek között nagy különbség van abban, hogy míg az előbbiekben az elektron-lyukpár keletkezése és a töltéshordozók transzportja is a Si egykristályban történik, az utóbbiakban ez a két funkció szeparálva van. A fény abszorpciójáért és az elektron-lyukpár létrehozásáért a szerves festékanyag a felelős, míg a töltések elektródhoz való szállítása a félvezető rétegen, illetve az elektroliton keresztül történik.

A festékanyag fő funkciója a fény elnyelése, ezért úgy kell megválasztani, hogy abszorpciós spektruma minél jobban lefedje a beeső fény spektrumát. Emellett ahhoz, hogy a  $\text{TiO}_2$  rétegen adszorbeálódni tudjon, megfelelő funkciós csoportokkal, pl. karboxil- vagy foszfát csoporttal kell rendelkeznie. LUMO-jának a félvezető vezetési sávjának alja felett kell lennie kicsivel, hogy megtörténjen a gerjesztett elektron injektálása, de ez ne legyen túlságosan veszteséges. HOMO-jának pedig megfelelően alacsonynak kell lennie ahhoz, hogy gyorsan regenerálni tudja az elektrolit [11].

A legelterjedtebb színezékek az N-3, az N-719 és az ún. „black dye”. Ezek ruténium-komplexek (7. ábra), melyekben piridinvázas szerves molekulák kapcsolódnak egy központi Ru-atomhoz. A  $\text{TiO}_2$  felületen lévő oxigénjeihez a karboxilcsoporton át tudnak kapcsolódni kovalens kötéssel.



7. ábra. A legelterjedtebb színezékmolekulák [12].

#### 2.3.4. Az elektrolit

A festékanyaggal érzékenyített napelem cellában az elektrolit egyrészt az oxidált állapotú festékanyag regenerálásáért felelős, másrészt a töltéshordozók szállításában is részt vesz a festékanyag és az ellenelektrod között. Mellékreakcióként azonban okozhatja a keletkezett elektronok rekombinálódását is azáltal, hogy a  $I_3^-$  ionokat visszaredukálják  $I^-$ -dá.

A cella fontos paramétere az elektrolit koncentrációja, amely nagy szerepet játszik a maximális hatásfok elérésében. A koncentrációnak megfelelően magasnak kell lennie ahhoz, hogy jó vezetőképességű legyen az elektrolit, és hogy végbemenjenek a redoxireakciók. Ezzel szemben túl magas koncentráció esetén a  $I_3^-$  okozta rekombinációk száma megnő, illetve maga az elektrolit is elkezdhet jelentős mértékben elnyelni fényt [13].

Az elektrolit a pórusos  $TiO_2$  rétegen keresztül az elektróddal érintkezve a cellában nagyon kicsi sönt ellenállást eredményezhet, amely nagymértékben ronthatja a hatásfokot. Ez a hatás csökkenthető azáltal, hogy megszüntetjük a pozitív elektród és az elektrolit közötti kapcsolatot, például egy tömör  $TiO_2$ -réteget kialakítva a pórusos réteg és az elektród között [14].

A  $I^-/I_3^-$  redox rendszer összességében jól működik a cellában, melynek oka, hogy gyorsan képes regenerálni a festékanyagot, a gerjesztett elektronok rekombinációs sebessége az elektrolittal viszont alacsony [13]. A folyadék halmazállapot azonban több technológiai problémát is okoz. A cellát megfelelően kell zárni, ami nem könnyű feladat, mert az elektrolit erősen korrozív tulajdonságú, még vékonyréteggént leválasztott platina-elektrodok esetén is megfigyelték a fémezés korrózióját [15]. Ezért még a cella lezárása is nehézségeket okozhat laboratóriumi körülmények között.

Az előbb említett problémák miatt számos alternatívát fejlesztettek ki a  $I^-/I_3^-$  elektrolit helyett. Ezeknek egy része hasonló tulajdonságú, halogenidekből vagy pszeudohalogenidekből áll, pl.  $Br^-/Br_3^-$ ,  $SCN^-/SCN_2^-$ ,  $SeCN^-/SeCN_3^-$ , illetve ígéretes a  $Co(II)/Co(III)$  komplex és a kobalt-polipiridin komplexek [11].

Igazán viszont egy szilárd elektrolit jelent megoldást a korrózióra és a cella stabilitására, ezért erre is számos kutatás irányul. A szilárd elektrolit megvalósítása

például p-típusú szerves félvezetővel vagy lyukvezető szerves molekulával, polimerrel lehetséges, ezzel egy p-n átmenethez hasonló szerkezetet kialakítva. Ilyen pl. a p-típusú félvezető CuI, a szerves anyagok közül pedig legnagyobb jelentőségű a spiro-OMeTAD [16, 17]. Ezek mechanikai és stabilitási szempontból sokkal kedvezőbbek, és hatásfok szempontjából is egyre jobbak, ám előállításuk igen költséges, ami némileg ellentmond annak a törekvésnek, hogy olcsó alapanyagból lehessen jó hatásfokú cellát készíteni.

## 2.4. TiO<sub>2</sub> rétegek előállítása

Mivel munkám során főleg különböző TiO<sub>2</sub> rétegek kialakításával foglalkoztam, az alábbiakban részletesebben bemutatom azokat a módszereket, amelyeket felhasználtam.

A TiO<sub>2</sub> igen széles körben alkalmazott és kutatott anyag, mely felhasználható napelemekhez, fotokatalízishez, öntisztító felületekhez, szenzorokhoz, valamint biokompatibilitása miatt orvosi alkalmazásokban is. Rendezettség alapján megkülönböztethetünk kristályos, illetve amorf TiO<sub>2</sub>-ot, szerkezet alapján pedig tömör és pórusos rétegekről beszélhetünk. A különböző eljárásokkal előállított oxidrétegek mind eltérő rendezettségűek, illetve morfológiájúak lehetnek, és ezek még egy adott eljáráson belül is változhatnak: pl. anodizálással készített TiO<sub>2</sub> réteg porozitása az elektrolit összetevőivel széles tartományban változtatható. Az oxidrétegek ezen tulajdonságok alapján eltérően viselkednek festékanyaggal érzékenyített napelemekben, ezért munkám során különböző típusú rétegeket vizsgáltam.

A pórusos TiO<sub>2</sub> szerepe a vizsgált napelemben az, hogy adszorbeálja a festékanyag molekuláit, ezért fontos, hogy minél nagyobb legyen a porozitása, hiszen annál nagyobb felületen képes a cella fényt elnyelni. A nagy fajlagos felület azért is fontos, mert ha a pórusos réteg vastagságának növelésével próbáljuk növelni az adszorbeált színezékmolekulák számát, a TiO<sub>2</sub> réteg soros ellenállása is megnő, ezért egy bizonyos vastagság felett csökken a cella hatásfoka. A pórusos réteg vastagságának a két ellenkező hatás miatt valahol optimuma van, amely függ a pórusok szerkezetétől, a cella felépítésétől és számos egyéb paramétertől, de nagyjából 5-10  $\mu\text{m}$  körül van [11].

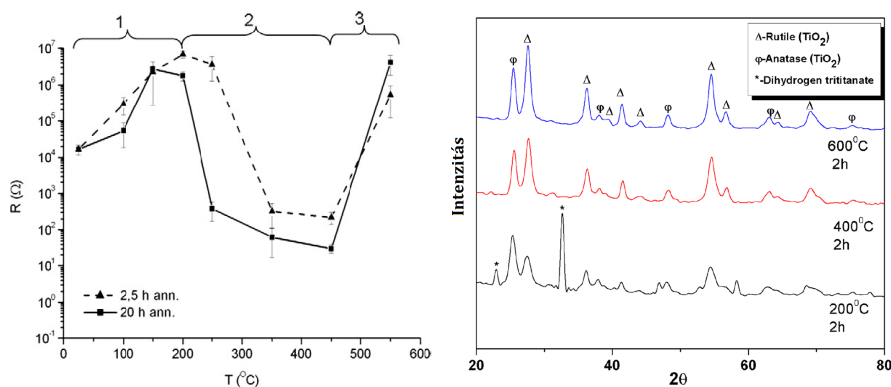
Annak ellenére, hogy egy tömör  $\text{TiO}_2$  réteg nem sok festékanyagot tud adszorbeálni, ennek is lehet haszna napelemek esetén. Mint azt a cella felépítésének bemutatásakor említettem, a pórusos rétegen át az elektrolit érintkezhet az elektróddal, amely erősen lecsökkentheti a cella sönt ellenállását, rontva a kitöltési tényezőt és így összességében a hatásfokot. Azonban egy vékony, tömör  $\text{TiO}_2$  réteget leválasztva az elektród és a pórusos réteg közé, megszüntethetjük a közvetlen kapcsolatot az elektrolit és az elektród között, így ez a hatás szinte teljesen kiküszöbölhető. A rétegvastagságot viszont ebben az esetben is óvatosan kell megválasztani, különben a megnövelt sönt ellenállás mellett a soros ellenállás is nő, ezért  $\approx 100$  nm feletti rétegeknél még az eredetihez képest is rosszabb hatásfokú cellát kapunk [11].

Rendezettség szempontjából egyértelműen a kristályos  $\text{TiO}_2$  eredményez jobb hatásfokú cellákat, hiszen vezetőképessége jóval nagyobb, mint az amorf módosulaté.

