

MINISTERUL EDUCAȚIEI UNIVERSITATEA "VALAHIA" DIN TÂRGOVIȘTE IOSUD – ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE INGINEREȘTI DOMENIUL FUNDAMENTAL *ȘTIINȚE INGINEREȘTI* DOMENIUL *INGINERIA MATERIALELOR*

CERCETĂRI PRIVIND CONVERSIA FOTOVOLTAICĂ A ENERGIEI SOLARE CU AJUTORUL CELULELOR FOTOVOLTAICE SENSIBILIZATE CU STRUCTURI ORGANICE (DSSC)

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT,

Prof. univ. dr. Rodica-Mariana ION

DOCTORAND, Ing. Liviu OLTEANU

TÂRGOVIȘTE 2022

CUPRINSUL REZUMATULUI TEZEI DE DOCTORAT

MULŢUMIRI
SCOPUL, OBIECTIVELE ȘI STRUCTURA TEZEI DE DOCTORAT
STADIUL CUNOAȘTERII
INTRODUCERE
PARTEA EXPERIMENTALĂ
MATERIALE ȘI TEHNICI DE INVESTIGAȚIE UTILIZATE ÎN STUDIU 10
Materiale specifice analizate în vederea utilizării lor în construcția celulelor DSSC 10
Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier – FTIR 11
Spectrometria RAMAN 11
Microscopia electronică cu baleiaj și spectroscopia de raze X cu dispersie după energie
(SEM-EDS)
Difracția de raze X (XRD) 12
Microscopia de forță atomică (AFM) 12
Spectroscopia în ultraviolet și vizibil (UV-Vis)12

CONTRIBUȚII PROPRII

CARACTERIZAREA MICROSCOPICĂ ȘI SPECTRALĂ A MATERIALEL	OR
UTILIZATE ÎN PROCESUL DE OBȚINERE A CELULELOR DSSC	. 13
Caracterizarea microscopică a materialelor conductoare transparente utilizând tehnicile	e de
investigație SEM și AFM	. 13
Oxid de staniu dopat cu fluor (SnO2:F) (FTO)	13
Oxid de indiu dopat cu oxid de staniu (In2O3:SnO2) (ITO)	17
Membrane pe bază de polidimetilsiloxan (PDMS)	20
Caracterizarea spectrală și microscopică a sensibilizatorilor pentru DSSC	. 23
Caracterizarea metalo-porfirinelor utilizând tehnicile de investigație UV-Vis, FT-IR, Si	EM
şi EDS	. 23
Caracterizarea amestecurilor de coloranți organici utilizând tehnicile de investig	ație
UV-Vis, FTIR, RAMAN și SEM	29
Caracterizarea spectrală a materialelor de tip n	36
Caracterizarea spectrală a electroliților cu ajutorul tehnicii UV-Vis	. 44

În rezumatul tezei de doctorat: * figurile și tabelele selectate păstrează numerotarea din teza de doctorat ** bibliografia indicată este selectivă

Cuvinte cheie: DSSC, ITO, FTO, PDMS, ITO-PET, FT-IR, Raman, UV-Vis, SEM-EDS, XRD, AFM, porfirină, ftalocianină, oxizi metalici, electrolit, randament cuantic, eficiență

MULŢUMIRI

Teza de doctorat prezintă rezultatele activității de cercetare desfășurată în cadrul laboratoarelor "Caracterizare fizică și structurală a materiei", "Spectroscopie și spectrometrie", "Testare și caracterizare celule fotovoltaice" și "Materiale utilizate în conversia energiei" din cadrul Institutului de Cercetare Științifică și Tehnologică Multidisciplinară (ICSTM) al Universității Valahia din Târgoviște.

Doresc să mulţumesc, în mod deosebit, doamnei Prof. univ. dr. Rodica-Mariana ION, Director al Consiliului pentru Studii Universitare de Doctorat din cadrul Universității Valahia din Târgoviște și conducătorul meu de doctorat, pentru deosebitul sprijin științific și material în realizarea experimentelor și interpretarea rezultatelor obținute și pentru suportul acordat pe tot parcursul realizării și finalizării acestei lucrări.

Doresc să mulțumesc conducerii ICSTM pentru tot sprijinul și facilitarea accesului la infrastructura de cercetare și, de asemenea, adresez calde mulțumiri colegilor din ICSTM pentru contribuția avută la analizele efectuate și pentru încurajările și suportul moral acordat în toți acești ani de cercetare.

Cele mai sincere mulțumiri adresez, de asemenea, membrilor comisiilor de îndrumare și de susținere publică a tezei pentru amabilitatea de a accepta să facă parte din aceste comisii, pentru timpul acordat evaluării acestei teze și pentru sugestiile și recomandările care au condus la forma finală a prezentei teze de doctorat.

Cele mai profunde mulțumiri sunt adresate tuturor prietenilor mei apropiați, soției și fiului meu care au fost alături de mine, m-au înțeles și încurajat în momentele dificile, și în special, părinților mei, pentru educația, dragostea și sprijinul necondiționat pe care mi le-au oferit în toată perioada formării mele profesionale și nu numai.

Ing. Liviu OLTEANU Târgoviște, 2022

SCOPUL, OBIECTIVELE ȘI STRUCTURA TEZEI DE DOCTORAT

Întrucât îmbunătățirea eficienței de conversie a celulelor fotovoltaice sensibilizate cu structuri organice (DSSC) și asigurarea unei durate de viață cât mai îndelungate a acestora reprezintă preocupări actuale în domeniul științei materialelor, **scopul** acestei tezei de doctorat îl reprezintă aprofundarea domeniului celulelor DSSC și obținerea unor rezultatele ce pot constitui, în perspectivă, punctul de plecare al unor noi cercetări.

Pentru realizarea acestui studiu a fost necesară investigarea unui volum semnificativ de lucrări științifice în domeniul celulelor fotovoltaice sensibilizate cu coloranți organici. Astfel, cercetarea teoretică s-a axat pe identificarea tendințelor actuale în domeniu, a tehnicilor necesare obținerii și analizării materialelor folosite în studiu, precum și a tehnicilor experimentale utilizate în vederea examinării rezultatelor obținute.

Obținerea de celule DSSC inovative, testarea lor și aprofundarea acestui domeniu în vederea optimizării randamentului de conversie fotovoltaică a energiei solare în cadrul celulelor realizate constituie **principalul obiectiv** al acestui studiu.

Objective specifice:

- Obținerea membranelor din polidimetilsiloxan (PDMS) utilizate ca fotoanod pentru celulele DSSC flexibile;

- Caracterizarea microscopică a materialelor conductoare transparente;

- Caracterizarea spectrală a materialelor de tip n;

- Caracterizarea spectrală a sensibilizatorilor (coloranților);

- Caracterizarea spectrală a electrolitului utilizat în procesul de obținere a celulelor DSSC;

- Obținerea și caracterizarea din punct de vedere electric al celulelor fotovoltaice sensibilizate cu structuri organice.

Încă din anul 2002, anul angajării mele la Universitatea Valahia din Târgoviște, în cadrul Departamentului de Cercetare Energie-Mediu, cercetările personale s-au axat, în mare parte, pe celulele fotovoltaice tradiționale, pe bază de siliciu. La acea vreme, la universitate am descoperit Amfiteatrul Solar, un obiectiv de referință pentru integrarea în clădiri a energiilor solare în România. Cercetările în domeniul celulelor solare au continuat, și astfel, am ales pentru teza de doctorat o temă ce abordează problematica conversiei directe în electricitate a energiei solare prin intermediul celulelor DSSC.

5

Am realizat faptul că aceste celule DSSC sunt considerate una dintre cele mai promițătoare tehnologii fotovoltaice, ca alternativă la celulele solare tradiționale, datorită metodelor de producție ce implică costuri reduse, a proprietăților lor optice și mecanice deosebite, a utilizării unui spectru mai larg de lumină, a conversiei mai eficiente a luminii difuze, precum și a opțiunilor de design flexibil.

Energia solară reprezintă o sursă de energie inepuizabilă și, în același timp, este nepoluantă și extrem de rentabilă. De asemenea, ea oferă securitate energetică, deoarece "combustibilul" panourilor solare nu poate fi monopolizat sau taxat. El este gratuit și oricine poate beneficia de el. Practic, odată cu instalarea panourilor solare pe acoperiș, oricine poate deține o sursă independentă de energie electrică, sursă care va aduce, cu siguranță, o reducere considerabilă a costurilor pentru factura de energie electrică. Procesul de mentenanță este unul simplu: panourile se pot curăța manual sau automat, în funcție de accesul la ele.

Tema aleasă este de actualitate și de o importanță deosebită, doar o simplă căutare în Web of Science după cuvântul cheie *dye sensitized solar cell* returnează peste 20.000 publicații. De asemenea, piața DSSC este în continuă creștere și prezintă o gamă largă de aplicații. În plus, celulele DSSC au un impact minim de mediu dintre toate tipurile de celule fotovoltaice. Astfel, se poate afirma că tema aleasă se încadrează în preocupările internaționale.

Teza de doctorat este structurată în 9 capitole. În primele patru capitole sunt prezentate noțiuni referitoare la stadiul cunoașterii în domeniul complex și multidisciplinar al celulelor fotovoltaice, al materialelor și nanomaterialelor utilizate pentru producerea acestora și al tehnicilor de depunere în vid de filme subțiri, iar cercetările experimentale și contribuțiile personale fac obiectul ultimelor cinci capitole.

Capitolul I prezintă noțiuni generale privind problematica abordată.

Capitolul II abordează aspecte teoretice referitoare la efectul fotovoltaic, procese fotofizice și fotochimice implicate în conversia energiei solare, clasificarea celulelor solare, structura, principiul de funcționare, precum și avantajele și dezavantajele utilizării celulelor fotovoltaice sensibilizate cu structuri organice.

Capitolul III cuprinde o serie de informații legate de materialele și nanomaterialele ce pot fi utilizate în procesul de obținerea celulelor fotovoltaice sensibilizate cu structuri organice.

Tehnicile de depunere în vid a filmelor subțiri prin pulverizare catodică în regim magnetron și prin centrifugare sunt detaliate în **capitolul IV**.

Partea experimentală a tezei de doctorat debutează cu **capitolul V**, capitol în care sunt prezentate materialele specifice utilizate pentru construcția celulelor DSSC, principalele tehnici utilizate în cadrul acestui studiu, precum și echipamentele cu ajutorul cărora aceste tehnici au fost puse în practică.

6

Capitolul VI include caracterizarea spectrală și microscopică a materialelor utilizate în procesul de fabricare a celulelor DSSC.

Capitolul VII prezintă modul de obținere al celulelor fotovoltaice sensibilizate cu structuri organice, precum și caracterizarea lor din punct de vedere electric, **capitolul VIII** al tezei evidențiază rezultatele originale, iar în **capitolul IX** sunt prezentate concluziile finale și perspectivele de cercetare.

Referințele bibliografice, lista lucrărilor științifice publicate, lista abrevierilor și acronimelor, lista tabelelor și a figurilor precum și anexele sunt prezentate în finalul acestui studiu.

INTRODUCERE

Deoarece energia reprezintă forța motrice a dezvoltării economice, progresului, modernizării și automatizării proceselor, există un interes crescând asupra asigurării necesităților energetice prezente și viitoare. În prezent, sursele de energie globală sunt constituite, în principal, din combustibilii fosili. Este recunoscut azi faptul că producerea de energie direct din combustibilii fosili nu este cea mai adecvată și mai durabilă cale, deoarece are ca rezultat epuizarea resurselor naturale, fiind și o sursă majoră a emisiilor de CO₂ și contribuind în mare măsură la procesul de încălzire globală. Energia regenerabilă reprezintă cel mai adecvat mod de a satisface cererea crescândă de energie și a devenit deja o alternativă semnificativă în producția durabilă de energie. Prin resurse de energie regenerabilă se înțeleg energia eoliană, energia solară, hidroenergia, energia geotermală, energia biomasei, energia curenților și valurilor oceanice, energia mareelor. Cu excepția energiei solare care poate fi convertită direct în energie electrică, tehnologiile specifice de producție a energiei electrice din aceste resurse regenerabile implică recuperarea intermediară a energiei mecanice sau termice și apoi transformarea acesteia în energie electrică. Utilizarea energiei regenerabile prezintă avantaje legate de reducerea emisiiilor de contaminanți toxici ai aerului, precum și de emisia de gaze cu efect de seră asigurând astfel durabilitatea mediului. Prin urmare, resursele alternative de energie devin tot mai necesare, pe măsură ce societatea nu se mai poate baza doar pe utilizarea combustibililor fosili.

Energia solară prezintă numeroase avantaje comparativ cu alte surse de energie, cum ar fi lipsa deja menționată a emisiilor de CO₂ și a altor gaze cu efect de seră, lipsa reziduurilor toxice solide sau lichide, fiind o resursă practic inepuizabilă.

Celulele fotovoltaice permit transformarea directă a energiei solare în electricitate. Ele sunt clasificate, în două tipuri principale, și anume: (i) celule solare organice și (ii) celule solare anorganice. Celulele solare convenționale, celule ce au la bază siliciul, sunt cele mai căutate pe piața celulelor fotovoltaice datorită durabilității și eficienței lor ridicate, de aproximativ 15-20%.

Totuși, celulele fotovoltaice cu siliciu prezintă și unele dezavantaje, cum ar fi: procesul de obținere al acestor celule implică un consum mare de energie, temperaturile ambientale mai ridicate provoacă reducerea eficienței lor, iar siliciul extrem de pur este din ce în ce mai dificil de procurat pe piață.

Din aceste motive, dezvoltarea unor noi materiale pentru aplicații fotovoltaice, între care cele de natură organică par să ofere multiple posibilități și reprezintă o direcție importantă a eforturilor de cercetare actuale.

Există trei tipuri de celule solare bazate pe aceste materiale organice (OSC), și anume celule solare sensibilizate cu structuri organice (DSSC), celule solare cu heterojuncțiune polimerică (PSC) și celule solare cu perovskit (PVSC).

Dintre cele trei tipuri de celule, celulele solare cu perovskiți oferă cea mai mare eficiență de conversie a puterii (PCE). Cel mai recent PCE înregistrat al celulelor solare cu perovskiți este de 23,3% într-o structură cu o singură joncțiune.

Problemele cu celulele PVSC se datorează faptului că acestea sunt destul de instabile față de umiditate și oxigen, precum și complexitatea procesului de fabricare creează complicații semnificative în comercializarea lor. Celulele PSC implică un proces complex de fabricație și sunt, de asemenea, mai puțin eficiente (10%), în timp ce celulele DSSC sunt mult mai ușor de fabricat, iar PCE asociate acestora s-a îmbunătățit continuu, crescând de la 7% la ~14%.

De asemenea, celulele DSSC pot funcționa eficient în condiții de lumină solară difuză sau slabă, în timp ce celulele solare pe bază de siliciu nu sunt la fel de eficiente și funcționează destul de ineficient în asemenea condiții de iluminare.

Astfel, în încercarea de a obține un cost de producție favorabil și în același timp o eficiență de conversie a puterii apreciabilă, celule solare bazate pe materiale organice prezintă avantaje considerabile. Capacitatea de a regla proprietățile chimice, greutatea redusă, precum și simplitatea procesului de obținere sunt câteva dintre avantajele prezentate de acest tip de celule. Deși celulele solare convenționale au o eficiență mai mare a conversiei energiei, au fost realizate mai multe progrese în vederea realizării celulor solare organice.

Celulele solare organice au potențialul de a oferi următoarea generație de celule solare cu costuri reduse, după celulele solare din siliciu. Domeniul celulelor solare organice este strâns legat de multe alte domenii de cercetare, cum ar fi fizica dispozitivelor, electronica și chimia sintetică, domenii în care există un număr mare de cercetători.

În concluzie, din perspectiva actuală, va exista întotdeauna o provocare de a cerceta în domeniul interdisciplinar al celulelor solare organice pentru a contribui la dezvoltarea următoarei generații de celule pentru energia regenerabilă.

MATERIALE ȘI TEHNICI DE INVESTIGAȚIE UTILIZATE ÎN STUDIU

Tehnicile de analiză și caracterizare slujesc atât la cercetarea materialelor cât și la caracterizarea indirectă a unor procese tehnologice sau la determinarea calității mediului și al alimentelor. De asemenea, permit determinarea caracteristicilor unei game largi de materiale, investigarea unor materiale noi și obținerea unor materiale prin tehnologii moderne de fabricație.

Materiale specifice analizate în vederea utilizării lor în construcția celulelor DSSC

Pentru acest studiu au fost utilizate următoarele materiale:

- Pentru obținerea electrodului celulelor DSSC rigide s-a folosit oxid de staniu dopat cu fluor (FTO, Sigma Aldrich) și oxid de indiu dopat cu oxid de staniu (ITO, Sigma Aldrich). Conform producătorului, este vorba, de fapt, de o sticlă acoperită cu un strat de SnO₂:F în cazul FTO și de o sticlă acoperită cu un strat de In₂O₃:SnO₂, în cazul ITO. Datorită proprietăților excepționale ale acestui material de tip oxid conductor transparent, acesta poate fi folosit cu succes în construcția DSSC-urilor.

- Pentru obținerea electrodului celulelor DSSC flexibile (membrane cu polidimetilsiloxan-PDMS) s-a folosit, așa cum a fost menționat, un sistem Sylgard 184 cu două componente, siloxan și agent de întărire (baza – întăritor - 10:1) de la firma Dow Chemical Company. Ulterior, membranelor polimerice obținute li s-a aplicat un strat subțire conductor de aproximativ de 20 nm, folosind metoda de depunere prin pulverizare (sputtering) cu ajutorul echipamentului INTERCOVAMEX H2, echipament existent în ICSTM. De asemenea, pentru obținerea electrodului de tip ITO-PET a fost achiziționat de la firma Melopero, Italia, o folie de plastic având dimensiuni de 10 x 20 cm, plastic acoperit cu un strat de In₂O₃:SnO₂.

- Ca și materiale de tip n au fost studiate probe deTiO₂ anataz pulbere (Fluka), TiO₂ anataz pulbere (Kronos), TiO₂ rutil pulbere TR-92 (Kronos), TiO₂ anataz pastă (Ti-Nanoxide T/SP, Solaronix - Elveția), ZnO calcinat (Fluka) și Fe₂O₃ (Fluka).

- Ca și materiale de tip p au fost analizate probele de coloranți porfirinici (TPP, TMPP, PdTPP, WCl4TPP, RuTPyP, RhTMPyP), precum și amestecurile de coloranți organici (NiTMPyP/ZnTSPc/MC, RhTMPyP/ZnTSPc, RhTMPyP/ZnTSPc/MC), probe ce au fost preparate în laborator și primite spre testare de la INCDCP-ICECHIM București.

- Electrolitul utilizat în procesul de obținere al celulelor DSSC a fost preparat în Laboratorul de Preparare Probe, existent în ICSTM, iar sprayul de grafit N-77 utilizat pentru spreierea contraelectrodului a fost achiziționat de la firma Vitacom, România.

Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier - FTIR

Pentru identificarea prezenței grupărilor funcționale polare din structura moleculelor compușilor organici cea mai utilizată metodă o reprezintă spectroscopia IR.

Spectrele IR prezentate în acest studiu au fost realizate cu ajutorul **sistemului de spectroscopie FT-IR** format din spectrometru FT-IR Vertex 80 cu ATR și microscop IR de înaltă rezoluție Hyperion 3000, existente în laboratoarele ICSTM

Prelucrarea datelor experimentale – FT-IR

Spectrele au fost achiziționate și prelucrate în aplicația software OPUS versiunea 7.1 furnizată de producătorul echipamentului prin selectarea domeniul spectral în care existau peakurie și corecția liniei de bază.

Spectrometria RAMAN

Spectrometria Raman permite analiza chimică rapidă și nondistructivă a solidelor, pulberilor, lichidelor și gazelor, fiind astăzi utilizată în domenii variate, de la cercetare fundamentală până la soluții aplicate. Spectrometria Raman constă în iradierea unei mostre de material cu o rază de lumină intensă, monocromatică, urmată de colectarea fasciculului Raman reflectat, prin lentilele obiectivului unui microscop și analizarea acestuia în spectrometru pentru stabilirea spectrului Raman

Spectrele Raman prezentate în acest studiu au fost obținute cu ajutorul spectrometrului portabil cu două lungimi de undă în IR Rigaku Xantus-2, existent în laboratoarele ICSTM.

Microscopia electronică cu baleiaj și spectroscopie de raze X cu dispersie după energie (SEM-EDS)

Mărimea și conducția electrică sunt două condiții pe care probele examinate cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj trebuie să le îndeplinească. Astfel, proba nu poate depăși dimensiunile suportului din camera probei (diametru 15-25 mm și înălțimea de 15-20 mm). În cazul în care proba nu este conductoare electric, ea se încarcă electrostatic cu electronii absorbiți, iar imaginea va fi instabilă. Materialele ceramice sau probele biologice pot fi examinate după metalizare, metalizare ce nu trebuie să acopere informația de pe suprafață.

Imaginile SEM prezentate în capitolul de rezultate experimentale au fost obținute cu un microscop electronic cu baleiaj (SEM) SU-70 (producător Hitachi, Japonia), existent în laboratoarele ICSTM.

Difracția de raze X (XRD)

Difracția de raze X reprezintă o tehnică non-distructivă ce permite obținerea de informații precise despre compoziția chimică și structura cristalină a materialelor naturale și de sinteză. Analizele calitative de fază cu ajutorul spectrelor de radiație X sunt deosebit de importante, pentru identificarea compușilor cristalini.

Analizele prin difracție de raze X s-au efectuat în laboratorul "Caracterizarea fizică și structurală a materiei" din cadrul ICSTM cu ajutorul difractometrului de raze X Rigaku Ultima IV, existent în laboratoarele ICSTM.

Prelucrarea datelor experimentale - XRD

Difractogramele de raze X au fost prelucrate în aplicația software PDXL versiunea 2.2 furnizată de producătorul echipamentului (RIGAKU) iar pentru analiza calitativă și cantitativă a fazelor de cristalizare a substanțelor a fost utilizată baza de date PDF4+ versiunea 2016, furnizată de ICDD (International Centre of Difraction Data).

Microscopia de forță atomică (AFM)

Microscopia de forță atomică (AFM) este o metodă nedistructivă de investigare a suprafețelor, putând fi utilizată pentru o gamă variată de materiale (oxizi metalici, metale, compuși organici, biomateriale, etc.). Față de microscopia optică și electronică, microscopia de forță atomică oferă avantajul că ea prezintă măsurătoarea directă a dimensiunilor pe direcțiile X, Y, Z. Prin această metodă suprafața este văzută tridimensional (3D) la nivel de scară nanometrică.

Analizele de microscopie de forță atomică s-au efectuat cu ajutorul echipamentului **NTEGRA Prima** în laboratorul "Materiale utilizate în conversia energiei" din cadrul ICSTM.

Spectroscopia în domeniul ultraviolet și vizibil (UV-Vis)

Spectroscopia în domeniul ultraviolet și vizibil (UV-Vis) este o tehnică de analiză aplicabilă compușilor organici în a căror structură există legături multiple în conjugare (compuși nesaturați și aromatici). Deși această metodă poate fi aplicată unui tip relativ restrâns de compuși organici, totuși ea prezintă avantajul selectivității absorbției radiației UV-Vis de către sistemele polienice, fapt ce permite identificarea cu usurință a prezentei acestor sisteme în structuri moleculare complexe.

Spectele UV-Vis utilizate în acest studiu au fost obținute cu ajutorul spectrofotometrului monofascicul Spekol 1300, existent în laboratoarele ICSTM.

CARACTERIZAREA MICROSCOPICĂ ȘI SPECTRALĂ A MATERIALELOR UTILIZATE ÎN PROCESUL DE OBȚINERE A CELULELOR DSSC

Caracterizarea microscopică a materialelor conductoare transparente folosite la fabricarea electrozilor în DSSC utilizând tehnicile SEM și AFM

Oxid de staniu dopat cu fluor (SnO₂:F) (FTO)

Pentru studiul morfologiei suprafeței FTO s-a folosit tehnica microscopiei electronice cu baleaj (SEM). Tensiunea de accelerare aleasă pentru caracterizarea microscopică a suprafeței materialului FTO a fost de 5 kV și de 10 kV.

Modificând ordinul de mărire de la 2,00 kX la 100,00 kX, se poate observa uniformitatea suprafeței materialului. La ordinul de mărire 2,00 kX se pot observa niște pete pe suprafața materialului (figura 6.1), apariția acestora putând fi datorată mai multor factori.

Deși, de multe ori, aceste pete oferă o informație privind diferențierea compoziției chimice față de celelalte zone sau defecte mecanice, există situații în care acestea apar datorită formei suprafeței.



Figura 6.1. Morfologia suprafeței materialului FTO (SnO₂:F) la ordinul de mărire 2 kX și tensiunea de accelerare de 5 kV, folosind semnalul electronilor secundari

La ordinul de mărire 5 kX, se pot evidenția cristalele mai mari ale materialului, care par să descrie o suprafață ușor denivelată, dar cu păstrarea tendinței pe toată suprafața (figura 6.2).



Figura 6.2. Morfologia suprafeței materialului FTO (SnO₂:F) la ordinul de mărire 5 kX și tensiunea de accelerare de 10 kV, folosind semnalul electronilor secundari

Mărind gradul de amplificare la 20 kX (figura 6.4), la 50 kX (figura 6.5) și chiar 100 kX (figura 6.6) se poate observa forma cristalelor componente materialului și dimensiunile acestora. Formațiunile minore ajung și mai mici de 10 nm, în timp de formațiunile mai mari ajung aproximativ la 300 nm.



Figura 6.4. Morfologia suprafeței materialului FTO (SnO₂:F) la ordinul de mărire 20 kX și tensiunea de accelerare de 5 kV, folosind semnalul electronilor secundari



Figura 6.5. Morfologia suprafeței materialului FTO (SnO₂:F) la ordinul de mărire 50 kX și tensiunea de accelerare de 10 kV, folosind semnalul electronilor secundari



Figura 6.6. Morfologia suprafeței materialului FTO (SnO₂:F) la ordinul de mărire 100 kX și tensiunea de accelerare de 10 kV, folosind semnalul electronilor secundari

Pentru studiul topografiei suprafeței s-a folosit tehnica microscopiei de forță atomică (AFM). Spre deosebire de microscopia electronică, din măsurătorile AFM pot fi evaluați parametrii de rugozitate, valorile acestora oferind informații despre topografia suprafeței investigate.