Mivel egyes eljárások (pl. anodizálás) amorf  $\text{TiO}_2$  réteget eredményeznek, szükség lehet egy utólagos hőkezelésre, amely során kialakul a kristályos fázis. A hőkezelés paraméterei - úgymint a hőmérséklet, időtartam, stb. - is erősen befolyásolják a létrejövő réteget. Körülbelül  $350\text{-}400^\circ\text{C}$ -tól az amorf  $\text{TiO}_2$  többnyire anatáz módosulatú kristályos fázissá alakul,  $450^\circ\text{C}$  felett pedig a rutil módosulat egyre nagyobb százalékban lesz jelen. Mivel az anatáz jobb vezetőképességű a rutilnál, ezért  $450^\circ\text{C}$  feletti hőkezelésnél már csökkenni kezd az elérhető cella hatásfok. Az időtartam hatása egyrészt abban jelentkezik, hogy milyen százalékban alakul át az amorf fázis kristályossá, ezért hosszabb (akár 12h feletti) hőkezeléssel egyre jobb vezetőképességű réteget kapunk. Az átalakulás hatására azonban a pórusszerkezet is kissé átalakul, a felület kisebb lesz, és így a cella kevesebb festékanyagot lesz képes megkötni, ami alacsonyabb rövidzárási áramban fog megmutatkozni. Mindezen hatások miatt a hőkezelést  $400\text{-}450^\circ\text{C}$  körül szokás végezni, 1-3 órán keresztül [18].

A 8. ábrán a hőmérséklet és idő hatása látható a kapott réteg ellenállására, valamint egy röntgendiffrakciós spektrum a különböző hőmérsékleteken kialakuló fázisokról.





(a) Az ellenállás változása [19].

(b) XRD spektrum [18].

8. ábra. A hőkezelés paramétereinek hatása a TiO<sub>2</sub> rétegre.

### 2.4.1. TiO<sub>2</sub> felvitele paszta segítségével

Pórusos TiO<sub>2</sub> réteg előállításának talán a legegyszerűbb módja az a módszer, amely során egy nanokristályos részecskéket tartalmazó pasztából kiindulva, annak kiégetésével vihetünk fel réteget a hordozóra. A pasztát úgy vihetjük fel, hogy a hordozóra valamilyen fólia segítségével egy keretet alakítunk ki, amelyen belülré szeretnénk a réteget kialakítani. Ezután egy merev hordozó, például egy tárgyalmeg segítségével vihetjük fel a pasztát a felületre, ezt követően pedig eltávolítjuk a fóliát és kiégetjük a pasztát. Így a felvitt réteg vastagsága megközelítőleg a fólia vastagságával egyezik meg. A módszer előnye a gyorsasága, hátránya azonban, hogy a paszta viszkozitásától függően a réteg egyenetlen vastagságú is lehet a felvitel után.

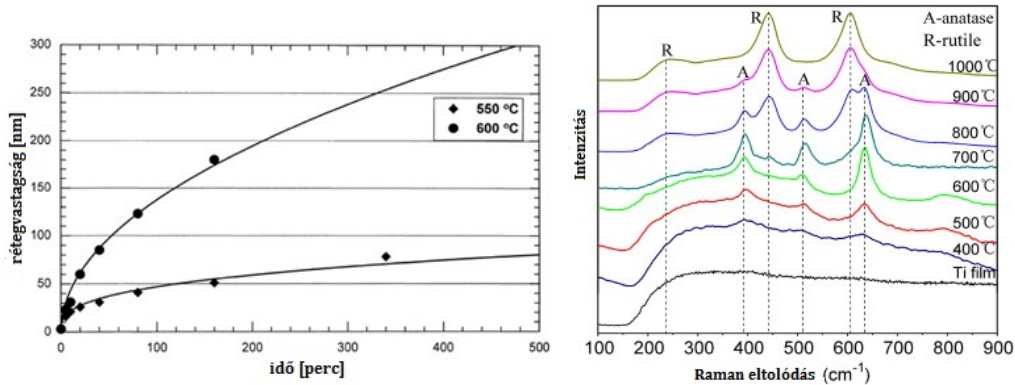
TiO<sub>2</sub> réteg készítéséhez használható paszták már kaphatók előre elkészítve, konkrétan napelemekben történő felhasználásra is. Ezek nanokristályos TiO<sub>2</sub>-ot tartalmaznak szerves oldószerben diszpergálva és stabilizálva, valamint viszkozitásuk az egyenetlen rétegvastagság felvitelére van optimalizálva. A paszta 450-500 °C körüli kiégetése során alakul ki az adott réteg, mely lehet tömör vagy pórusos is, valamint ekkor távoznak a különböző szerves anyagok is.

### 2.4.2. Termikus oxidáció

TiO<sub>2</sub> réteg előállítható egy kiindulási Ti réteg eloxidálásával is, akár légköri oxigénben is. Ez a körülményektől (hőmérséklet, idő, O<sub>2</sub>-koncentráció) függően eredményezhet amorf vagy kristályos réteget, morfológia szerint pedig tömör Ti-ból kiindulva tömör TiO<sub>2</sub> alakul ki a felületen. A hőmérséklet hatása a TiO<sub>2</sub> hőkezeléséhez hasonló: alacsonyabb hőmérsékleten amorf réteg keletkezik, majd 400° C körül megjelenik az anatáz módosulat, magas hőmérsékleteken pedig egyre nagyobb hányadban tartalmaz rutilt az oxidréteg. A kialakuló réteg vastagsága nyilvánvalóan arányos az oxidáció időtartamával, azonban ez a kiindulási rétegnek  $\approx 2,5$ -szerese, tehát napelemek tömör rétegeként alkalmazva igen vékony kiindulási réteg szükséges csupán, a növekvő soros ellenállás elkerülése érdekében [20].

A módszer előnye, hogy egyszerűen állítható elő tömör, kristályos TiO<sub>2</sub> réteg, hátránya, hogy kell egy kiindulási réteg, ami eggyel több technológiai lépést eredményezhet. Ha például üveghordozóra szeretnénk az oxidréteget kialakítani, először vékony Ti réteget kell leválasztanunk. Ez megtehető pl. katódporlasztással, vákuumgőzöléssel, atomi rétegleválasztással vagy esetleg elektrokémiai úton.

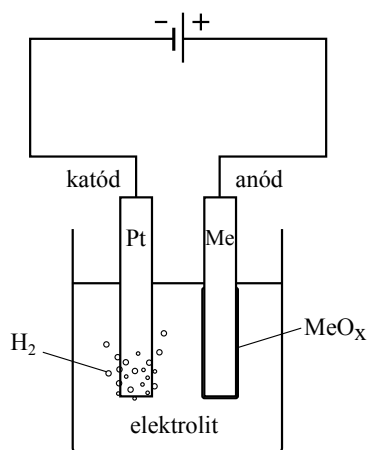
A 9. ábrán látható a réteg növekedésének sebessége, amely függ a hőmérséklettől, valamint egy Raman spektrum, amely a hőmérséklet hatását mutatja a kialakuló fázisokra.



9. ábra. A termikus oxidáció paramétereinek hatása a TiO<sub>2</sub> rétegre.

### 2.4.3. Anodizálás

Elektrolízisnél a két elektródra kapcsolt feszültség hatására az elektrolitban elektrokémiai folyamatok mehetnek végbe, nevezetesen az anódon oxidáció, a katódon redukció történik. Anodizálás alatt az anódnak kapcsolt fém természetes oxidrétegének megvastagítását értjük (vagy ha ez nincs, oxidréteg növesztését), ami az alábbi általános reakcióegyenlettel írható le:



10. ábra. Az anodizálás sematikus ábrája.

Az eljárást széles körben alkalmazzák alumíniumból készült tárgyak oxidrétegének megvastagítására, mely a korrózió elleni védelmet szolgálja. Az alumínium anodizálása ezért már régóta vizsgált folyamat, a különböző paraméterek hatásai a képződő oxidrétegre jól ismertek. Az utóbbi időben a titán anodizálására irányuló vizsgálatok során kiderült, hogy annak anodizációja nagyban hasonlít az alumíniuméra, ezért kezdetben ezek az ismeretek kiindulási pontként szolgáltak TiO<sub>2</sub> rétegek növesztéséhez [22].

Ti vizes elektrolitokban való anodizálásával tömör vagy pórusos TiO<sub>2</sub> réteg is növeszthető, melynek vastagsága általában az alkalmazott feszültséggel arányos,

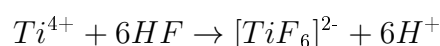
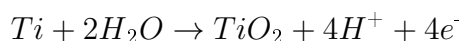
és az anodizálás körülményeitől függően lehet amorf vagy kristályos. A réteg növekedése jellemezhető az elérhető rétegvastagsággal, a réteg növekedési sebességével, a rétegvastagság feszültségfüggésével és az anodizálás hatásfokával, amely a folyamat során áthaladt összes töltés és az elméletileg szükséges összes töltés aránya (ez számítható az áramsűrűség, a felület nagysága és az anodizálási idő alapján).

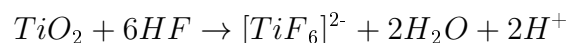
A növekedés paramétereit és a képződő  $\text{TiO}_2$  tulajdonságait erősen befolyásolják az anodizálás körülményei, mint például az elektrolit összetétele, a pH, az alkalmazott feszültség és a hőmérséklet. Az anodizálás tipikusan savas elektrolitokban végezhető, lúgos elektrolitok vizsgálata során a tapasztalatok szerint jelentősen rosszabbak a növekedés paramétereit [23]. A leggyakrabban alkalmazott savas elektrolitok a kénsav és a foszforsav.

Kénsavban és foszforsavban az anodizálás alacsony feszültségeknél tömör réteget eredményez, pórusos  $\text{TiO}_2$  csak egy bizonyos feszültség felett keletkezik, mely az oxid ún. dielektromos letörési feszültsége (dielectric breakdown voltage) Ekkor a nagy térerősség hatására a oxidréteg vezetőképessége lokálisan ugrásszerűen lecsökken, és kisülések tapasztalhatóak, ezeknek tulajdonítják a pórusok keletkezését. Kénsavas anodizálásnál ez a feszültségérték 80-100 V között jelentkezik, és a folyamat szikrázással, hanghatással és kiugró áramerősség-csúcsokkal jár [24].

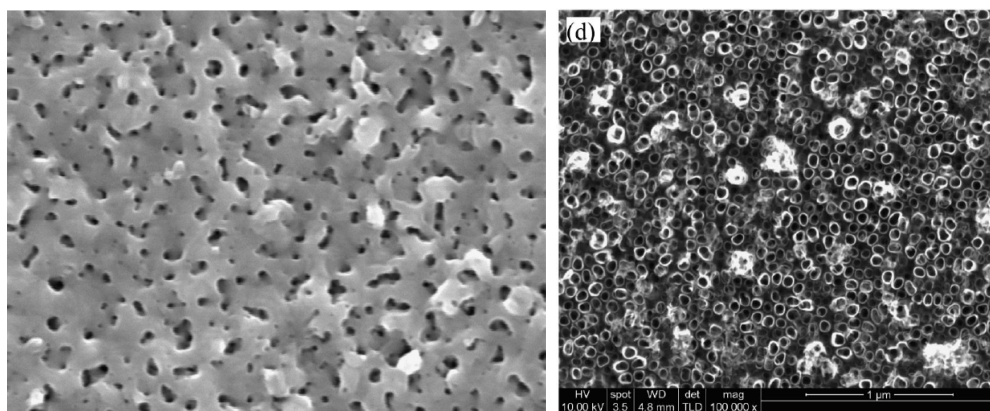
Az így kapható pórusos  $\text{TiO}_2$  rétegek vastagsága 10  $\mu\text{m}$ -es nagyságrendbe is eshet, mely jó eredménynek mondható, de a pórusok rendezetlensége (11. ábra) nem kedvező a napelem cellákban való felhasználáshoz: a töltéshordozóknak az elektródához való útja során a rekombinációs helyek száma magas, ezért a beeső fényt csak igen rossz hatásfokkal tudná hasznosítani a cella [25]. Ennek kiküszöbölési módja lehet valamilyen szabályos pórusszerkezetű réteg létrehozása.

Megfigyelhető, hogy HF-tartalmú elektrolitokban a szabálytalan pórusrendszerű  $\text{TiO}_2$  helyett szabályos, nanocsöves pórusrendszerű réteg keletkezik (11. ábra). A folyamat az alábbi reakciókkal magyarázható:





$\text{F}^-$  jelenléte nélkül csak az első reakció megy végbe, vagyis (kis feszültségek mellett) egyenletes, tömör oxidréteg keletkezik az anódon lejátszódó oxidáció hatására. A réteg növekedését az korlátozza, hogy a növekvő oxid gyengíti a rétegen belüli térerősséget, mely diffúzióra késztené a  $\text{Ti}^{4+}$ - és az  $\text{O}^{2-}$ -ionokat, így a folyamat egy bizonyos rétegvastagságnál megáll. Emellett ilyenkor a  $\text{Ti}^{4+}$ -ionok a feszültség hatására diffúzióval a határfelületre jutva ott egy laza, pórusos szerkezetű hidroxid csapadékot hoznak létre, mely tovább csökkenti a rétegen belüli diffúzió sebességét [26].



(a)  $\text{F}^-$  nélküli elektrolit [25].

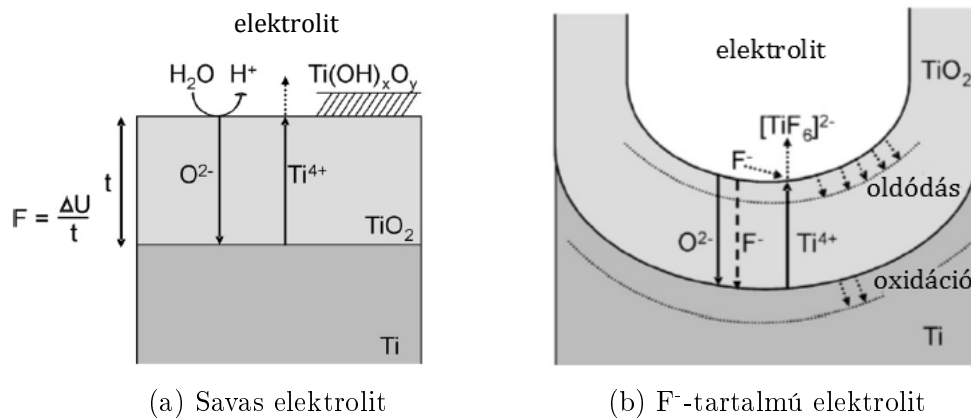
(b)  $\text{F}^-$ -tartalmú elektrolitban [27].

11. ábra. Pórusos  $\text{TiO}_2$  réteg (felülnézet).

A  $\text{F}^-$  ionok jelenléte két változást eredményez: egyrészt a felületre diffundáló  $\text{Ti}^{4+}$  ionokkal vízdoldható komplexet képeznek, ezzel megakadályozva a hidroxid csapadék-réteg keletkezését, másrészt a  $\text{TiO}_2$ -dal reagálva azt marni képes, ami pórusok keletkezését eredményezi. Összességében tehát a pórusos  $\text{TiO}_2$ -réteg keletkezése két folyamat eredőjének eredménye: az anodizálás okozta oxidnövekedés és a  $\text{F}^-$ -ionok okozta oldódás (12. ábra). A kialakuló pórusok eleinte szabálytalanok, de folyamatosan átalakulnak, a térerősség iránya ugyanis növekedésüket a felületre merőleges irányúra készteni, így az idő előrehaladtával szabályos, nanocsöves pórusszerkezet alakul ki [26].

Az első nanocsöves  $\text{TiO}_2$  rétegeket HF-ot tartalmazó krómsavas oldatokban

növesztették [28, 29]. Ekkor már felfigyeltek a  $F^-$  szerepére a pórusos oxid létrejöttében, de a vizsgálatok inkább a Ti-ötvözetek anodizációjának vizsgálatára irányultak, ezért kevés figyelem irányult a nanocsöves szerkezetre. Az első, már kifejezetten a nanocsöves struktúra létrehozását megcélzó kutatások során HF-tartalmú kénsavban vizsgálták a pórusszerkezetet, ebben az elektrolitban azonban nem sikerült 500-600 nm-nél vastagabb oxidréteget növesztetni [30]. Érdekesség, hogy már 1979-ben vizsgálták a  $F^-$ -ionok hatását a Ti passzíválódási folyamatára kénsavas közegben, azonban az elektronmikroszkópos felvételek alacsony felbontása miatt ekkor még nem figyeltek fel a feltehetően már akkor is jelen lévő nanocsöves pórusszerkezetre [31].

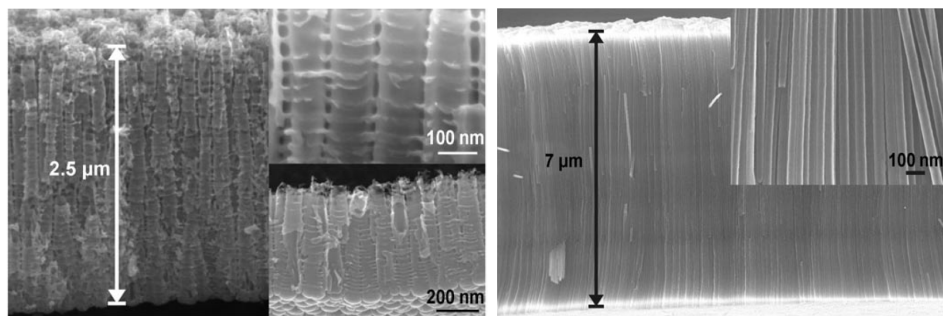


12. ábra. A  $TiO_2$  réteg növekedésének mechanizmusa [26].

A  $H_2SO_4$ -HF közegű anodizálás során a kis rétegvastagságot az okozza, hogy maga a savas elektrolit oldja a létrejövő  $TiO_2$ -ot. A rétegeképződés tehát két folyamatnak, az anódos oxidációnak és a képződő oxidréteg oldódásának az eredménye. Megfelelően hosszú nanocsövek (az ideális vastagság  $\approx 10 \mu m$ -es lenne) növesztéséhez tehát az oxidréteg oldódásának csökkentése szükséges. Ez kevésbé savas pH alkalmazásával érhető el, a nanocsövek következő generációját ezért pufferelt, semleges,  $F^-$ -tartalmú elektrolitokban növesztették. Az elvárásoknak megfelelően,  $H_2SO_4$  helyett  $(NH_4)_2SO_4$ -ot vagy  $Na_2SO_4$ -ot, HF helyett pedig  $NH_4F$ -ot vagy  $NaF$ -ot tartalmazó elektrolitokban jelentős mértékben megnő az oxidréteg vastagsága, 2-2,5  $\mu m$ -es réteg növeszthető [32, 33]. A  $TiO_2$  oldódásának csökkentése nem

csak semleges elektrolitokkal lehetséges, hanem egyéb oldódást befolyásoló paraméterek változtatásával is, mint pl. a hőmérséklet.  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF}$  elektrolitban  $2^\circ\text{C}$ -on anodizálva jelentősen megnő a keletkezett réteg és a kiindulási réteg vastagságának aránya a szobahőmérsékletű anodizáláshoz képest, azaz valóban csökken a növekvő  $\text{TiO}_2$  oldódása. Az ezzel foglalkozó kísérletek során az 500 nm-es kiindulási Ti-vékonyrétegből 400 nm-es, nanocsöves  $\text{TiO}_2$  réteget állítottak elő, ami technológiai szempontból is jelentős eredmény, hiszen a korábbiakkal szemben olyan csekélyre csökkent a veszteség, hogy vékonyrétegek esetén is alkalmazhatóvá vált az eljárás [34].