În acest context, studiul de față prezintă date privind aplicarea tehnicii AFM în caracterizarea suprafeței materialului FTO (SnO₂:F) (figurile 6.7 și 6.8).



Figura 6.7. Topografia suprafeței materialului FTO (SnO₂:F) - 5x5 μ m – mod contact



Figura 6.8. Topografia suprafeței materialului FTO (SnO₂:F) - 1x1 µm - mod contact

Valoarea rugozității se determină prin calcularea unor parametri definiți prin standardul ASME B46.1. Astfel, prin intermediul măsurătorilor utilizând tehnica AFM au fost evaluați parametrii de rugozitate ai suprafeței materialului FTO (SnO₂:F) cu ajutorul softului NOVA PX.

Astfel, pentru o suprafață evaluată de 25 μ m², valorile parametrilor de rugozitate ai suprafeței materialului FTO (SnO₂:F) sunt prezentate în tabelul 6.1.

Tabelul 6.1.	Valorile parametrilor	de rugozitate	ai suprafeței FTO
--------------	-----------------------	---------------	-------------------

Proba FTO	S _q [nm]	S _a [nm]	S _p [nm]	$S_v[nm]$	$S_{z}[nm]$
	65,739	50,880	245,285	621,042	866,327

De asemenea, cu ajutorul softului NOVA PX s-a obținut imaginea profilului rugozității suprafeței materialului FTO (SnO₂:F) (figura 6.14):



Figura 6.14. Profilul rugozității suprafeței materialului FTO (SnO₂:F)

În concluzie, ținând cont de valorile scăzute ale parametrilor de rugozitate ai probei analizate, putem afirma că FTO poate fi utilizat cu succes ca electrod al celulelor fotovoltaice sensibilizate cu coloranți.

Oxid de indiu dopat cu oxid de staniu (In₂O₃:SnO₂) (ITO)

Pentru studiul morfologiei suprafeței s-a folosit, la fel ca la FTO, tehnica microscopiei electronice cu baleaj (SEM). Tensiunea de accelerare aleasă pentru caracterizarea microscopică a suprafeței materialului ITO a fost de 10 kV. Modificând ordinul de mărire de la 10,00 kX la 50,00 kX, putem observa uniformitatea suprafeței materialului. La ordinul de mărire de 10,00 kX, cristalele mai mari ale materialului pot fi evidențiate și care par să descrie o suprafață ușor denivelată, dar cu păstrarea tendinței pe toată suprafața (figura 6.15).



Figura 6.15. Morfologia suprafeței materialului ITO (In₂O₃:SnO₂) la ordinul de mărire 10 kX și tensiunea de accelerare de 10 kV, folosind semnalul electronilor secundari

Mărind gradul de amplificare la 20 kX (figura 6.16) și la 50 kX (figura 6.17) se poate observa dimensiunea și forma cristalelor componente materialului. Formațiunile minore ajung la dimensiuni de aproximativ 20 nm, în timp de formațiunile mai mari ajung aproximativ la 600 nm.



Figura 6.16. Morfologia suprafeței materialului ITO (In₂O₃:SnO₂) la ordinul de mărire 20 kX și tensiunea de accelerare de 10 kV, folosind semnalul electronilor secundari



Figura 6.17. Morfologia suprafeței materialului ITO (In₂O₃:SnO₂) la ordinul de mărire 50 kX și tensiunea de accelerare de 10 kV, folosind semnalul electronilor secundari

Figurile 6.18-6.19 prezintă suprafața materialului ITO (In₂O₃:SnO₂), nefiind observate imperfecțiuni în regiunile investigate.



Figura 6.18. Topografia suprafeței materialului ITO ($In_2O_3:SnO_2$) - 5x5 μ m - mod contact



Figura 6.19. Topografia suprafeței materialului ITO ($In_2O_3:SnO_2$) - 1x1 µm - mod contact

Caracterul tridimensional al tehnicii AFM ne permite, astfel, identificarea particularităților morfologice ale suprafeței probei.

La fel ca la FTO, prin intermediul măsurătorilor utilizând tehnica AFM au fost evaluați parametrii de rugozitate ai suprafeței materialului ITO ($In_2O_3:SnO_2$). Astfel, pentru o suprafață evaluată de 25 μ m², valorile parametrilor de rugozitate ai suprafeței materialului ITO sunt prezentate în tabelul 6.2.

Tabelul 6.2. Valorile parametrilor de rugozitate ai suprafeței ITO

Proba ITO	S _q [nm]	S _a [nm]	S _p [nm]	$S_v[nm]$	$S_{z}[nm]$
	15,258	10,714	35,287	109,634	144,922

De asemenea, s-a obținut imaginea profilului rugozității suprafeței materialului ITO (In₂O₃:SnO₂) (figura 6.20).



Figura 6.20. Profilul rugozității suprafeței materialului ITO (In₂O₃:SnO₂)

În concluzie, în ciuda stabilității chimice superioare, FTO suferă de o rugozitate ridicată a suprafeței în comparație cu ITO. În ciuda acestui fapt, FTO se preferă în locul ITO ca electrod pentru DSSC-uri, deoarece atunci când este necesar un proces de recoacere pentru stratul subțire ce va fi depus pe partea conductoare (de exemplu, în celulele solare sensibilizate cu coloranți avem nevoie de un strat de TiO₂ pe partea conductoare a TCO care ar trebui tratată termic) proprietățile electrice ale ITO se pot degrada în prezența oxigenului la o temperatură relativ ridicată (adică aproximativ 500° C). FTO este mult mai stabil în astfel de condiții.

Membrane pe bază de polidimetilsiloxan (PDMS)

Un obiectiv specific al acestei teze îl constituie obținerea membranelor din polidimetilsiloxan (PDMS), membrane ce pot utilizate ca fotoanod pentru celulele DSSC flexibile.

Pentru fabricarea probelor s-a achiziționat de la firma Dow and Corning's Sylgard 184 un sistem cu două componente, și anume siloxan și agent de întărire (baza – întăritor - 10:1). După aceea, soluția a fost turnată în matrițe, lăsată la uscat, iar ulterior, membranelor din PDMS obținute li s-a aplicat un strat subțire conductor de 20 nm, folosind metoda de depunere prin sputtering cu ajutorul echipamentului INTERCOVAMEX H2, echipament existent în ICSTM. Acest echipament este un dispozitiv PVD (Physical Vapor Deposition), utilizat pentru crearea de straturi subțiri, folosind metoda de depunere prin pulverizare (sputtering).

Pentru studiul morfologiei suprafeței membranelor din PDMS pe care s-a depus stratul conductor de argint, denumite în cele ce urmează AgPDMS, s-a folosit, de asemenea, tehnica microscopiei electronice cu baleaj (SEM). Tensiunea de accelerare aleasă pentru caracterizarea microscopică a suprafeței materialului AgPDMS a fost de 10 kV.

La ordinul de mărire de 5,00 kX se pot observa mici microfisuri pe suprafața materialului (figura 6.21), apariția acestora putând fi datorată mai multor factori. Există situații în care acestea apar datorită faptului că stratul de Ag depus a luat forma suprafeței.



Figura 6.21. Morfologia suprafeței materialului AgPDMS la ordinul de mărire 5 kX și tensiunea de accelerare de 10 kV, folosind semnalul electronilor secundari

Mărind gradul de amplificare la 10 kX (figura 6.22) putem observa faptul că microfisurile sunt formate doar la suprafața probei și de asemenea, putem evidenția dimensiunea micrometrică a aglomerărilor de Ag formate în timpul depunerii.



Figura 6.22. Morfologia suprafeței materialului AgPDMS la ordinul de mărire 10 kX și tensiunea de accelerare de 10 kV, folosind semnalul electronilor secundari

Figura 6.24 prezintă suprafața materialului AgPDMS, nefiind observate imperfecțiuni în regiunile investigate.



Figura 6.24. Topografia suprafeței materialului AgPDMS - 15x15 µm - mod contact

Astfel, pentru o suprafață evaluată de 225µm², valorile parametrilor de rugozitate ai suprafeței materialului AgPDMS sunt prezentate în tabelul 6.3.

Tabelul 6.3. Valorile parametrilor de rugozitate ai suprafeței AgPDMS

Proba	S _q [nm]	S _a [nm]	S _p [nm]	S _v [nm]	S _z [nm]
AgPDMS	13,103	9,285	30,543	128,860	159,403

De asemenea, s-a obținut imaginea profilului rugozității suprafeței materialului AgPDMS (figura 6.25):



Figura 6.25. Profilul rugozității suprafeței materialului AgPDMS

Se observă faptul că AgPDMS prezintă o rugozitate a suprafeței situată între cea a ITO și cea a FTO, deci putem afirma că AgPDMS poate fi utilizat cu succes ca electrod ai celulelor fotovoltaice sensibilizate cu coloranți.

Caracterizarea spectrală și microscopică a sensibilizatorilor pentru DSSC

Alegerea materialelor este foarte importantă în fabricarea celulelor fotovoltaice sensibilizate cu coloranți organici (DSSC), deoarece eficiența conversiei și stabilitatea celulei nu depind de un singur factor.

În ultima perioadă se urmărește găsirea unor coloranți organici care să înlocuiască complecșii de ruteniu. În acest sens, în studiu au fost analizate metalo-porfirinele și heteroagregatele porfirină/ftalociană pentru a descoperi un sensibilizator care să ajute la obținerea de celule DSSC cât mai eficiente.

Caracterizarea metalo-porfirinelor utilizând tehnicile UV-Vis, FTIR, SEM și EDS

Metalo-porfirinele au proprietăți foarte variate, puternic legate de ligandul metalic central și axial și reprezintă o soluție potrivită pentru aplicațiile de energie solară. Deoarece au o absorbție ridicată a luminii în domeniul vizibil și proprietăți fizice stabile, derivații tetra-aril ai porfirinei sunt recunoscuți ca semiconductori de tip p.

Analizând spectrul UV-Vis al tetrafenil porfirinei de bază liberă (TPP), la intervalul de lungimi de undă 400-440 nm există banda Soret corespunzătoare trecerii de la starea fundamentală (S₀) la cel de-a doua stare singlet excitată (S₂). Patru benzi de absorbție mai slabe în regiunea spectrală de 450-700 nm provin din trecerea de la starea S₀ la prima stare singlet (S₁). Aceste benzi rămân nemodificate la diferite concentrații de porfirine, dar în solvenți nepolari, așa cum este benzenul. În figura 6.27 sunt prezentate spectrele de absorbție ale TPP la diferite concentrații în benzen utilizat ca solvent.



Figura 6.27. Spectrele de absorbție ale TPP-urilor la diferite concentrații în benzen

Spectrele FT-IR obținute pentru RuTPP, RuTMPP, RhTPP și RhTMPP au fost următoarele:



Figura 6.29. Spectrul FT-IR pentru RuTPP și RuTMPP



Figura 6.30. Spectrul FT-IR pentruRhTPP și RhTMPP

Analizând spectrele FT-IR pentru metalo-porfirinele analizate (figurile 6.29-6.30) se pot observa următoarele aspecte: spectre specific pentru porfirine, cu benzi puternice de transmisie în regiunea 1800 - 400 cm⁻¹; benzi puternice în regiunile 700-400 cm⁻¹ datorită legăturilor Ru (Rh) -Cl. Pentru porfirinele TMPP, spectrele sunt mai complexe, cel mai probabil datorită unui proces de asociere ce are loc la astfel de porfirine, în concordanță cu literatura de specialitate.



Figura 6.31. Imaginea SEM și spectrul EDS pentru RuTPP



Figura 6.32. Imaginea SEM și spectrul EDS pentru RuTMPP



Figura 6.33. Imaginea SEM și spectrul EDS pentru RhTPP



Figura 6.34. Imaginea SEM și spectrul EDS pentru RhTMPP

Prin analiza imaginilor SEM și a spectrelor EDS s-ar putea observa următoarele aspecte (figurile 6.31-6.34): complecșii metalici ai tetrafenil-porfirinelor prezintă cristale aciculare (RuTPP) sau structuri microtubulare (RhTPP), în concordanță cu dimensiunile lor mai mici și distribuția lor spațială.

Ceilalți complecși metalici (RuTMPP și RhTMPP) prezintă cristale mai mari, cu aspect de plachete, cel mai probabil datorită mărimii mai mari a TMPP și a potențialului lor electrostatic. Aceste aspecte ar putea fi corelate cu structura spațială a porfirinelor, ale căror legături Me-Cl au fost identificate în spectrele FT-IR în regiunea 700-400 cm⁻¹.

Spectrul de absorbție al 5,10,15,20-p-tetrafenilporfirinei de paladiu (Pd-TPP), a cărei structură chimică este prezentată în figura 6.35, este tipic unei metalo-porfirine cu metal divalent. Pd-TPP prezintă benzi de absorbție specifice: o bandă Soret la 417 nm (log = 5,45) și două benzi Q la 525 nm (log = 4,45) și, respectiv, 557 nm (log = 5,45) (figura 6.36).



Figura 6.36. Spectrul UV-Vis pentru TPP și Pd-TPP

Cei mai eficienți fotosensibilizatori sunt cei care au benzi de absorbție puternice în domeniul infraroșu al spectrului vizibil. O extindere a sistemului π duce la scăderea potențialului de oxidare, apoi fotosensibilizatorul devine mai puțin stabil din punct de vedere cinetic, fiind astfel supus fenomenului denumit *fotobleaching*. În soluție, această metalo-porfirină poate elimina metalul din cavitate, după care se regenerează baza liberă a porfirinei, după cum se poate observa din spectrele UV-Vis (figura 6.37).