A 13. ábrán látható, hogy az eddig említett, vizes közegű elektrolitokban a nanocsövek falai nem egyenletesek, hanem hosszuk mentén a vastagság változik, szinte azonos távolsággal találhatók rajtuk megvastagodások. A jelenség összefüggésbe hozható az anodizálás során tapasztalható áramsűrűség-változásokkal is, a következő magyarázattal: kimutatható, hogy a csövek alján lokálisan lecsökken a pH a Ti anodizációs reakciója miatt (ez a korábban leírt egyenletek alapján belátható). A vizes elektrolitokban a diffúzió gyors, ezért a reakcióban keletkező  $\text{H}^+$ -ionok ugrásszerű pH-változást eredményeznek. Ennek következtében a  $\text{TiO}_2$  réteg oldódása is ugrásszerűen megváltozik, így a csövek falain felváltva találhatók vékonyabb és vastagabb részek. A falak vastagságának változása értelemszerűen az áramsűrűség megváltozásával is jár, ezért a felvett görbék is folyamatos fluktuációkat mutatnak [35].



(a) Savas közegű anodizálás.

(b) Glicerín közegű anodizálás.

13. ábra.  $\text{TiO}_2$  nanocsövek (oldalnézet) [35].

A pH lokális, ugrásszerű változására a vizes elektrolitok nagy diffúziós állan-

dója miatt van lehetőség, tehát ez a hatás a diffúzió sebességének csökkentésével megszüntethető. Ez elérhető nagyobb viszkozitású, poláris szerves oldószerek, pl. glicerin vagy etilén-glikol alkalmazásával (a Stokes-Einstein egyenlet alapján a D diffúziós állandó  $1/\eta$ -val arányos, ahol  $\eta$  a viszkozitás).

Glicerin alapú, F<sup>-</sup>-tartalmú elektrolitokban jelentős változások figyelhetők meg: a nanocsövek falai teljesen egyenletesek, és ennek megfelelően az áramsűrűség-diagram is „kisimul”. A vizes elektrolitokhoz képest jóval vastagabb oxidréteg alakul ki, a nanocsövek a 7-10  $\mu\text{m}$ -es hosszúságot is elérik, mivel az alacsony diffúziós állandó miatt az erősen savas régió a pórusok aljára koncentrálódik [35].

Habár a glicerin alapú anodizálással már napelemekhez is megfelelő vastagságú, rendezett pórusszerkezetű oxidréteg növeszthető, a folyamat sebessége igen lassú a glicerin nagyon nagy viszkozitása ( $\eta \approx 1000$  cP) miatt. Ennél alacsonyabb viszkozitású, de a víznél még mindig jóval viszkózusabb szerves oldószer az etilén-glikol ( $\eta \approx 16$  cP). Míg glicerinrel végezve az anodizálást a réteg növekedési sebessége  $\approx 10\text{-}15$  nm/perc, etilén-glikollal ez a 300 nm/percet is eléri, és így az anodizálás időtartama 10-12 órától 1 óra alá csökkenthető [36].

Szerves oldószereket alkalmazva természetesen vizet is adni kell az elektrolit-hoz, hiszen anélkül nem menne végbe az elektrokémiai reakció. Az oldat víztartalma szintén olyan paraméter, amely nagyban befolyásolhatja a kialakuló réteg jellemzőit. Míg túl kis víztartalom esetén nem jönnek létre nanocsövek, a túl sok víz hatására a vizes elektrolitokhoz hasonló szabálytalan szerkezetű nanocsövek jönnek létre [37].



### 3. Kísérletek

Munkám során két különböző technológiával készítettem festékanyaggal érzékenyített napelemeket, és ezeket hasonlítottam össze, illetve az egyes technológiai lépéseket és a cellák struktúráját igyekeztem optimalizálni.

A kísérletek első felében „hagyományos” Grätzel-cellákat készítettem, ahol a  $\text{TiO}_2$  réteget paszta segítségével alakítottam ki. Ehhez a *Solaronix* nevű cég speciálisan erre a célra gyártott alapanyagait használtam. A napelem hatásfokát ezután egy tömör  $\text{TiO}_2$  réteg alkalmazásával kísértem meg javítani, valamint optimalizálni a pórusos és a tömör réteg vastagságát is.

A kísérletek második felében anodizálással készítettem nanostruktúrált  $\text{TiO}_2$  rétegeket, amelyeket ezután hőkezelttem, majd ezek felhasználásával is készítettem cellákat. Az oxidréteget ebben az esetben nem vezetőképes üveghordozóra növesztettem, hanem Ti fóliából kiindulva, annak felületén alakítottam ki. A cellák hatásfokát itt is tömör  $\text{TiO}_2$  réteggel igyekeztem javítani, valamint vizsgáltam a hőkezelés hatását is a különböző paraméterekre. Külön problémát okozott az anodizált oxidréteg esetében, hogy igen rosszul tapadt a Ti fóliához, ezért erre a technológiai problémára is keresnem kellett megoldást.

Az elkészült cellákat áram - feszültség karakterisztikájuk felvételével minősítettem. Ehhez  $1000 \text{ W/m}^2$  fényintenzitású fényforrást használtam a napelem megvilágításához, a mérőrendszer pedig minden beállított feszültségértékhez meghatározta az áram nagyságát. A maximálisan leadható teljesítményből és a cellák felületéből kiszámítottam a hatásfokot, az egyéb fontosabb paramétereket (munkaponti áram- és feszültség, kitöltési tényező) pedig a mérőrendszerhez tartozó szoftver határozta meg. Habár a program kiszámítja a soros és sönt ellenállások értékét is, ezeket pontosabban is meghatároztam MATLAB segítségével, görbét illesztve a kapott karakterisztikákra.

### 3.1. Grätzel-cella készítése

Az alábbiakban bemutatom a Grätzel-cella elkészítésének folyamatát. A technológiai lépéseket a pasztával készült, két üveghordozós cellán mutatom be, az anodizált réteg esetén csupán annyi a különbség, hogy Ti fóliából indultam ki (ez lett egyben az oxidréteg alatti elektród is), így annak csak az ellenelektrodjához szükséges üveghordozó. A  $\text{TiO}_2$  réteg kialakítását leszámítva a többi lépés ugyanaz a két cella esetén.

#### 3.1.1. A pórusos $\text{TiO}_2$ réteg kialakítása

A Grätzel-cella pórusos  $\text{TiO}_2$  rétegét egy nanokristályos  $\text{TiO}_2$ -ot tartalmazó paszta segítségével alakítottam ki. A hordozó egy olyan üveghordozó volt, melynek egyik oldalára TCO (Transparent and Conductive Oxide) réteget vittek fel. A vezető réteg fluoriddal adalékolt ón-oxid (FTO, Fluorine-doped Tin Oxide) volt.

A rétegekészítéshez Ti-Nanoxide D/SP pasztát használtam (Az „SP” jelző a screen printing-re utal). A paszta 15-20 nm nagyságú, anatóz módosulatú  $\text{TiO}_2$  részecskéket tartalmaz 18 m/m%-ban, illetve 100 nm-nél nagyobb részecskéket is, melyek nagyságuk miatt szórják a beeső fényt a cellán belül, így növelik az elnyelt fény mennyiségét. A részecskék vizes-etanolos közegben vannak diszpergálva, illetve a stabilizálást segítő szerves anyagokat is tartalmaz a paszta.

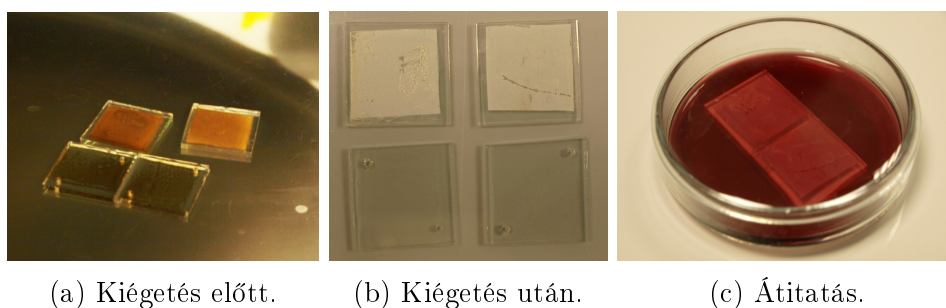
A pasztát „doctor blade” kenéses eljárással vittem fel a hordozóra úgy, hogy a széleken maradjon hely később a kontaktáláshoz. A pasztát egy kis mennyiség felvitele után egy tárgylemez segítségével kentem el egyenletesen a hordozón. A réteg vastagságát a felhasznált Kapton poliamid ragasztószalag vastagsága határozta meg, amely 10  $\mu\text{m}$  volt. A rétegvastagság hatásának vizsgálatához több rétegben használva a ragasztószalagot, vastagabb rétegeket is felvittem. Így összességében 10, 20 és 30  $\mu\text{m}$ -es pórusos rétegeket készítettem ilyen módszerrel.

A ragasztószalag eltávolítása után a pasztát 450°C-os kályhában 20 perces hőkezeléssel égettem ki. Ezalatt végbement a  $\text{TiO}_2$  részecskék szinterelődése, valamint a paszta szerves összetevőinek eltávozása, amely barnás gőzök felszabadulásával járt. A folyamat végére fehér  $\text{TiO}_2$  réteget kaptam a hordozón.

### 3.1.2. A platina ellenelektrod elkészítése

A cella platinából készült ellenelektrodját a  $\text{TiO}_2$  réteghez hasonlóképpen készítettem el. Ehhez *Platisol T/SP* pasztát használtam, amely platina prekuzort tartalmaz, és hőkezelés hatására alakul ki belőle a Pt réteg. (A platina elektród azért előnyös a Grätzel-cellában, mert katalizálja az elektrolit reakcióit.) Hordozóként ebben az esetben is FTO-s üveghordozót használtam.

A pasztát itt is „doctor blade” kenéssel vittem fel a rétegre ragasztószalag segítségével, majd  $450^\circ\text{C}$  fokon 10 percen át hőkezelttem. A gőzök felszabadulása itt is megfigyelhető volt. A folyamat végén egy áttetsző Pt réteg alakult ki a hordozó felületén.



14. ábra. A Grätzel-cella elkészítése.

A 14. ábrán láthatóak a felvitt rétegek a kiegetés közben és után. Látható, hogy a hőkezelés során ideiglenesen barnás színűvé váltak, melyet a szerves oldószerek és adalékanyagok okoztak.

### 3.1.3. Átitatás a festékanyaggal

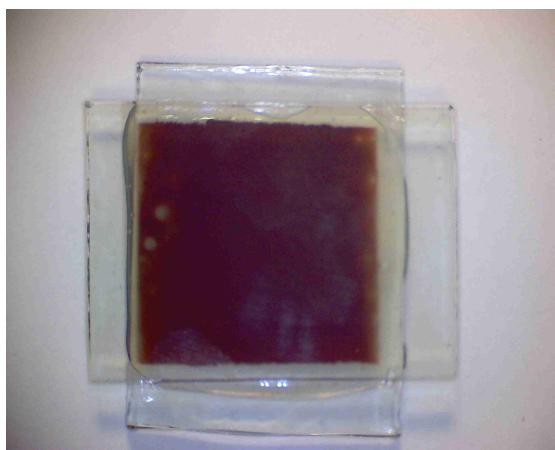
A  $\text{TiO}_2$  réteg elkészítése után a pórusokat átitattam a szerves festékanyag oldatában (14. ábra). Ehhez a *Ruthenizer 535-bis TBA* festékanyagot használtam, mely megegyezik a korábban említett N719-es színezékkal. A mintákat 12 órán át hagytam az oldatban, majd izopropil-alkohollal és desztillált vízzel mostam.

### 3.1.4. A cella összeépítése, lezárása

Mivel az elektrolit folyékony halmazállapotú, a cellát úgy kellett összeépíteni, hogy utána be lehessen juttatni az elektrolitot, valamint jól záródjon, hogy az elektrolit a cellában maradjon minél hosszabb ideig. Ennek megoldása nehéz feladat, mert a  $I^-/I_3^-$  elektrolit igen korrozív, ezért a cellát lezáró anyagokat könnyen megtámadja, és kifolyik a cellából. Ezenkívül az elektrolit oldószerei illékonyak, így nem megfelelő lezárás következtében igen hamar kiszárad a cella.

A cella lezárásához többféle ragasztóanyagot is kipróbáltam: kétkomponensű epoxigyanta ragasztót, UV-fényre keményedőt, szilikon alapút, valamint EVA (etilén-vinil-acetát) alapú hőre lágyuló ragasztót is. Ezenkívül a szakirodalom szerint legalkalmasabbnak bizonyuló, a DuPont által gyártott Surlyn-t is használtam cella lezárására. Ez egy ionomer, melyet vékony fólia formájában lehet a hordozóra felvinni, és így egyenletes rétegvastagságot lehet elérni. Használata azonban azért nehézkes, mert a hordozóra melegítéssel kell felvinni ( $110^\circ\text{C}$  körül ömlik meg a polimer), a magas hőmérséklet pedig a festékanyag számára káros. Ezenkívül a Ti fóliához való tapadása tapasztalataim alapján jóval rosszabb, mint az üveghordozóhoz, ezért a cellák lezárásához az EVA alapú hőre lágyuló ragasztót használtam.

Az elektrolit beinjektálásához a hordozók sarkain egy-egy kis lyukat fúrtam ki előzetesen. A *Iodolyte AN-50* elektrolit beadagolása után a lyukakat a ragasztóval tömítettem. Egy így elkészült cellát mutat a 15. ábra.



15. ábra. Egy elkészült Grätzel-cella.

## 3.2. TiO<sub>2</sub> rétegek növesztése

Kísérleteim főként a TiO<sub>2</sub> réteg vizsgálatára irányultak, ezért ebben a részben bemutatom, hogy hogyan készítettem a különböző rétegeket.

### 3.2.1. Tömör TiO<sub>2</sub> réteg kialakítása

A Grätzel-cella sönt ellenállásának növelése céljából a pórusos TiO<sub>2</sub> alá egy tömör réteget is növesztettem, közvetlenül az üveghordozóra. Ehhez először is egy Ti réteget kellett leválasztani annak felületére, amit katódporlasztással vittem véghez. (Ehhez is kapható paszta, de ez nem állt rendelkezésemre, Ti target azonban igen.)

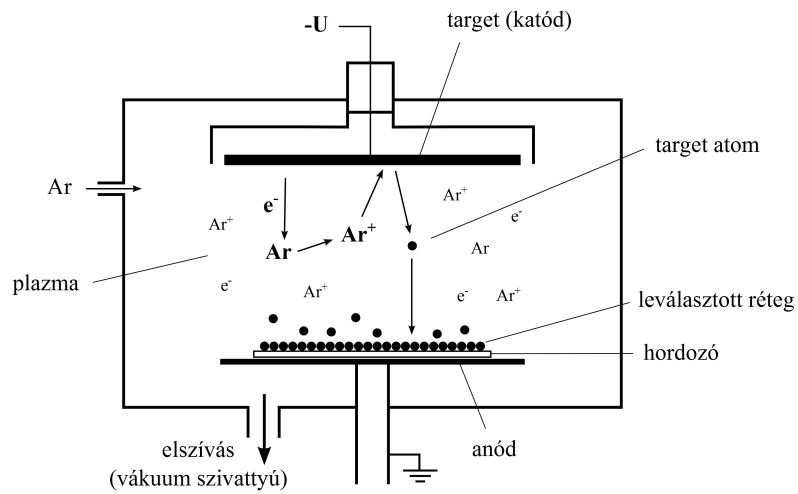
Katódporlasztás (16. ábra) során ritkított térben két elektróda között plazmát létrehozva választunk le az anódra valamilyen anyagot a katódnak kapcsolt targetból. A plazmát általában nemesgázzal, pl. argonnal hozzák létre. A vákuumban felgyorsult elektronok a nemesgáztomokkal ütközve azokról elektronokat szakítanak le. Az így keletkező pozitív ionok a katódba csapódnak és onnan atomokat löknek ki (feltéve, hogy a kötési energiánál nagyobb energiával rendelkeznek), melyek az anódon lévő hordozóra csapódnak.

A folyamat feltétele a plazma létrejötte, ezért fontos a nyomás megfelelő beállítása. Túl kis nyomás esetén a plazma nem tud kialakulni, illetve a részecskék ütközésének valószínűsége nagyon lecsökken, így kevés atom tud a targetból kilöködni. Túl nagy nyomás viszont sok gáz részecskét jelent a gáztérben, ezért a keletkező ionok és a targetból kilöködő atomok szabad úthossza erősen csökken. Így nem, vagy csak nagyon lassan képződhet réteg az anódon.

A képződő réteg egyenletességét a nyomáson kívül a target és a hordozó távolsága, a target teljesítménysűrűsége és a hordozó felületén lévő szennyeződések befolyásolják. A folyamat során fontos a katód megfelelő hűtésének biztosítása.

A Ti réteg leválasztásához 150 W teljesítmény mellett különböző időtartamokon keresztül végeztem a porlasztást, a fókuszáló tekercsben 5 A áramot biztosítva. Így egyenletes vastagságú, szürkésen fénylő vékonyréteg alakult ki a hordozó felületére. A porlasztást 10, 15 és 20 percig végeztem, amivel 25, 38 és 50 nm-es rétegeket kaptam.

Az így kapott réteg termikus oxidációjával kaptam végül a tömör TiO<sub>2</sub> réteget.



16. ábra. A katódporlasztás sematikus ábrája.

Ezt  $500^{\circ}C$ -os kályhában végeztem, 1 órás időtartammal, atmoszférikus oxigénben. Az oxidáció során a réteg a kiindulásinak 2,5-szeresére nő, így  $\approx 60$ , 100 és 125 nm-es tömör rétegeket kaptam végül. Vékonyáguk miatt az így kapott minták a vastagabb pórusos rétegekkel ellentétben nem fehérek, hanem áttetszőek voltak, és jelenlétükről a hordozón csak a vékonyréteg-interferencia árulkodott.

### 3.2.2. Nanostruktúrált, pórusos $\text{TiO}_2$ réteg előállítása

A nanostruktúrált  $\text{TiO}_2$  rétegek előállítását anodizálással végeztem, amihez Ti fóliát használtam hordozóként. A fólia használatát egyrészt az indokolta, hogy viszonylag vastag rétegre (5-10  $\mu\text{m}$ ) van szükség a cellába való felhasználáshoz, ezt pedig igen sok időbe telne a korábban említett leválasztási módszerekkel kialakítani az üveghordozóra. Másrészt az anodizálás elrendezése is előnyösebb fólia esetében: ekkor a növesztéshez használt Ti hátoldala lehet az elektromos kontaktus, így merőleges a kialakuló térerősség a hordozó felületére. Ha üveghordozóra vennénk fel vékonyréteget, csak a minta szélén tudnánk kontaktust létesíteni, és így a felülettel párhuzamos összetevője is lenne a térerősség-vektoroknak, ami nem kedvez a nanostruktúrált szerkezet kialakulásának.

Az anodizálást etilén-glikolos elektrolitban végeztem, 0,5 m/m%  $\text{NH}_4\text{F}$  tartalommal és 1,8 m/m% víztartalommal. 50 V feszültséggel, 100 mA áramkorlát mellett 1 órán át növesztettem az oxidréteget. Az oldat egy teflon kádban volt, és egy kivágáson keresztül érintkezett a fóliával  $\approx 20 \times 30$  mm-es felületen. Az anodizálás előtt a mintákat acetonban tisztítottam ultrahanggal 10 percig, majd izopropil-alkohollal és végül ultratiszta vízzel. A rétegnövesztés után izopropil-alkohollal és ultratiszta vízzel mostam a kész mintákat, majd szöszmentes törlőkendővel szárítottam őket.