Figura 6.37. Scăderea absorbției în timpul procesului de fotobleaching a Pd-TPP

Banda Soret scade concomitent cu o nouă bandă la o lungime de undă mai mare, în timp ce benzile Q dispar și, în timpul iradierii, au putut fi identificate noi benzi atribuite speciilor de bază liberă. Cu siguranță, s-ar putea forma noi produse de oxidare, un prim semn fiind noile benzi generate în regiunea ultravioletă (UV). Astfel, după încorporarea în substraturi polimerice, ITO sau FTO, metalo-porfirina și-a oprit reacția de fotobleaching, mărindu-și durata de viață pentru conversia energiei solare.



Figura 6.38. Spectrul FT-IR al TPP și Pd-TPP

Din spectrele FT-IR înregistrate (figura 6.38), a fost posibilă identificarea benzilor specifice/caracteristicilor spectrale aparținând acestei noi metalo-porfirine prin comparație cu speciile cu bază liberă, după cum urmează:

atunci când ionul metalic a fost inserat în inelul porfirinei, frecvența de vibrație a legăturii
N-H a porfirinelor de bază liberă a dispărut și s-au format grupurile funcționale caracteristice ale
legăturii Me-N la ~1000 cm⁻¹, ceea ce a indicat formarea compuşilor metalici de porfirină;

- benzile de la 1494-1682 cm⁻¹ și 1334-1352 cm⁻¹ au fost atribuite modului de întindere C=C și, respectiv, vibrației de întindere C=N. Benzile de la ~800 cm⁻¹ și, respectiv, ~750 cm⁻¹ au fost atribuite vibrației de încovoiere a legăturii C-H a inelului fenil para-substituit;

- benzile specifice pentru Pd au fost identificate la 555 cm⁻¹ (v Pd-C) și 460 cm⁻¹ (v Pd-N).

Spectrul FT-IR în cazul tetrafenilporfirinei de wolfram (WCl₄-TPP) evidențiază o serie de caracteristici spectrale ce pot fi asociate caracteristicilor structurale ale nucleului porfirinic și conjugării metalului. Benzile spectrale de intensitate redusă din domeniul 3020-2849 cm⁻¹ pot fi atribuite vibrațiilor de întindere asociate legăturii C-H în nucleul porfirinic (figura 6.40). Vibrațiile de întindere C-N pot fi asociate prezenței maximelor spectrale din domeniile 1594-1608 cm⁻¹ și 1573-1582 cm⁻¹. Maximul spectral localizat la 1484 cm⁻¹ poate fi asociat vibrațiilor de întindere C=N pirolice. Banda spectrală cu maxime evidențiate la 1230 și 1176 cm⁻¹ poate fi asociată vibrațiilor de îndoire în plan metilidenice și respectiv vibrațiilor de întindere C-C asociate grupărilor fenil. Maximul de intensitate medie localizat la 977 cm⁻¹ poate fi atribuit vibrațiilor de întindere dintindere C-C din nucleul porfirinic, apariția unei benzi spectrale la 1001 cm⁻¹ sugerând vibrații de îndoire C-H. Banda intensă localizată la 753 cm⁻¹ poate fi asociată vibrațiilor de îndoire metilenice și respective di sociată vibrațiilor de îndoire metilenice și respectrale la 1001 cm⁻¹ sugerând vibrații de îndoire C-H. Banda intensă localizată la 753 cm⁻¹ poate fi asociată vibrațiilor de îndoire metilenice și respective c-H. Banda intensă localizată la 753 cm⁻¹ poate fi asociată vibrațiilor de îndoire metilenice și respective c-H. Banda intensă localizată la 753 cm⁻¹ poate fi asociată vibrațiilor de îndoire metilenice și respectrale fi asociată vibrațiilor de îndoire metilenice și conduce c-H. Banda intensă localizată la 753 cm⁻¹ poate fi asociată vibrațiilor de îndoire metilenice și vibrațiilor de îndoire în afara planului ale legăturilor C-H și N-Me asociate nucleului pirolic.



Figura 6.40. Spectrul FT-IR al WCl₄-TPP

Caracterizarea amestecurilor de coloranți organici utilizând tehnicile de investigație UV-Vis, FTIR, RAMAN și SEM

Porfirinele și ftalocianinele sunt compuși cu mare potențial de a servi ca și componente ale materialelor moleculare care posedă proprietăți electronice unice, magnetice și fotofizice, datorită unui număr mare al acestor cromofori și, din acest motiv, este important să construim configurații în care moleculele sunt organizate în geometrii bine definite cu privire la vecinii lor.

În metalo-porfirine, diferite metale (cu bi-, tri- sau tetra-valență) pot fi inserate în macrociclu, iar pentru stabilitatea lor spațială, atomii de halogen pot fi atașați ca ligand axial, cum este cazul 5,10,15,20-tetrametilpiridil porfirinei de rodiu (Rh(III)TMPyP) (figura 6.41), unde un singur atom de clor este necesar pentru stabilitatea acestei metalo-porfirine.

Deoarece rodiul are o rază atomică mare (1,4 Å), nu poate fi inclus în structura plană a porfirinei, unde macrociclul are dimensiunea cavității de 1,3 Å și, în acest sens, poate adopta o poziție deasupra planului porfirinei, cu clorul ca ligand axial.

Ftalocianinele sunt azaporfirine formate din patru nuclee de benzoindol conectate prin punți de azot într-un inel cu 16 membri, cu atomi de carbon și azot alternați, în jurul unui atom metalic central, care formează chelați stabili cu cationi metalici.

Molecula de 2,9,16,23-tetrasulfo-ftalocianină de zinc (ZnTSPc) este formată din atomul metalic central, care este înconjurat de patru atomi de azot - pirolul; alți patru atomi de azot - punți aza; 32 de atomi de carbon - pirolul și benzenul.

Una dintre cele mai importante proprietăți ale moleculelor de porfirină și ftalocianină este capacitatea lor de a se coordona cu ionii metalici, dând naștere la sisteme stabile. Complecșii stabili de metalo-porfirine și metalo-ftalocianine rezultă din formarea a patru legături σ echivalente N \rightarrow M. Ambele conțin un sistem de 18 π electroni care contribuie la o bună stabilitate termică și chimică. Ftalocianinele prezintă spectre de absorbție UV-Vis cu tranziții π - π intense, de obicei denumite benzi Q, în intervalul 660–799 nm cu componentele vibraționale de energie mai mare asociate în intervalul 600-660 nm.

De asemenea, ftalocianinele au o bandă B Soret în intervalul 420-320 nm, o bandă N în jurul valorii de 330-285 nm și o bandă L la 270-230 nm. Spectrele UV-Vis ale ftalocianinelor sunt foarte dependente de concentratie și solventi. La concentrație mare de solvent protic (apă), de exemplu, ftalocianinele ar putea forma agregate.

În general, spectrele UV-Vis ale bazelor libere de ftalocianine prezintă o bandă de absorbție Q la 718 nm cu un umăr la 689 nm. Ca și complex metalic cu Zn și cu substituenți sulfonați, ftalocianina prezintă deplasări în zona albastru. În spectrele porfirinelor de bază liberă, ar putea fi înregistrata o bandă Soret (aproximativ 414 nm) și patru benzi Q de la 500 la 700 nm. Prin metalare, banda Soret suportă o deplasare spre roșu, în timp ce benzile Q sunt reduse la doar două benzi (în jur de 560 și 650 nm). Existența heterodimerilor și heterotrimerilor între porfirine și ftalocianine a fost demonstrată prin titrare, folosind metode spectrofotometrice, cum ar fi spectroscopia de absorbție.

Heteroagregatul dintre Rh(III)TMPyP și ZnTSPc poate adopta un contact apropiat, pentru a optimiza interacțiunile π - π dintre miezurile aromatice. În timpul titrării, banda Q a ftalocianinei de la 717 nm va deveni mai puțin intensă și mai largă până la dispariție.

Un heteroagregat cu distanțe mai mici între componente prezintă o deplasare mai mare a benzii Q 0,0 -focrinice. Heteroagregarea se va produce numai între substituenții N+ din porfirină și ftalocianina sulfonată din pozițiile mezo, iar evoluția spectrală a unei soluții de Rh(III)TMPyP în dimetil sulfoxid (DMSO) la adăugarea ZnTSPc este prezentată în figura 6.44.



Figura 6.44. Modificările spectrale ale UV-Vis pentru Rh(III)TMPyP/ZnTSPc

Formarea de heteroagregați din complexul de Rh al 5,10,15,20-tetrametilpiridil porfirinei și complexul de Zn al 2,9,16,23-tetrasulfo-ftalocianinei a fost investigată și prin utilizarea spectrelor FT-IR, Raman și a imaginilor SEM (figurile 6.45-6.47).



Figura 6.45. Spectrele FT-IR ale RhTMPyP, ZnTSPc și RhTMPyP/ZnTSPc

Spectrele IR ale benzenului aromatic condensat din inelele de ftalocianine metalice și porfirine includ cel mai extins set de întindere și benzi de vibrații de îndoire:

• vibrații de întindere ale legăturilor C-H la 3046-3060 cm⁻¹;

 intensitate relativ scăzută și vibrații scheletice C-C (1580-1610 cm⁻¹). Frecvența de 1580 cm⁻¹ este cauzată de vibrațiile de întindere ale legăturilor condensate cu ciclul pirolului;

• vibrațiile intense în regiunea de 947 cm⁻¹ sunt vibrații de întindere total simetrice ale legăturilor C-C a inelului aromatic;

vibrațiile plane de încovoiere ale C-H sunt în intervalele 1283–1289, 1158–1167, 1091–
1096 și 1033–1060 cm⁻¹. Vibrațiile de încovoiere în afara planului a legăturilor C-metal ale ftalocianinelor și porfirinelelor apar în intervalul 720–780 cm⁻¹.

Spectrele de infraroşu îndepărtat ale metalo-porfirinelor prezintă o serie de benzi de absorbție ale liganzilor. Banda de deformare a porfirinei la 500 cm⁻¹ este deplasată la o frecvență mai mare în metalo-porfirine. Cea mai intensă bandă din spectrul infraroşu îndepărtat ale metalo-porfirinelor apare la 350 cm⁻¹, iar o bandă adiacentă mai slabă, la 380 cm-¹, poate fi atribuită liganzilor fără metal și legăturii metal-azot. Vibrațiile grupului -C=C-N= (pirol și mezo-atomi de azot) apar ca bandă de intensitate scăzută la 1396–1407 cm⁻¹ și ca bandă foarte puternică (caracteristică tuturor ftalocianinelor) la 1320-1365 cm⁻¹.

La porfirine, o bandă de intensitate mare care apare la $1500-1530 \text{ cm}^{-1}$ corespunde vibrațiilor azotului (mezo-atomi -N=). Vibrațiile pirolului și a reziduurilor de benzen sunt în intervalul 1420–1480 cm⁻¹.

Benzile prezente la 1594-1608 cm⁻¹ și 1573-1582 cm⁻¹ pot fi atribuite vibrațiilor de întindere C-N. Spre deosebire de metoda spectroscopică IR, care depinde doar de compoziția chimică și de faza probelor, caracteristicile spectrale ale rezonanței Raman depind și de lungimile de undă de excitație.



Figura 6.46. Spectrul Raman pentru RhTMPyP / ZnTSPc

Spectrul Raman obținut (figura 6.46) prezintă vârfuri proeminente ale căror deplasări Raman sunt caracteristice frecvențelor vibraționale ale atomilor din moleculele în care se găsesc.

Spectrul Raman ale heteroagregatului analizat prezintă câteva benzi specifice pentru acești compuși la 1527 și 1538 cm⁻¹. Ei au fost colectați folosind surse de excitație laser care emit la 632,8 și 785 nm. Sub excitarea de la 632,8 nm, cea mai intensă bandă Raman apare la 1598 cm⁻¹ care este atribuită întinderii izoindolului. Benzile marker Raman tipice ale monoanionului radical Pc ce au fost observate la 1499–1512 cm⁻¹ ca a bandă medie și la 1521–1538 cm⁻¹ ca banda a căror intensitate cresc odată cu agregarea, rezultat din cuplarea N+ cu SO₃⁻².

Imaginile SEM obținute pentru amestecul RhTMPyP / ZnTSPc, prezentate în figura 6.47, evidențiază crearea de microstructuri sferice.



Figura 6.47. Caracterizarea microscopică cu ajutorul SEM a RhTMPyP / ZnTSPc

S-au depus multe eforturi în domeniul porfirinelor și al ftalocianinelor pentru a putea găsi diferite substraturi suport care să le susțină, dat fiind faptul că o stabilitate fotochimică mai mare este esențială pentru o activitate mai îndelungată a acestora ca și materiale luminescente. De asemenea, a fost investigată depunerea lor pe celuloză microcristalină (MC) pentru a le stabiliza structura triadei.

Celuloza microcristalină poate forma legături de hidrogen, atât în cadrul propriei structuri, cât și cu alte molecule care pot rămâne atașate de lanțurile polimerice prin interacțiuni localizate.

Pentru a obține fotocatalizatori mai stabili și mai eficienți, unele porfirine și ftalocianine, cum ar fi 5,10,15,20-tetrametilpiridil porfirinei de nichel (NiTMPyP) și 2,9,16,23-tetrasulfo-ftalocianinei de zinc (ZnTSPc), a căror structură este prezentată în figura 6.48, ar putea fi prinse în lanțurile polimerice ale unor derivați de celuloză, cum ar fi celuloza microcristalină.