Az így készült minták nagyon rosszul tapadtak, igen könnyen leváltak a Ti fóliáról. Ezen segített az egyébként is szükséges hőkezelés, de csak ott, ahol még a két felület összeért. A már fellazult részek a hőkezelés során még inkább lepattoztak. Ennek kiküszöbölésére növesztettem egyes mintákra egy tömör oxidréteget közvetlenül az anodizálás befejezte után.  $\text{F}^-$  tartalmú elektrolitokban ugyanis a nanocsövek aljánál egy  $\text{F}^-$ -ban gazdag régió alakul ki, amely vízben könnyen oldódik, egy tömör réteg növesztésével viszont ezt a réteget „eltemethetjük” [38]. Emellett a kialakuló tömör réteg azt a funkciót is szolgálja, hogy növelje a sönt ellenállást, így elméletileg mindkét szempontból előnyös hatása van. Ezt a rétegnövesztést szintén anodizálással végeztem, etilén-glikolos, 5 m/m% foszforsavat tartalmazó elektrolitban. Hasonlóképpen itt is 50 V feszültséget és 100 mA áramkorlátot állítottam be, azonban csak néhány percig (2 és 5 perces mintákat készítettem) növesztettem

a réteget. Kísérletképpen egy olyan cellát is készítettem, ahol ezt a tömör réteget csak a hőkezelés után növesztettem, 2 perces anodizálással.

Az anodizálás után szükséges volt a  $\text{TiO}_2$  réteg hőkezelése, hogy kialakuljon az amorf helyett a kristályos, anatáz módosulatú fázis. Ezt  $450^\circ\text{C}$ -os kályhában végeztem 3 órás időtartammal. A hőkezelés után mikroszkóp alatt megfigyelhető volt a réteg felrepedezése, ezért megvizsgáltam különböző hőprofilok hatását a jelenségre. 2, 10 és  $30^\circ\text{C}$ /perces fűtési sebességgel hőkezelt mintákat, és ezekből is készítettem cellákat. A hűlési sebességet nem tudtam szabályozni, az minden esetben a kályha saját hőkapacitásából adódott, és  $1-1,5^\circ\text{C}$ /perc körül volt.

### 3.3. A vizsgált cellák

Az 1. és 2. táblázatban végül összefoglaltam az összes elkészített cellát a  $\text{TiO}_2$  rétegek, a hőkezelés és a cella struktúrája alapján:

Cella	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Pórusos réteg vastagsága [ $\mu\text{m}$ ]	10	10	10	20	30	10	20	30
Tömör réteg vastagsága [nm]	-	60	100	100	100	125	125	125

1. táblázat.  $\text{TiO}_2$  pasztával készített cellák.

Cella	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Pórusos réteg vastagsága [ $\mu\text{m}$ ]	15	15	15	15	15	15
Tömör réteg vastagsága [nm]	-	80	80	200	-	-
Fűtési sebesség [ $^\circ\text{C}$ /perc]	2	2	2	2	10	30

2. táblázat. Anodizált  $\text{TiO}_2$ -dal készített cellák.

Az anodizált celláknál az A2 és A3 közötti különbség az, hogy az A2-nél közvetlenül az első anodizálás után növesztettem a tömör réteget, míg az A3-nél csak a hőkezelés után.

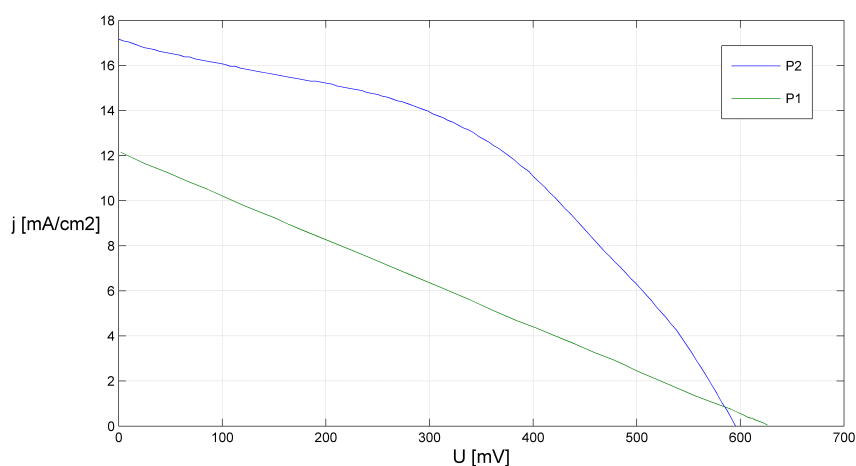


## 4. A kísérletek eredményei és kiértékelésük

### 4.1. $\text{TiO}_2$ pasztával készített cellák

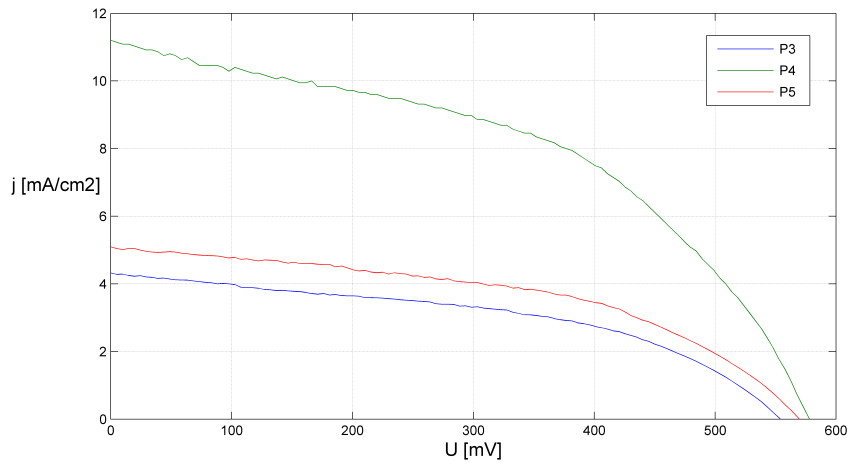
A  $\text{TiO}_2$  pasztával készített cellák karakterisztikái a 17. ábrán láthatók. Annak érdekében, hogy az eredmények összehasonlíthatók legyenek, az áramértékeket elosztottam a cellák felületének nagyságával, és az így kapott áramsűrűségeket ábrázoltam a feszültség függvényében. A cellák felületét fényképről, az ImageJ nevű programmal határoztam meg, mivel a ragasztás miatt nem mindig alakult ki szabályos, téglalap alakú terület.

A P1 cella esetén olyan kicsi a sötét ellenállás, hogy már teljesen lineáris a karakterisztika, mindössze 25%-os kitöltési tényezővel rendelkezik a cella. A P1 és P2 cellákat összevetve azonban látható, hogy a tömör  $\text{TiO}_2$  réteg alkalmazása nagyban növelte a cella rövidzárási áramát és kitöltési tényezőjét, összességében közel háromszorosára növelve a hatásfokot. Az üresjárási feszültség kissé csökkent, ám ez valószínűleg inkább a technológiából eredő szórásnak tudható be.

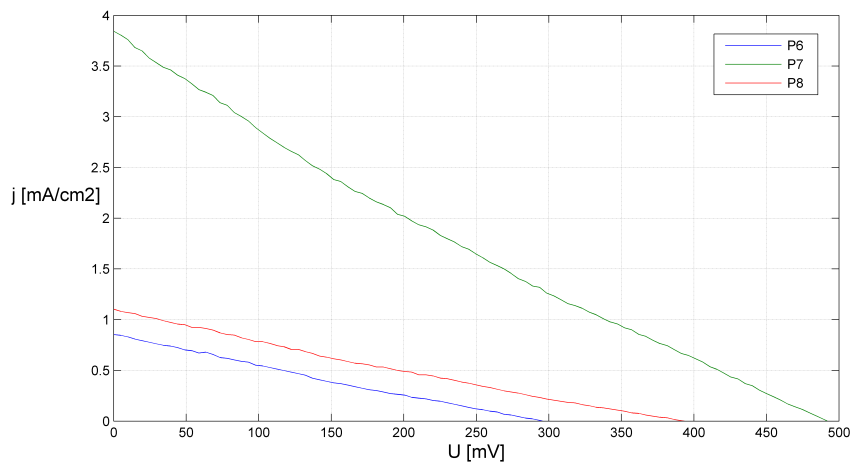


17. ábra. A tömör réteg hatása a karakterisztikára.

A 18. és a 19. ábrán a rétegvastagságok hatása figyelhető meg a karakterisztikákra. Az eredményekből az látszik, hogy a pórusos réteg vastagságának  $20 \mu\text{m}$  körül van optimuma, felette és alatta jóval kisebb a rövidzárási árama és így a



18. ábra. A pórusos réteg vastagságának hatása (100 nm tömör  $\text{TiO}_2$ ).



19. ábra. A pórusos réteg vastagságának hatása (125 nm tömör  $\text{TiO}_2$ ).

hatásfoka is a celláknak. A két ábra közötti különbség a tömör réteg vastagságában van, amely szintén erősen befolyásolni látszik a karakterisztikát. Ennek a rétegnek is egy optimális vastagsága van, így 100 nm felett már erősen csökkenti a cella kitöltési tényezőjét, és gyakorlatilag lineáris karakterisztikát kapunk. A 17. ábrával összevetve láthatjuk, hogy a három különböző rétegvastagság közül a 60 nm-es hozta a legjobb eredményeket. Mivel ennél vékonyabb tömör réteget

nem készítettem, könnyen elképzelhető, hogy ennél is kisebb lenne az optimális vastagság.

Annak érdekében, hogy pontosabban képet kapjak a parazita ellenállások értékéről, a karakterisztikákra MATLAB segítségével görbét illesztettem.

az alábbi egyenletet felhasználva:

$$I = -(I_L + I_0) \cdot \frac{R_{sh}}{R_{sh} + R} + W(R \cdot I_0 \cdot \frac{R_{sh} \cdot e^{((U - R \cdot (I_L + I_0)) \cdot \frac{R_{sh}}{(R_{sh} + R) \cdot n \cdot U_T})}}{(R_{sh} + R) \cdot n \cdot U_T} \cdot \frac{n \cdot U_T}{R} + \frac{U}{R_{sh} + R}$$

Itt  $U_T$  a termikus feszültség, melynek értéke szobahőmérsékleten 26 mV, a többi paraméter megegyezik az áramköri helyettesítőképnel bemutatottakkal. Az egyenlet szerves napelemek leírására használt, és az ún. Lambert-féle W-függvényt használja fel az áram számításához a feszültség függvényében [39].

Mivel az illesztés a lineáris karakterisztikákra nem ad pontos eredményt, a kapott értékeket óvatosan kell kezelni. Egy illesztett görbére egy példa látható a 20. ábrán, az így kapott ellenállások értékét pedig a 3. táblázatban foglaltam össze. (A karakterisztika azért van „megfordítva”, mert az egyenlet ellenkező mérőiránnyal adja meg az áram értékét.) Jól látható, hogy a pórusos réteg vastagságának növekedésével nő a sönt ellenállás, ugyanakkor a soros ellenállás is. A sönt esetében azonban nagy a szórás, az utolsó két érték például valószínűleg az illeszkedés hibája miatt lóg ennyire ki.

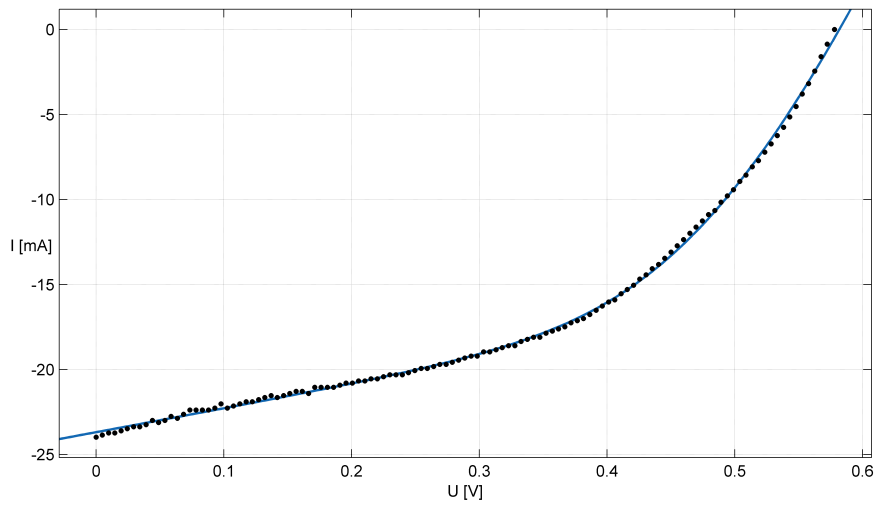
A pasztával készült cellák karakterisztikáiból származtatható paramétereiket végül a 4. táblázatban foglaltam össze.

Cella	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
$R_s$ [ $\Omega$ ]	2,1	2,6	4,8	4,4	7,6	33	53	136
$R_{sh}$ [ $\Omega$ ]	24	83	102	67	166	180	16	23

3. táblázat.  $TiO_2$  pasztával készített cellák parazita ellenállásai.

	$U_0$ [mV]	$I_{rz}$ [mA]	$U_{opt}$ [mV]	$I_{opt}$ [mA]	$P_{max}$ [mW]	FF [%]	$\eta$ [%]
P1	626	24,3	311	12,3	3,83	25,2	1,9
P2	595	50,6	367	36,3	13,3	44,2	4,51
P3	554	12,9	382	8,7	3,31	46,3	1,10
P4	578	24,0	382	17,0	6,49	46,8	3,03
P5	570	9,4	406	6,3	2,57	47,9	1,39
P6	296	1,4	122	0,78	0,10	23,4	0,06
P7	492	7,3	215	3,6	0,78	21,8	0,41
P8	394	2,5	171	1,3	0,22	22,3	0,10

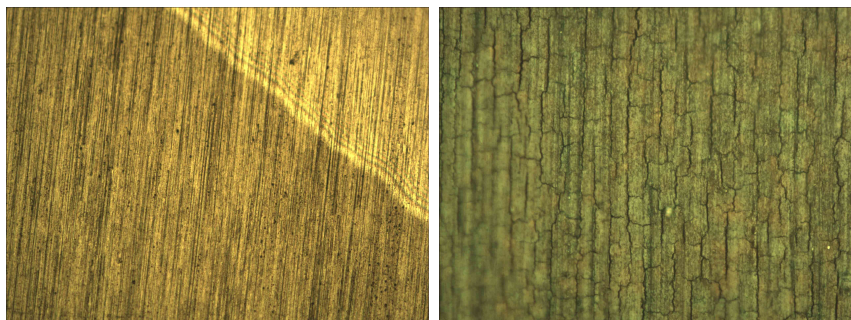
4. táblázat. Összefoglaló táblázat a  $TiO_2$  pasztával készült cellákról.



20. ábra. Görbeillesztés MATLAB-ban a P3-mas cellára.

## 4.2. Anodizált $\text{TiO}_2$ -dal készített cellák

Az anodizált mintákról készült optikai mikroszkópos képek láthatóak a 21. ábrán. Látható, hogy hőkezelés során felrepedezett a réteg, ami feltehetően a sönt ellenállás csökkentésével károsan hat a cellák hatásfokára.



(a) Hőkezelés előtt.

(b) Hőkezelés után.

21. ábra. A hőkezelés hatása az anodizált  $\text{TiO}_2$  rétegre.

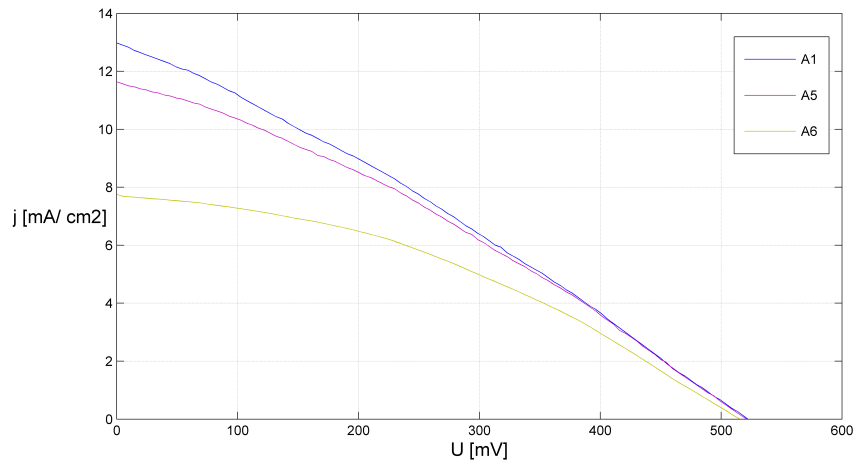
Az anodizálással készített cellák karakterisztikái a 22. és a 23. ábrán láthatók. Ebben az esetben is a felületek kiszámítása után az áramsűrűséget ábrázoltam a feszültség függvényében. Az eredmények között igen nagy a szórás, de külön-külön vizsgálva az egyes hatásokat, levonhatunk bizonyos következtetéseket.

Az A1-A5-A6 hármas ugyanolyan struktúrájú cellákból áll, melyek eltérő fűtési sebességgel lettek hőkezelve. A 22. ábrán egyértelműen látszik, hogy a fűtési sebesség növelése csökkenti a cellák rövidzárási áramát és így hatásfokot is. Ennek hátterében valószínűleg az áll, hogy a lassabb fűtés során kevésbé repedezik fel vagy válik le a minta a hordozóról, ami magasabb sönt ellenállást eredményez.

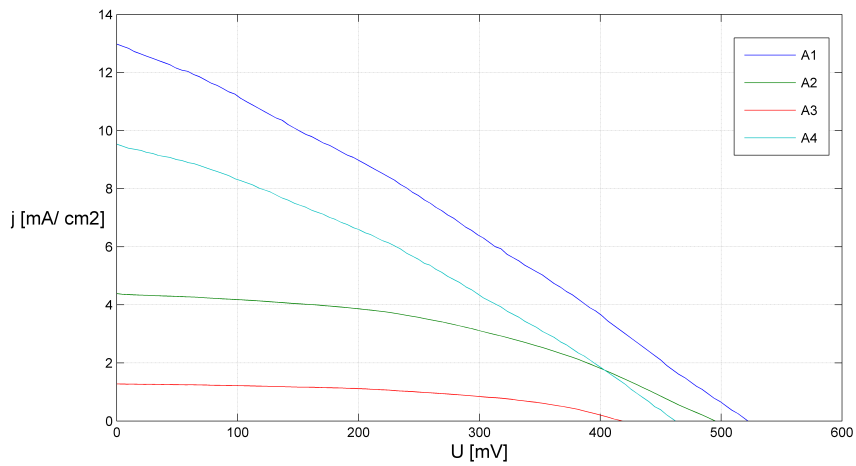
Az A1-A2-A4 hármasnál (23. ábra) az A2 és A4 esetén tömör réteggel rendelkezik a cella, és ez egyértelműen rontja a cella paramétereit, főként a rövidzárási áramot. Az A3-mas cella esetén nagyon alacsony rövidzárási áramot kaptam, és üresjárású feszültsége is alig haladta meg a 400 mV-ot. Ennek oka az lehet, hogy az anodizált tömör réteg ebben az esetben nem volt hőkezelve, tehát egy amorf réteget tartalmaz a cella kristályos helyett, ami nyilvánvalóan nagyon nagy soros ellenállást okoz.