Figura 6.48. Structura chimică a NiTMPyP (stânga) și ZnTSPc (dreapta)

Porfirinele și ftalocianinele anionice sunt destul de strâns împachetate în porii submicroscopici ai celulozei microcristaline, a cărei structură este prezentată în figura 6.49.



Figura 6.49. Structura chimică a celulozei microcristaline

Atunci când se adaugă celuloză microcristalină în soluție, legăturile de hidrogen celulozăceluloză sunt înlocuite de legăturile celuloză-solvent datorită interacțiunilor puternice cu segmentele lanțului glicozidic, ceea ce determină umflarea polimerului. Complecșii de porfirină sau ftalocianină sunt adsorbiți în celuloza microcristalină prin prinderea între lanțurile glicozidice în zona cristalină a MC pentru concentrații mici de complexe sau prin prinderea în domeniile amorfe pentru concentrații mari ale acestor complexe. Structurile bine definite ale MC previn agregarea moleculelor de ftalocianină din cauza localizării lor în golurile intracristaline și în galeriile suporturilor. De asemenea, MC, fiind puternic hidrofilă, favorizează co-adsorbția apei în galerii și cavități, ceea ce îmbunătățește difuzia reactanților și a produselor. Acesta este motivul principal pentru activitatea catalitică mai scăzută a ftalocianinei pe suport de MC.



Figura 6.50. Structura heteroagregatului NiTMPyP/ZnTSPc/MC

Formarea de heteroagregați din complexul de Ni al 5,10,15,20-tetrametilpiridil porfirinei / complexul de Zn al 2,9,16,23-tetrasulfo-ftalocianinei și celuloza microcristalină, a căror structură este prezentată în figura 6.50, a fost investigată și prin utilizarea spectrelor FT-IR, Raman și a imaginilor SEM.





b. Spectrul Raman pentru NiTMPyP / ZnTSPc / MC



c. Imagini SEM obținute pentru NiTMPyP / ZnTSPc / MC

Figura 6.51. Caracterizarea spectrală și microscopică a NiTMPyP / ZnTSPc /MC

Spectrul FT-IR (figura 6.51 a) evidențiază prezența îndeosebi a unor maxime spectrale tip bandă de intensitate variabilă, localizate la ~ 3333, 2893, 1315, 1031 și 558 cm⁻¹. Benzile de intensitate medie / redusă de la ~ 3333 cm⁻¹ și 2893 cm⁻¹ pot fi asociate vibrațiilor de întindere asimetrice / simetrice atribuite grupărilor metil. Maximele de intensitate redusă / medie localizate la 1282 cm⁻¹ și 1315 cm⁻¹ sugerează apariția unor benzi de combinare atribuite nucleului porfirinic. În regiunea spectrală 900-1200 cm⁻¹ se observă o bandă spectrală largă cu maxime spectrale asociate acesteia la ~ 970 cm⁻¹ (vibrații de întindere C-C din nucleul porfirinic, o asociere similară putând fi atribuită maximelor din domeniul 990-1004 cm⁻¹), la 1146 cm⁻¹ (acest maxim poate fi atribuit vibrațiilor de întindere ale inelului pirolic și / sau vibrațiilor de îndoire N-Me; dacă vibrațiile de întindere sunt atrbuite legăturii C-N pirolice, deplasarea, lărgimea și scindarea acestui maxim poate fi datorată interacțiunii / legaăturii N-Me). Maximul spectral localizat la ~ 558 cm⁻¹ în banda spectrală 430-660 cm⁻¹ poate fi asociat vibrațiilor de îndoire în afara planului ale inelului aromatic și legăturii N-Me. În spectrul Raman al heteroagregatului NiTMPyP/ZnTSPc/MC (figura 6.51 b) pot fi observate o serie de benzi spectrale / maxime asociate îndeosebi vibrațiilor de întindere și de îndoire atribuite nucleelor aromatice condensate din structurile ftalocianinelor, respectiv ale porfirinelor: bandă spectrală largă în domeniul 345-490 cm⁻¹ centrată la ~ 432 cm⁻¹ (vibrații de îndoire în afara planului ale nucleelor fenil), maxim spectral de intensitate crescută localizat la ~ 1092 cm⁻¹ (asociat vibrațiilor de îndoire în plan C-H), bandă spectrală în zona 1290-1460 cm⁻¹ cu maxime localizate la 1335 și 1375 cm⁻¹ (asociate vibrațiilor de întindere / îndoire atribuite nucleului ftalocianic).

Caracterizarea spectrală a materialelor de tip n

În cadrul acestui studiu au fost obținute caracteristicile spectrale și structurale pentru **TiO**₂ **anataz pulbere (Fluka)**. S-au obținut următoarele rezultate (fig. 6.53-6.56):



Figura 6.53. Spectrul FT-IR pentru TiO₂ anataz pulbere (Fluka)



Figura 6.54. Spectrul Raman pentru TiO₂ anataz pulbere (Fluka)


Figura 6.55. Imagini SEM pentru TiO₂ anataz pulbere (Fluka)



Figura 6.56. Difractograma de raze X pentru TiO₂ anataz pulbere (Fluka)

Din prelucrarea datelor difractogramei probei TiO₂ anataz pulbere (figura 6.56), putem observa că proba analizată are în componența sa următoarele faze cristaline identificate conform bazei de date ICDD (PDF-4+ 2016 RDB):

- anataz nano (DB card nr. 00-064-0863) în proporție 91.2% având orientarea preferențială a rețelei cristaline după indicii Miller (1 0 1), corespunzătoare unghiului de difracție 2θ = 25.28⁰;
- oxid de titan (II) (DB card nr. 01-071-5272) în proporție de 4.6 % având orientarea preferențială a rețelei cristaline după indicii Miller (2 0 0), corespunzătoare unghiului de difracție 2θ = 42.90⁰;
- oxid de calciu paladiu titan (DB card nr. 04-020-3325), circa 2.5 % cu orientarea preferențială a rețelei cristaline după indicii Miller (2 2 0), corespunzătoare unghiului de difracție 2θ = 33.77⁰;
- spinel (Mn, Ti, Fe), syn (DB card nr. 01-082-1297) în procent de 1.6 % cu orientarea preferențială a rețelei cristaline după indicii Miller (3 1 1), corespunzătoare unghiului de difracție 2θ = 34.44⁰;

Rezultatele analizei cantitative a fazelor cristaline (WPPF*)

Denumirea fazei cristaline	Formula chimică	Cantitate(%)
anatase, nano	Ti O2	91.2(5)
titanium(II) oxide	Ti O	4.6(2)
Calcium Palladium Titanium Oxide	Ca Ti4 Pd3 O12	2.49(11)
spinel (Mn,Ti,Fe), syn	(Mn0.591 Fe0.55 Ti0.86)((Ti0.14 Fe0.415 Mn0.446)O4)	1.6(3)

*Whole Powder Pattern Fitting

A fost analizată structura cristalelor din pulbere și au fost calculate constantele de rețea, dar și volumul cristalului pentru fiecare fază cristalină, obținându-se rezultatele prezentate în tabelele de mai jos:

Rezultatele analizei structurii cristalului

Denumirea fazei cristaline	Grup spațial	Z	Ζ'	Densitatea(g/cm^3)
anatase, nano	141 : I41/amd,choice-2	4	0.125	3.893
titanium(II) oxide	225 : Fm-3m	4	0.021	5.698
Calcium Palladium Titanium Oxide	204 : Im-3	2	0.042	5.844
spinel (Mn,Ti,Fe), syn	200 : Pm-3	8	0.333	4.649

Constantele rețelei cristaline

Denumirea fazei cristaline	a(A)	b(A)	c(A)	Volumul cristalului(A^3)
anatase, nano	3.78	3.78	9.51	136.30
titanium(II) oxide	4.21	4.21	4.21	74.83
Calcium Palladium Titanium Oxide	7.49	7.49	7.49	421.62
spinel (Mn,Ti,Fe), syn	8.61	8.61	8.61	639.88

A doua probă analizată a fost **TiO₂ rutil pulbere TR-92 Kronos** (**TZ**) pentru care s-au obținut următoarele rezultate (fig. 6.57-6.60):



Figura 6.57. Spectrul FTIR pentru TiO₂ rutil pulbere TR-92 Kronos (TZ)







Figura 6.59. Imagini SEM pentru TiO₂ rutil pulbere TR-92 Kronos (TZ)



Figura 6.60. Difractograma de raze X pentru TiO₂ rutil pulbere TR-92 Kronos (TZ)

Din prelucrarea datelor difractogramei probei TiO₂ rutil pulbere (figura 6.60), putem observa că proba analizată are în componența sa următoarele faze cristaline identificate conform bazei de date ICDD (PDF-4+ 2016 RDB):

- Rutile, syn (DB card nr. 00-021-1276) în proporție 92.0% având orientarea preferențială a rețelei cristaline după indicii Miller (1 1 0), corespunzătoare unghiului de difracție 2θ = 27.41⁰;
- Pseudobrookite, ferrous (DB card nr. 04-010-9791) în proporție de 8.0 % având orientarea preferențială a rețelei cristaline după indicii Miller (2 3 0), corespunzătoare unghiului de difracție 2θ = 32.23⁰.

Rezultatele analizei cantitative (WPPF*)

Denumirea fazei cristaline	Formula chimică	Cantitate(%)	
Rutile, syn	Ti O2	92.0(5)	
pseudobrookite, ferrous	Ti2 Fe O5	8.0(3)	

*Whole Powder Pattern Fitting

A fost analizată structura cristalelor din pulbere și au fost calculate constantele de rețea, dar și volumul cristalului pentru fiecare fază cristalină, obținându-se rezultatele prezentate în tabelele de mai jos:

Rezultatele analizei structurii cristalului

Denumirea fazei cristaline	Grup spațial	Z	Z'	Densitatea(g/cm^3)
Rutile, syn	136 : P42/mnm	2	0.125	4.250
pseudobrookite, ferrous	63 : Bbmm	4	0.250	4.146
nstantele retelei cristaline				

Denumirea fazei cristaline	a(A)	b(A)	c(A)	Volumul cristalului (A^3)
Rutile, syn	4.59	4.59	2.95	62.44
pseudobrookite, ferrous	9.76	10.11	3.76	371.8

Rezultatele obținute în urma analizării celei de-a treia probe TiO_2 anataz pulbere (Kronos) sunt următoarele (figurile 6.61-6.64):



Figura 6.61. Spectrul FT-IR pentru TiO₂ anataz pulbere (Kronos)



Figura 6.62. Spectrul Raman pentru TiO₂ anataz pulbere (Kronos)



Figura 6.63. Imagini SEM pentru TiO₂ anataz pulbere (Kronos)



Figura 6.64. Difractograma de raze X pentru TiO₂ anataz pulbere (Kronos)

Studiind difractograma probei TiO₂ anataz pulbere (Kronos) (figura 6.64), putem observa că proba analizată are în componența sa următoarele faze cristaline identificate conform bazei de date ICDD (PDF-4+ 2016 RDB):

- anatase nano (DB card nr. 00-064-0863) în proporție 95.1% având orientarea preferențială a rețelei cristaline după indicii Miller (1 0 1), corespunzătoare unghiului de difracție 2θ = 25.27⁰;
- o substanță neidentificată conform în baza de date, în proporție de 4.86%;

Rezultatele analizei cantitat	ive (WPPF*)			
Denumirea fazei cristaline			Conte	nt (%)
anatase, nano			95.1(5)
N/A			4.86(1	7)
*Whole Powder Pattern Fit	ting			
Rezultatele analizei structu	rii cristalului			
Denumirea fazei cristaline	Space group	Z	Ζ'	Calc. density(g/cm^3)
anatase, nano	141 : I41/amd,choice-2	4	0.125	3.894
N/A	-	-	-	-

Analiza spectrală FT-IR în cazul pulberilor de dioxid de titan (figurile 6.53, 6.57 și 6.61) oferă relativ puține informații, maximele spectrale înregistrate în domeniul 380-470 cm⁻¹ (385, 395, 406, 467 cm⁻¹) putând fi asociate vibrațiilor de întindere ale legăturilor Ti-O-Ti. Spectrele Raman corespondente (figurile 6.54, 6.58 și 6.62) evidențiază într-o măsură mai mare existența fazei cristaline a TiO₂ prin maxime spectrale de intensitate medie / ridicată localizate la 393, 441, 518, 602 și 638 cm⁻¹ (conform datelor din literatura de specialitate caracteristicile Raman vibraționale ale TiO₂ sunt localizate în domeniul 400-600 cm⁻¹). În imaginile SEM ale pulberilor de TiO₂ se observă un aspect general nanostructurat. Se evidențiază pori nanometrici cu dispersie îngustă după dimensiuni într-o matrice compusă din nanoparticule de formă rotunjită.

Următoarele cercetări au fost realizate pe TiO_2 anataz pastă (Ti-Nanoxide T/SP), având următoarele caracteristici: aspect – pastă vâscoasă de culoare gălbuie, strat rezultat (după ardere) – transparent, cristalinitate – 100% anataz, concentrație 18%, cod HS - 2823.0000. Pasta a fost uscată în etuvă la 200^o C timp de 4 h și apoi analizată, obținându-se următoarele rezultate (fig. 6.65-6.67):



Figura 6.65. Spectrul FT-IR pentru TiO2 anataz pastă (Ti-Nanoxide T/SP)



Figura 6.66. Spectrul Raman pentruTiO₂ anataz pastă (Ti-Nanoxide T/SP)



Figura 6.67. Difractograma de raze X pentru TiO₂ anataz pastă (Ti-Nanoxide T/SP)

Pentru proba de TiO₂ - anataz pastă (figura 6.67), din difractograma înregistrată putem observa că proba are în componența sa următoarele faze cristaline identificate conform bazei de date ICDD (PDF-4+ 2016 RDB):

anataz, nano (DB card nr. 00-064-0863) în proporție 100.0% având orientarea preferențială a rețelei cristaline după indicii Miller (1 0 1), corespunzătoare unghiului de difracție 2θ = 25.08⁰ – peak-ul majoritar.

A fost analizată structura cristalelor din pulbere și au fost calculate constantele de rețea, dar și volumul cristalului pentru faza cristalină, obținându-se rezultatele prezentate în tabelele de mai jos:

Denumirea fazei		Formula chim	ică	Conținut(%)
anatase, n	ano	TiO ₂		100.0(7)
*Whole Powder	Pattern Fitting			
zultatele analize	structurii cristalului			
Denumirea faze	Grup spațial	Z	Z'	Calc. density(g/cm^3)
anatase, nano	141 : I41/amd,cho	ice-2 4	0.125	3.879
nstantele retelei	cristaline			
onstantele rețelei	cristaline			
onstantele rețelei	cristaline			
onstantele rețelei Denumirea fazei	cristaline a(A) b(A	A)	c(A)	V(A^3)

În cazul TiO₂ anataz pastă spectrul FT-IR (figura 6.65) evidențiază existența unei benzi spectrale largi în domeniul 2970-2870 cm⁻¹ asociată vibrațiilor de întindere ale grupelor O-H. Banda spectrală localizată la ~ 1630 cm⁻¹ poate fi asociată vibrațiilor de îndoire Ti-OH, iar maximul spectral extins (1104-1054 cm⁻¹) poate fi atribuit vibrațiilor de întindere Ti-O.

Datorită naturii poroase a dioxidului de titan nanocristalin (TiO₂), depunerile de acest material au o suprafață mare de adsorbție a moleculelor de colorant și asigură nivelurile necesare de energie pentru interfața semiconductor-colorant. Nivelul de energie mai scăzut a benzii de conducție față de nivelul de energie a colorantului permite o injecție eficientă de electroni de la colorant la semiconductor.

Caracterizarea spectrală a electroliților cu ajutorul tehnicii de spectroscopie UV-Vis

Unul din elementele importante al unei celule DSSC îl reprezintă electrolitul, element ce are rolul de a transfera, de la electrod către joncțiunea p-n, sarcina electrică. Deși electroliții nu sunt decât purtători de sarcină electrică, ei trebuie să prezinte o transmitanță mai mare de 80% în domeniul spectral cuprins între 190 – 1100 nm.

Cu ajutorul tehnicii UV-Vis au fost studiate proprietățile optice ale electroliților pe bază de iodură de sodiu, iodură de potasiu și iodură de litiu (figura 6.75). După reiese din aceste spectre, transmitanța cea mai mare o are electrolitul pe bază de NaI, urmat de cel pe bază de KI. Electrolitul pe bază de LiI pare să aibă transmitanța cea mai redusă.



Figura 6.75. Spectrele electroliților pe bază de LiI, NaI și KI înregistrate în domeniul 190-1100 nm

Dintre acești electroliți analizați, electrolitul utilizat în procesul de obținere al celulelor DSSC a fost cel pe bază de KI, preparat din reactivi de puritate analitică cunoscută.

Astfel, în cadrul Laboratorului de Preparare Probe din ICSTM, Universitatea Valahia din Târgoviște s-a preparat pentru obținerea electrolitului o soluție 0,5 M KI și 5 mM I₂ în 50 ml etanol. O parte din KI cristalizează ușor la temperatura camerei, acest fapt datorându-se solubilității scăzute a KI în alcool etilic.

Electrolitul obținut pentru utilizarea în DSSC dovedește proprietăți optice ridicate în domeniul 600 - 1100 nm, dovedite prin transmitanță > 90 %.

Caracterizarea microscopică a suprafețelor materialelor conductoare transparente utilizând tehnicile de investigație SEM și AFM după depunerea nanoparticulelor de TIO₂

Materialele conductoare transparente (FTO, ITO și AgPDMS) au fost curățate cu o soluție de detergent folosind o baie cu ultrasunete, timp de 15 minute, și clătite cu apă distilată și etanol înaintea depunerii nanoparticulelor de TiO₂ anataz pentru obținerea celulelor DSSC. Apoi, probele au fost introduse în soluție apoasă de 40 mM TiCl₄ la 70 °C, timp de 30 de minute, iar după aceea au fost clătite cu apă pură și etanol și uscate.

Ulterior, probele au fost acoperite cu un strat de pastă de TiO₂ nanocristalin (anataz Ti Nanoxide T/SP, Solaronix) cu ajutorul echipamentului VTC-100A, existent în ICSTM. Pasta de anataz folosită este o substanță de o puritate foarte ridicată și prezintă un conținut relativ redus de impurități.

Procedura de depunere prin spin-on (500 rpm timp de 30 s, urmată de 3200 rpm timp de 60s) s-a repetat de două ori pentru a avea aproximativ aceeași grosime pe electrodul de lucru. Stratul de TiO₂ nanocristalin este depus prin spin-on pentru a forma un strat (de grosimea $4 - 5 \mu m$) cu efect de difuzie a luminii. Electrozii acoperiți cu un strat de TiO₂ sunt încălziți într-un debit de aer cu temperatura de 325 °C timp de 5 minute, la 375 °C timp de 5 minute, la 450 °C timp de 15 minute și la 500 °C timp de 15 minute.

Stratul de TiO₂ sinterizat este tratat din nou cu o soluție de 40 mM TiCl₄ precum în procedura de mai sus, clătit cu apă pură și etanol, apoi iar sinterizat la 500 °C timp de 30 minute.

Pentru studiul morfologiei suprafeței s-a folosit, din nou, tehnica microscopiei electronice cu baleaj (SEM). Tensiunea de accelerare aleasă pentru caracterizarea microscopică a suprafeței materialulelor a fost de 10 kV.

Pentru toți cei trei electrozi, la ordinul de mărire de 100 kX, se pot evidenția dimensiunea și forma cristalelor de TiO₂ depuse, care par să descrie o suprafață ușor denivelată, dar cu păstrarea tendinței pe toată suprafața (figurile 6.76-6.78).

La 100 kX, se poate constata faptul că particulele de TiO₂ au în general formă sferică și dimensiuni între 50 - 250 nm.



Figura 6.76. Morfologia suprafeței materialului FTO cu depunere de TiO₂ la ordinul de mărire 100 kX și tensiunea de accelerare de 10 kV, folosind semnalul electronilor secundari

Pentru studiul topografiei suprafeței s-a folosit tehnica microscopiei de forță atomică. Imaginile 6.79-6.81 prezintă suprafața materialelor FTO, ITO și AgPDMS cu depunere de nanoparticule de TiO₂, nefiind observate imperfecțiuni în regiunile investigate.



Figura 6.79. Topografia suprafeței materialului FTO depus TiO₂ - $1x1 \mu m$ - mod contact



Figura 6.80. Topografia suprafeței materialului ITO depus TiO₂ - $1x1 \mu m$ - mod contact



Figura 6.81. Topografia suprafeței materialului AgPDMS depus TiO₂ - $4x4\mu m - mod$ contact

Prin intermediul măsurătorilor utilizând tehnica AFM au fost evaluați parametrii de rugozitate ai suprafețeicelor trei probe analizate cu ajutorul softului NOVA PX.

Astfel, pentru o suprafață evaluată de 25 μ m², valorile parametrilor de rugozitate ai suprafețeicelor trei probe sunt prezentate în tabelul 6.5.

	S _q [nm]	S _a [nm]	S _p [nm]	S _v [nm]	S _z [nm]
Proba FTO depus TiO ₂	18,185	14,559	62,567	72,319	134,886
Proba ITO depus TiO ₂	23,052	17,545	69,233	128,838	198,072
Proba AgPDMS depus TiO ₂	42,451	34,672	140,491	157,701	298,193

Tabelul 6.5. Valorile parametrilor de rugozitate ai suprafețelor după depunere de TiO₂

De asemenea, cu ajutorul softului NOVA PX s-a obținut imaginea profilului rugozității suprafeței celor trei probe analizate (figurile 6.82-6.84).



Figura 6.82. Profilul rugozității suprafeței materialului FTO depus TiO₂



Figura 6.83. Profilul rugozității suprafeței materialului ITO depus TiO2



Figura 6.84. Profilul rugozității suprafeței materialului AgPDMS depus TiO2

Măsurătorile AFM efectuate pe aceste materiale conductoare transparente înainte și după acoperirea cu stratul de TiO₂ relevă o creștere a rugozității suprafeței datorită apariției nanoparticulelor generate în timpul depunerii prin centrifugare.

În cadrul acestui studiu, microscopia electronică cu baleiaj (SEM), precum și microscopia cu forță atomică (AFM) au avut un rol foarte important în investigarea morfologiei și a topografiei depunerilor de TiO_2 pe materialele conductoare transparente pentru a putea observa diferențele dintre suprafața materialelor conductoare transparente înainte și după depunerea nanoparticulelor de TiO_2 .

Analizele topografice, efectuate prin analiza AFM unora dintre nanomaterialele organice de tip porfirinic, au evidențiat faptul că distribuția porfirinelor variază. Dimensiunile particulelor variază între 24.6 nm în cazul TPP și 73.1 nm, în cazul TMPP. Se poate observa, de asemenea, faptul că rugozitatea TMPP – ului este cea mai mare (fig. 6.85-6.86).



Figura 6.85. Topografia suprafeței porfirinei TPP



Figura 6.86. Topografia suprafeței porfirinei TMPP

Din analiza imaginilor 3D pe suprafețe de $1x1 \mu m$, se poate observa distribuția uniformă a particulelor pe suprafața analizată, dimenisiunea lor medie fiind de la 2.71 nm, în cazul TPP, la 23 nm în cazul TMPP, care are tendința să formeze agregate mai mari decât celelalte porfirine studiate.

OBȚINEREA CELULELOR FOTOVOLTAICE SENSIBILIZATE CU STRUCTURI ORGANICE (DSSC) ȘI CARACTERIZAREA LOR DIN PUNCT DE VEDERE ELECTRIC

Coloranții folosiți pentru acest studiu au fost tetrafenilporfirina de paladiu (Pd-TPP) și tetrafenilporfirina de wolfram (WCl₄TPP). Pentru prepararea soluției de colorant s-au transferat 35,7 mg colorant la 50 ml solvent pe bază de cloroform și alcool etilic (1:1 v/v). Prepararea soluției s-a realizat, la temperatura camerei, în Laboratorul de Preparare Probe, existent în ICSTM, Universitatea Valahia din Târgoviște.

Apoi, electrodul de TiO₂ a fost imersat în soluție de TPP-Pd, respectiv în soluție de WCl₄TPP de concentrație 0,993*10⁻³ M și lăsat în soluție timp de 6 h, în mediu de întuneric, la temperatura camerei, pentru asigurarea pătrunderii complete a colorantului.

Descrierea etapelor de obținere a celulelor DSSC

În cadrul acestui studiu, celulele fotovoltaice sensibilizate cu structuri organice au fost obținute după următorul plan:



Figura 7.1. Schema de obținere a celulelor DSSC

Etapele de obținere a celulelor DSSC sunt prezentate în cele ce urmează, astfel:

A. Depunerea pe electrodul din FTO, ITO, AgPDMS sau ITO-PET a nanoparticulelor de TiO₂

Electrozii de FTO, ITO, AgPDMS sau ITO-PET s-au fixat de suportul echipamentului pentru depunere prin spin-on cu suprafața conductoare în sus. S-a pipetat pasta de TiO₂ și, datorită vitezei mari de rotație s-a obținut un strat uniform de aproximativ câțiva µm.

După ce banda adezivă a fost dezlipită, electrozii rigizi cu depunerile de TiO₂ au fost așezați pe o plită ce asigură 400 °C. Electrozii flexibili au fost uscați în etuvă la o temperatură mai scăzută pentru a permite fixarea nanoparticulelor de TiO₂ de materialul conductor.

B. Sensibilizarea celulei fotovoltaice cu colorant

Pentru desfășurarea corectă a acestei etape a fost necesar să fie asigurat un mediu de întuneric, deoarece coloranții porfirinici, sub acțiunea luminii, se pot denatura.

Sensibilizarea s-a realizat în cutii Petri, durata întregului proces fiind de aproximativ 6 h.

C. Aplicarea pe suprafața contraelectrodului a catalizatorului din grafit

Aplicarea catalizatorului de grafit pe suprafața contraelectrodului s-a realizat prin spreiere cu ajutorul unui spray cu grafit N-77.

D. Asamblarea electrozilor în celulă

În cadrul procesului de asamblare, electrozii trebuie să fie poziționați cu părțile conductoare spre interior, iar fixarea celor 2 electrozi s-a realizat cu ajutorul a două cleme. În lateral trebuie lăsat un spațiu pentru ca celula să poată fi măsurată electric.