A karakterisztikákra ebben az esetben is görbét illesztettem MATLAB segítségével.

gével, az így kapott ellenállás értékek az 5. táblázatban láthatók. Az eredmények sajnos itt igen nagy szórást mutatnak, ami valószínűleg az illesztés hibájából adódik. Az látszik azonban, hogy a tömör réteg alkalmazása nagyban növelte a sönt ellenállást. A soros ellenállás azonban nem változik ennek megfelelően, ezért az eredményekből nem tudunk messzemenő következtetéseket levonni.



22. ábra. A fűtési sebesség hatása.



23. ábra. Az anodizált tömör réteg hatása.

Cella	A1	A2	A3	A4	A5	A6
$R_s$ [ $\Omega$ ]	7,8	8,2	4,8	6,4	4,2	11
$R_{sh}$ [ $\Omega$ ]	22	196	407	360	22	169

5. táblázat. Anodizált  $TiO_2$ -dal készített cellák parazita ellenállásai.

Végül a készített cellák paramétereit, melyek a karakterisztikákból származtathatók, a 6. táblázatban foglaltam össze.

	$U_0$ [mV]	$I_{rz}$ [mA]	$U_{opt}$ [mV]	$I_{opt}$ [mA]	$P_{max}$ [mW]	FF [%]	$\eta$ [%]
A1	522	42,3	269	23,6	6,35	28,7	1,95
A2	495	15,9	294	11,5	3,37	42,9	0,93
A3	419	4,7	269	3,5	0,94	47,6	0,25
A4	462	33,3	235	20,7	4,85	31,6	1,39
A5	521	40,9	279	23,6	6,58	30,9	1,88
A6	515	18,3	279	12,7	3,53	37,4	1,50

6. táblázat. Összefoglaló táblázat az anodizált  $TiO_2$ -dal készített cellákról.

## 5. Összefoglalás

Munkám során megkíséreltem egy, a hagyományosan elterjedt Si-alapú napelemek-től eltérő felépítésű cella struktúrájának optimalizálását.

Két különböző típusú pórusos  $\text{TiO}_2$  réteg felhasználásával készítettem cellákat és ezek rétegszerkezetét igyekeztem optimalizálni. A  $\text{TiO}_2$  pasztával készített cellák esetén a tömör réteg alkalmazása szükségesnek bizonyult ahhoz, hogy jó karakterisztikát kapjak és magas legyen a cella hatásfoka. Az anodizált minták esetében azonban éppen az ellenkezőjét figyeltem meg: a tömör réteg minden esetben rontotta a cella paramétereit. Ezen mintáknál azonban a hőkezelés hatását tudtam jól megfigyelni, amely során a lassabb fűtési sebesség növelte a sönt ellenállást és így javította a hatásfokot.

Az összes cella közül a  $\text{TiO}_2$  pasztával sikerült a legmagasabb hatásfokút készíteni, ám átlagban az anodizált minták paramétereit is ugyanolyan értékek körül mozogtak. Az utóbbiak esetében pedig igen bonyolult technológiai lépéseket kell optimalizálni, ezért a magas hatásfok eléréséhez további munka szükséges.

További cél lehet a pasztás technológia esetén az üresjárás feszültség növelése és a parazita ellenállások okozta hatások kiküszöbölése. Az anodizált  $\text{TiO}_2$ -nál pedig fontos lenne a rétegszerkezet feltárása elektronmikroszkópos felvételekkel, továbbá itt is csökkenteni kellene a soros ellenállást és növelni a sönt ellenállást ahhoz, hogy nagyobb kitöltési tényezőjű cellákat kapjunk.

Az eredményeket mindenképpen hasznosnak tartom olyan szempontból, hogy segítségükkel egy olyan technológia tanszéki megvalósítását lehet a jövőben optimalizálni, amely egyre nagyobb jelentőséggel bír a napelemekkel kapcsolatos kutatások terén.



## Hivatkozások

- [1] René Janssen, *Introduction to polymer solar cells*.
- [2] [www.nationalvetcontent.edu.au](http://www.nationalvetcontent.edu.au)
- [3] [www.pveducation.org](http://www.pveducation.org)
- [4] B. O'Regan, M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloid TiO<sub>2</sub> films*. Nature 353, 737-740 (1991).
- [5] Henry J. Snaith, *Estimating the Maximum Attainable Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells*. Adv. Funct. Mater. 20, 13-19 (2010)
- [6] J. Burschka, N. Pellet, Soo-Jin Moon, R. Humphry-Baker, Peng Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells*. Nature 499, 316-320 (2013)
- [7] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*. Pergamon Press (1984)
- [8] N.-G. Park, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, *Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO<sub>2</sub> Solar Cells* J. Phys. Chem. B 104, 8989-8994 (2000)
- [9] N.S. Portillo-Vélez, O. Olvera-Neria, I. Hernández-Pérez, A. Rubio-Ponce, *Localized electronic states induced by oxygen vacancies on anatase TiO<sub>2</sub> (101) surface* Surface Science 616, 115-119 (2013)
- [10] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, F. Wang, *Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with a Titania Thin-Film Electrode Composed of a Network Structure of Single-Crystal-like TiO<sub>2</sub> Nanowires Made by the „Oriented Attachment” Mechanism* J. Am. Chem. Soc. 126, 14943-14949 (2004)
- [11] Jiawei Gong, Jing Liang, K. Sumathy, *Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16, 5848-5860 (2012)
- [12] M. Ryan, *Progress in Ruthenium Complexes for Dye Sensitized Solar Cells*. Platinum Metals Review 53, 216 (2009)

- [13] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells*. Accounts of Chemical Research 42, 1819-1826 (2009)
- [14] Hua Yua, Shanqing Zhanga, Huijun Zhaoa, Geoffrey Willb, Porun Liua, *An efficient and low-cost TiO<sub>2</sub> compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells*. Electrochimica Acta 54, 1319-1324 (2009)
- [15] E. Olsen, G. Hagen, S. E. Lindquist, *Dissolution of platinum in methoxy propionitrile containing LiI/I<sub>2</sub>*. Solar Energy Materials & Solar Cells 63, 267-273 (2000)
- [16] B. O'Regan, D. T. Schwartz, *Efficient photo-hole injection from adsorbed cyanine dyes into electrodeposited copper(I)thiocyanate thin films*. Chemistry of Materials 7, 1349-1354 (1995)
- [17] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies*. Nature 395, 583-585 (1998)
- [18] Pooja Agarwala, Preeti Makkar, Sarika Sharma, Rajnish Garg *The Effect of Heat Treatment of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Photovoltaic Performance of Fabricated DSSCs*
- [19] A. Tighineanu, T. Ruff, S. Albu, R. Hahn, P. Schmuki, *Conductivity of TiO<sub>2</sub> nanotubes: Influence of annealing time and temperature* Chemical Physics Letters, 494, 260-263 (2010)
- [20] Zhou et al., *Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> thin film by thermal oxidation of sputtered Ti film* Materials Science in Semiconductor Processing 16 (2013) 513-519
- [21] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, J. Breme, *Preparation of TiO<sub>2</sub> layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization* Journal of Biomedical Materials Research 59, 18-28 (2002)
- [22] J. Choi, R. B. Wehrspohn, J. Lee, U. Gösele, *Anodization of nanoimprinted titanium: a comparison with formation of porous alumina*. Electrochimica Acta 49 2645-2652 (2004)
- [23] Young-Taeg Sul, Carina B. Johansson, Yongsoo Jeong, Tomas Albrektsson, *The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes*. Medical Engineering & Physics 23, 329-346 (2001)

- [24] J.W. Schultze, M.M. Lohrengel, *Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research.* Electrochimica Acta 45, 2499-2513 (2000)
- [25] M.V. Diamanti, M.P. Pedferri, *Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation.* Corrosion Science 49, 939-948 (2007)
- [26] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications.* C. O. in Solid State and Materials Science 11, 3-18 (2007)
- [27] A. Z. Sadek, H. Zheng, K. Latham, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, *Anodization of Ti Thin Film Deposited on ITO.* Langmuir 25, 509-514 (2009)
- [28] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin, M. Aucouturier, *Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy.* Surface and Interface Analysis 27, 629-637 (1999)
- [29] V. Zwillling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, *Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach.* Electrochimica Acta 45, 921-929 (1999)
- [30] R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki, *Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF Electrolytes.* Electrochem. and Solid-St. Lett. 6, B12 (2003)
- [31] J. J. Kelly, *The influence of fluoride ions on the passive dissolution of titanium.* Electrochimica Acta 24, 1273-1282 (1979)
- [32] J. M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *High-Aspect-Ratio TiO<sub>2</sub> Nanotubes by Anodization of Titanium.* Angew. Chem. Int. Ed. 44, 2100-2102 (2005)
- [33] J. M. Macak, K. Sirotna<sup>1</sup>, P. Schmuki, *Self-organized porous titanium oxide prepared in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaF electrolytes.* Electrochimica Acta 50, 3679-3684 (2005)
- [34] J.M. Macak, H. Tsuchiya, S. Berger, S. Bauer, S. Fujimoto, P. Schmuki, *On wafer TiO<sub>2</sub> nanotube-layer formation by anodization of Ti-films on Si.* Chemical Physics Letters 428, 421-425 (2006)
- [35] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki, *Smooth Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotubes.* Angew. Chem. Int. Ed. 44, 7463-7465 (2005)

- [36] Sreekantan et al., *Fast-rate formation of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in an organic bath and their applications in photocatalysis* Nanotechnology 21 (2010) 365603 (8pp)
- [37] K.S. Raja, T. Gandhi, M. Misra, *Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered titania nanotubes* Electrochemistry Communications 9 (2007) 1069-1076
- [38] Dongliang Yu et al., *Facile Method to Enhance the Adhesion of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays to Ti Substrate* ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 8001-8005
- [39] Amit Jain, Avinashi Kapoor, *A new approach to study organic solar cell using Lambert W-function* Solar Energy Materials and Solar Cells 86, 197-205 (2005)