E. Adăugarea electrolitului

În cadrul acestei etape, electrolitul a fost adăugat cu ajutorul unei pipete, iar cantitatea pipetată a fost ajustată până în momentul în care tot spațiul dintre plăcuțe a fost cuprins de soluția de electrolit.

Astfel, s-au realizat două seturi a câte trei celule DSSC fiecare:

Structura celulelor obținute - Setul I

o celulă având ca anod sticla FTO, element de tip n – pasta de TiO₂, element de tip p
– tetrafenilporfirina de paladiu, electrolit pe bază de iodură de potasiu, catod – sticla FTO având depus un strat de grafit pe suprafața conductoare;

o celulă având ca anod sticla ITO, element de tip n – pasta de TiO₂, element de tip p
– tetrafenilporfirina de paladiu, electrolit pe bază de iodură de potasiu, catod – sticla ITO având depus un strat de grafit pe suprafața conductoare;

o celulă având ca anod elastomerul PDMS având depus un strat conductor de Ag,
 element de tip n – pasta de TiO₂, element de tip p – tetrafenilporfirina de paladiu, electrolit pe bază
 de iodură de potasiu, catod – elastomerul PDMS având depus un strat de grafit pe suprafața
 conductoare.

Celulele obținute în setul I sunt prezentate în figura 7.5.



ITO/DSSC

FTO/DSSC

AgPDMS/DSSC

Figura 7.5. Celulele obținute în setul I

Structura celulelor obținute - Setul II

- o celulă având ca anod sticlă ITO, ca material de tip n TiO₂ anataz pastă depus pe sticla ITO prin spin-coating, ca și colorant tetrafenil porfirina de wolfram (WCl4-TPP), electrolit pe bază de iodură de potasiu, iar ca și catod sticlă ITO cu TiO2 pe care s-a depus prin spreiere grafit;

- o celulă având ca anod sticlă FTO, ca material de tip n TiO₂ anataz pastă depus pe sticla FTO prin spin-coating, ca și colorant porfirina WCl₄-TPP, electrolit pe bază de iodură de potasiu, iar ca și catod sticlă FTO cu TiO2 pe care s-a depus prin spreiere grafit;

- o celulă având ca anod polimer ITO-PET, ca material de tip n TiO₂ anataz pastă depusă pe ITO-PET prin spin-coating, ca și colorant porfirina WCl₄-TPP, electrolit pe bază de iodură de potasiu, iar ca și catod ITO-PET cu TiO₂ pe care s-a depus prin spreiere grafit.

Celulele obținute în setul II sunt prezentate în figura 7.6.



ITO-PET/DSSC





FTO/DSSC *Figura 7.6.* Celulele obținute în setul II

Caracterizarea din punct de vedere electric și randamentul cuantic al celulelor fotovoltaice sensibilizate cu coloranți (DSSC)

De mare interes în cercetarea-dezvoltarea celulelor solare sensibilizate cu structuri organiceeste determinarea relației dintre performanța celulei și metodele, respectiv materialele folosite pentru obținerea acestuia. Datorită naturii acestor celule DSSC, proprietățile optice și electrice ale materialului sunt cele mai importante și definesc performanța acestora.

În cadrul laboratorului "Celule și module fotovoltaice. Testare și caracterizare" din ICSTM s-a efectuat caracterizarea din punct de vedere electric și eficiența cuantică a celulelor obținute, conform standardelor în vigoare.

Răspunsul spectral este determinat prin măsurarea eficienței de conversie a fotonilor incidenți monocromatici în curent, iar imaginea obținută pentru cele trei tipuri de celule analizate este prezentată în figura 7.8.



Figura 7.8. Răspunsul spectral pentru celulele DSSC realizate în setul I (— PDMS, — ITO, — FTO)

Din graficul obținut reiese faptul că cel mai bun răspuns spectral a fost dat de celula DSSC cu FTO.

Eficiența cuantică este similară, din punct de vedere conceptual, cu răspunsul spectral. Eficiența cuantică indică numărul de electroni produși de celula solară în comparație cu numărul de fotoni care cad asupra dispozitivului, în timp ce răspunsul spectral reprezintă raportul dintre curentul generat de celula solară și puterea care cade pe aceasta.

Două tipuri de eficiență cuantică a unei celule solare sunt adesea luate în considerare: eficiența cuantică externă (EQE), definită ca raportul dintre numărul de perechi electron-gol generați sub acțiunea luminii și ulterior colectați la electrozii celulei și numărul de fotoni incidenți pe suprafața iluminată a probei în condiții de scurt circuit, respectiv eficiența cuantică internă (IQE), definită ca raportul dintre numărul de purtători de sarcină colectați de celula solară și numărul de fotoni de o anumită energie care strălucesc asupra celulei solare din exterior și sunt absorbiți de celulă.

Graficul eficienței cuantice externe obținut pentru cele trei celule din setul I analizate este prezentat în figura 7.9.



Figura 7.9. Eficiența cuantică externă pentru celulele DSSC din setul I (PDMS, — ITO, FTO)

Din graficul obținut observăm faptul că cea mai ridicată eficiență cuantică externă o prezintă celula DSSC cu ITO.

Graficul eficienței cuantice interne obținut pentru cele trei celule din setul I analizate este prezentat în figura 7.10.



Figura 7.10. Eficiența cuantică internă pentru celulele DSSC din setul I (PDMS, ITO, FTO)

Analizând graficul obținut observăm faptul că cea mai ridicată eficiență cuantică internă o prezintă celula DSSC cu ITO.

Graficul răspunsului spectral obținut pentru cele trei celule din setul II analizate este prezentat în figura 7.11.



Figura 7.11. Răspunsul spectral al celulelor DSSC obținute din setul II (— celula cu ITO-PET, — celula cu sticlă ITO, — celula cu sticlă FTO)

Din graficul obținut observăm faptul că cel mai bun răspuns spectral îl prezintă celula DSSC cu ITO.

Graficul eficienței cuantice externe obținut pentru cele trei celule din setul II analizate este prezentat în figura 7.12.



Figura 7.12. Eficiența cuantică externă pentru DSSC obținute din setul II (— celula cu ITO-PET, — celula cu sticlă ITO, — celula cu sticlă FTO)

Analizând graficul obținut observăm faptul că cea mai ridicată eficiență cuantică externă o prezintă celula DSSC cu sticlă ITO.

Graficul eficienței cuantice interne obținut pentru cele trei celule din setul II analizate este prezentat în figura 7.13.



Figura 7.13. Eficiența cuantică internă pentru DSSC obținute din setul II (— celula cu ITO-PET, — celula cu sticlă ITO, — celula cu sticlă FTO)

Analizând graficul obținut observăm faptul că cea mai ridicată eficiență cuantică internă o prezintă celula DSSC cu sticlă ITO. Măsurarea parametrilor electrici ai celulelor realizate s-a efectuat utilizând simulatorul solar Oriel Sol3A, clasă AAA, echipament existent în laboratoarele ICSTM. Caracteristicile I-V obținute și parametrii electrici curespunzători celor trei celule din setul I sunt prezentate în figura 7.14, respectiv în tabelul 7.1.



Figura 7.14. Caracteristica I-V pentru celulele DSSC din setul I realizate

Tip celulă / substrat semiconductor transparent	V _{oc} [V]	I _{sc} [A]	I _{MP} [A]	V _{MP} [V]	FF [%]	η[%]
DSSC / PDMS	0.4959	0.0252	0.0227	0.3688	67	0.35
DSSC / ITO	0.5869	0.1230	0.1102	0.3896	59	1.71
DSSC / FTO	0.5805	0.1054	0.0971	0.4377	69	1.70

Tabelul 7.1. Valorile parametrilor electrici ai celulelor DSSC din setul I

În tabelul 7.1, tensiunile de circuit deschis (Voc) ale acestor celule au prezentat valori ridicate, acesta fiind un parametru cheie în evaluarea performanțelor celulelor DSSC. În același timp, factorii de umplere (FF) ai celulelor DSSC investigate sunt toți mai mari de 40%, ceea ce indică faptul că dispozitivul prezintă o capacitate de conversie fotoelectrică destul de bună, ținând cont de datele oferite de literatura de specialitate. Cea mai ridicată eficiență (adică 1,70 și 1,71) a fost obținută pentru ambele substraturi de sticlă acoperite cu oxizi conductor transparenți.

Caracteristicile I-V obținute și parametrii electrici curespunzători celor trei celule din setul II sunt prezentate în figura 7.15, respectiv în tabelul 7.2.



Figura 7.15. Caracteristica I-V pentru celulele DSSC din setul II realizate

Tabelul 7.2. Valorile parametrilor electrici ai celulelor DSSC din setul II

Tip celulă / substrat semiconductor transparent	V _{oc} [V]	Isc [A]	I _{MP} [A]	V _{MP} [V]	FF[%]	η[%]
DSSC / ITO-PET	0.526	0.071	0.052	0.465	65	3.88
DSCC / ITO	0.573	0.099	0.546	0.080	77	7.04
DSSC / FTO	0.511	0.092	0.088	0.406	76	5.76

În tabelul 7.2, tensiunile de circuit deschis (Voc) ale acestor celule au prezentat, de asemenea, valori ridicate. În același timp, asemenea celulelor din setul I, factorii de umplere (FF) ai DSSC investigate au toți valori mai mari de 40%, ceea ce indică faptul că dispozitivele prezintă o capacitate de conversie bună. Cea mai mare eficiență (și anume, 7,04 și 5,76) a fost obținută pentru ambele substraturi de sticlă acoperite cu oxizi conductor transparenți.

REZULTATE ORIGINALE

Prezenta teză de doctorat se referă la realizarea unor celule solare sensibilizate cu structuri organice (DSSC), și anume coloranți fotosensibilizatori baze libere sau complecși metalici din clasa porfirinelor și ftalocianinelor, ușor de realizat la un cost redus, cu eficiențe ridicate de conversie ale acestora și durată de viață mai mare. Celulele solare sau celulele fotovoltaice sunt considerate candidați majori pentru obținerea energiei de la soare, deoarece pot converti lumina soarelui direct în energie electrică, pot furniza energie pe termen lung la un cost de funcționare redus și pot fi lipsite de poluare asociate cu generarea de energie.

Teza de doctorat cu titlul "CERCETĂRI PRIVIND CONVERSIA FOTOVOLTAICĂ A ENERGIEI SOLARE CU AJUTORUL CELULELOR FOTOVOLTAICE SENSIBILIZATE CU STRUCTURI ORGANICE (DSSC)" prezintă elemente de originalitate care provin din: obținerea membranelor din PDMS și integrarea lor în celule ce conțin în structura lor colorantul porfirinic Pd-TPP, obținerea unei celule flexibile din folie de ITO-PET care conține în structura sa colorantul porfirinic WCl4TPP și obținerea unui randament de conversie de 7,04% cu ajutorul unei celule DSSC cu sticlă ITO ce folosește colorantul porfirinic WCl4-TPP. *Pentru aceste celule ce prezintă randamentul de peste 7% s-a depus cererea de brevet A00060/08.02.2022.*

Principalele tipuri de celule solare bazate pe aceste materiale organice sunt: celule solare sensibilizate cu structuri organice (DSSC), celule solare cu heterojuncțiune polimerică (PSC) și celule solare cu perovskit (PVSC).

O celulă DSSC este constitută din: un fotoelectrod, un colorant, electrolit, contra-electrod. În fabricarea celulelor fotovoltaice sensibilizate cu coloranți - DSSC, unul din cele mai importante aspecte îl reprezintă alegerea materialului potrivit pentru fabricarea fotoelectrodului. Această componentă trebuie să aibă bandă de conducție, densitate mare de electroni pentru a evita recombinarea acestora, suprafață mare și să fie semiconductor. Astfel, este asigurată absorbția maximă a luminii de către moleculele de colorant, nefiind afectate proprietățile electrice ale celulei. În mod frecvent, oxizii metalici semiconductori utilizați ca materiale pentru fotoelectrod sunt materiale oxidice de tipul dioxidul de titan (TiO₂), oxidul de zinc (ZnO), dioxidul de staniu (SnO₂), pentoxidul de niobiu (Nb₂O₅) sau titanatul de stronțiu (SrTiO₃).

Dintre acestea, fotoelectrodul pe bază de nanoparticule de TiO₂ sau ZnO este utilizat, în mod obișnuit, pentru obținerea celulelor DSSC.

În general, în celulele fotovoltaice sensibilizate cu structuri organice, este folosit TiO₂ sub formă de anataz, deoarece acesta prezintă o stabilitate ridicată și o bandă interzisă mare. Particulele nanometrice de TiO₂ au proprietatea de a filtra lumina soarelui, absorbind în principal componenta UV a radiației provenite de la soare, la lumina vizibilă fiind transparente.

În cazul celulelor DSSC, substratul de sticlă conductoare joacă un rol important atât în transmiterea luminii incidente cât și în colectarea electronilor. Astel, transmitanța și conductivitatea sunt importante, în egală măsură. Cele mai intalnite sticle conductoare sunt oxidul de staniu dopat cu indiu (ITO), oxidul de staniu dopat cu fluor (FTO), oxidul de zinc dopat cu aluminiu (AZO), oxidul de staniu dopat cu antimoniu (ATO), etc. Dintre acestea, ITO și FTO sunt cele mai utilizate, pe scară largă, în DSSC-uri. Sticla ITO prezintă o transparență mare și o conductivitate electrică ridicată, la temperatura camerei, ceea ce face din ea un candidat important pentru substraturile de electrozi în DSSC-uri. Cu toate acestea, indiul este un element rar, iar folosirea ITO este limitată. Mai mult decât atât, conductivitatea stratului ITO este distrusă destul de mult la temperaturi ridicate. Atunci când sticla ITO este încălzită la temperaturi mai mari de 300°C, rezistența sa electrică crește de peste trei ori, ceea ce reduce alimentarea cu electroni și conductivitatea substraturilor.

Ca și semiconductor dopat cu diferite elemente (cel mai adesea cu F și Sb), SnO₂ este folosit și ca electrod transparent în aplicații fotovoltaice. SnO₂ are avantajul de a fi un material relativ ieftin atât din punct de vedere al prelucrării brute cât și pentru că se pretează la depunerea straturilor subțiri cu ajutorul unor metode simple. În aplicații fotovoltaice este folosit în special în celule solare cu heterojoncțiuni intrinsece cu straturi subțiri și înrudite (precum a-Si, DSSC). Straturile subțiri de SnO₂:F (FTO) au o bandă interzisă directă de 3,6 eV, iar rezistivitatea este de $6 \times 10^{-4} \Omega$ cm.

Substraturi polimerice conductoare

În prezent, polietilenultereftalat (PET) și polietilen naftalat (PEN) sunt cel mai des utilizate substraturi din plastic. Filmul ITO depus pe o peliculă PET (ITO/PET) sau pe o peliculă PEN (ITO/PEN) sunt cele mai des utilizate substraturi polimerice conductoare în celulele DSSC.

Substraturile polimerice conductoare ITO/PET și ITO/PEN din comerț sunt obținute prin pulverizare magnetronică (sputtering) a ITO pe substraturile PET și PEN și apoi sunt recoapte la temperaturi ridicate. Substratul ITO/polimer cu impedanță ridicată este utilizat în principal la ecranul tactil din comunicațiile mobile. Substratul ITO/polimer cu impedanță scăzută este utilizat în principal în domenii cu cerințe ridicate de conductivitate, cum ar fi electrozii transparenți pentru celulele solare, materialele pentru electrozi în dispozitivele electrocromice, comutatoarele cu membrană etc. Ambele tipuri de substraturi polimerice conductoare au o transparență ridicată (>80%) în spectrul vizibil, o rezistență scăzută de 10-15 Ω , care este apropiată de valoarea tipică a sticlei acoperite cu FTO (7-15 Ω), o termo-stabilitate ridicată, o permeabilitate scăzută la umiditate și o stabilitate chimică ridicată. În comparație cu substratul PET, substratul PEN are o rezistență mai bună la căldură, rezistență la apă, rezistență la radiații și un modul Young mai mare.

Electrolitul este o parte foarte importantă a unei celule fotovoltaice sensibilizate cu coloranți. Rolul acestuia este de a regenera moleculele de colorant oxidate și de a finaliza circuitul electric prin medierea electronilor de un electrod la celălalt. Electrolitul trebuie să aibă o conductivitate electrică mare pentru a asigura schimbul de sarcină între contrelectrodși materialul semiconductor (nanoparticulele de TiO₂).

Un factor cheie pentru un electrolit este ca acesta să nu se piardă prin scurgeri, să aibă stabilitate termică, chimică, electrochimică și optică lungă. În nici un caz, electrolitul nu trebuie să aibă absorbanță în domeniul absorbției colorantului.

Există trei categorii de electroliți utilizați în prezent pentru fabricarea celulelor fotovoltaice sensibilizate cu coloranți:

- electroliții lichizi I⁻/I₃⁻ pe bază de solvenți organici (în general acetonitril);
- electroliți lichizi anorganici ionici pe bază de săruri sau amestec de săruri;
- electroliți solizi.

Cei mai utilizați electroliți lichizi sunt cei pe bază de KI, NaI, LiI și R4NI în solvenți, precum acetonitrilul, carbonatul de propilenă, propionitrilul sau etanolul.

Etapele de realizare și testare a unei DSSC, au fost:

a. Depunerea nanoparticulelor de TiO₂ pe electrodul din FTO, ITO

Se fixează electrodul de FTO, ITO sau ITO-PET și se depune prin spin-on pasta de TiO₂, care datorită vitezei mari de rotație se obține un strat uniform de aproximativ câțiva µm. În primul rând, substraturile conductoare transparente (ITO, FTO și, respectiv, ITO-PET au fost curățate prin tratarea lor cu pulbere de spălare, etanol și alcool izopropilic (IPA).

Apoi, stratul semiconductor TiO_2 a fost depus prin tehnica de acoperire cu centrifugare până la o grosime de aproximativ 25 μ m și recoapte timp de 45 de minute în cuptoare la 450 °C.

b. Sensibilizarea celulei fotovoltaice cu colorant:

Electrozii cu depunerile de TiO₂ au fost imersați într-un vas Petri în care se găsesc 20 ml de soluție sensibilizator în etanol (20 mM, 25 °C), timp de 6 h, după care **electrozii sub formă de plăcuțe** sunt clătite cu apă distilată.

c. Adăugarea de electrolit între cele două suprafețe:

Adăugarea electrolitului se face cu o pipetă, iar cantitatea este ajustată în așa fel încât tot spațiul dintre plăcuțe să fie prinsă de electrolit.

d. Aplicarea catalizatorului din grafit pe suprafața conductoare a contra-electrodului:

Aplicarea catalizatorului de grafit pe suprafața celui de al doilea electrod este o operațiune foarte simplă. Pentru această etapă s-a folosit un spray cu grafit.

e. Asamblarea electrozilor într-o celulă, poziționându-i cu părțile conducătoare spre interior:

Fixarea celor doi electrozi se face cu două cleme si integrarea celulei în circuitul electric se face în așa fel încât un conductor să fie legat la un electrod, iar celălalt conductor de al doilea electrod.

Pentru setul I, tensiunile de circuit deschis (Voc) ale acestor celule au prezentat valori ridicate, acesta fiind un parametru cheie în evaluarea performanțelor celulelor DSSC. În același timp, factorii de umplere (FF) ai celulelor DSSC investigate sunt toți mai mari de 40%, ceea ce indică faptul că dispozitivul prezintă o capacitate de conversie fotoelectrică destul de bună, ținând cont de datele oferite de literatura de specialitate. Cea mai ridicată eficiență (adică 1,70 și 1,71) a fost obținută pentru ambele substraturi de sticlă acoperite cu oxizi conductor transparenți.

Pentru setul II, tensiunile de circuit deschis (Voc) ale acestor celule au prezentat, de asemenea, valori ridicate. În același timp, asemenea celulelor din setul I, factorii de umplere (FF) ai DSSC investigate au toți valori mai mari de 40%, ceea ce indică faptul că dispozitivele prezintă o capacitate de conversie bună. Cea mai mare eficiență (și anume, 7,04 și 5,76) a fost obținută pentru ambele substraturi de sticlă acoperite cu oxizi conductor transparenți.

CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE DE CERCETARE

Celulele fotovoltaice sensibilizate cu structuri organice (DSSC) au atras un interes deosebit încă de la primul articol publicat de Grätzel și colaboratorii săi datorită costurilor scăzute și a randamentului de conversie ridicat, comparativ cu cel al celulelor solare convenționale cu Si sau GaAs. În contextul creșterii nevoilor energetice ale omenirii, a reducerii rezervelor de combustibil și a creșterii alarmante a poluării, este imperios necesar să se găsească surse de energie alternativă ieftine și nepoluante, iar celulele fotovoltaice exploatează o resursă inepuizabilă. În principiu, aceste sisteme se bazează pe sensibilizarea filmelor de oxizi cu ajutorul unui colorant sau al altui compus ce poate injecta electroni prin fotoexcitare. Primele celule DSSC utilizau ca sensibilizatori pe bază de complecși de ruteniu. Aceștia prezintă avantajul unui mecanism foarte eficient de injecție a electronilor în stratul de oxid și o mare stabilitate în timp. Au însă marele dezavantaj al costului și al disponibilității limitate ca urmare a faptului că conțin metale nobile.

Provocarea majoră în fabricarea și comercializarea celulelor DSSC o reprezintă eficiența scăzută a conversiei și stabilitatea celulei. Pentru a îmbunătăți performanța celulelor DSSC se sugerează câteva direcții de cercetare, și anume:

- îmbunătățirea stabilității colorantului prin găsirea parametrilor optimi pentru a încetini degradarea lui;

- îmbunătățirea structurii colorantului pentru a absorbi mai multă lumină la lungimi de undă mai mari, 780-2500 nm;

- îmbunătățirea morfologiei semiconductorilor pentru a obține cea mai bună conducție electronică pentru a reduce curentul de întuneric;

- utilizarea aditivilor de coloranți și electroliți pentru a îmbunătăți performanța celulei;
- îmbunătățirea contactului mecanic între cele doi electrozi.

În cazul celulelor DSSC, materialele semiconductoare de tip p sunt sensibilizatorii (coloranții) fotoactivi. Pentru a putea funcționa eficient într-o celulă DSSC, colorantul trebuie să îndeplinească mai multe cerințe, și anume:

- Colorantul trebuie să aibă un spectru de absorbție cât mai larg, de preferat și în zona IR apropiat pentru a colecta câți mai mulți posibili fotoni;
- Coeficientul mare de extincție să permită ca colorantul să fie folosit în filme semiconductoare foarte subțiri;
- Trebuie ca acesta să se fixeze foarte strâns de suprafața semiconductorului pentru o stabilitate mai mare;
- Nivelele de energie trebuie să se potrivească cu banda de conducție a semiconductorului și cu potențialul redox al conductorului de goluri;
- Sinteza acestor compuși trebuie să fie foarte simplă pentru o producție la scară mare;
- Toxicitate redusă și posibilitatea reciclării;
- Fotostabilitate foarte ridicată pentru a putea fi folosit minim 20 de ani;
- Obținerea unei durate de viață lungi a electronilor injectați prin blocarea mecanismelor de recombinare.

Astfel, alegerea materialelor este foarte importantă în fabricarea și desfășurarea DSSC, deoarece eficiența conversiei și stabilitatea celulei nu depind de un singur factor singur.În ultima vreme se urmărește găsirea unor coloranți organici care să înlocuiască complecșii de ruteniu. Au fost deja studiate porfirinele (proces similar cu al fotosintezei), ftalocianinele (aplicații în zona fotochimiei, a fototerapiei), merocianinele (împumutate din fotografie, unde joacă un rol similar), cumarinele, amestecurile de coloranți care să absoarbă lumină în toată zona spectrului (amestecuri de porfirine și ftalocianine) și naftocianinele care absorb selectiv în zona infraroșu apropiat (700-920nm) pentru construcția celulelor solare transparente.

Cu ajutorul spectroscopiei FT-IR s-a putut identifica prezența unor grupări funcționale polare din structura moleculelor compușilor organici.

Spectroscopia Raman a oferit informații detaliate asupra vibrațiilor moleculare. Întrucât aceste vibrații depind de tăria și tipul legăturilor chimice, spectroscopia Raman a fost utilă nu doar în identificarea moleculelor ci și în studiul interacțiunilor intra- și intermoleculare.

Cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj (SEM) s-au obținut informații relevante în legatură cu structura și starea suprafețelor materialelor analizate și, de asemenea, informații referitoare la topografia suprafeței probei. Spectroscopia de radiație X cu dispersie de energie (EDS) a ajutat la identificarea elementelor chimice conținute în probă.

Difractometria cu raze X a fost utilizată pentru a investiga structura cristalografică a materialelor. Analiza calitativă (analiza de fază) s-a putut face datorită comparării difractogramei obținute din probă cu un număr foarte mare de modele incluse în bazele de date oficiale.Utilizând tehnica microscopiei electronice cu baleaj (SEM) s-a putut studia morfologia suprafețelor materialelor conductoare transparente înainte și după depunerea de nanoparticule de TiO₂.

De asemenea, utilizând tehnica AFM s-a putut studia topografia suprafețelor materialelor conductoare transparente înainte și după depunerea de nanoparticule de TiO₂ și au putut fi evaluați parametrii de rugozitate.

Pentru primul set de celule cel mai bun răspuns spectral îl oferă celula DSSC cu sticlă FTO, iar celula DSSC cu sticlă ITO prezintă cea mai ridicată eficiență cuantică externă și internă. **Pentru setul doi** de celule DSSC, celula cu sticlă ITO prezintă cel mai bun răspuns spectral, cea mai ridicată eficiență cuantică externă și internă, dar și un randament de conversie destul de bun (7,04%).

Ținând cont de valorile scăzute ale parametrilor de rugozitate ai probelor analizate, de valorile măsurate ale rezistenței electrice și de caracteristicile I-V obținute putem afirma că FTO, ITO, AgPDMS și ITO-PET pot fi utilizați cu succes ca electrozi ai celulelor fotovoltaice sensibilizate cu coloranți organici.

Cel mai important pas în cadrul cercetărilor viitoare este de a realiza celule DSSC cu un randament de conversie superior celor realizate. Pentru a putea realiza acest lucru trebuie perfecționată tehnica de depunere a nanoparticulelor de TiO₂. O tendință de cercetare viitoare ar putea fi realizarea de celule solare pe bază de perovskit.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Hasanuzzaman M., Rahim N.A., Hosenuzzaman M., Saidur R., Mahbubul I.M., Rashid M.M., *Energy savings in the combustion based process heating in industrial sector*, Renewable & Sustainable Energy Reviews, vol. 16, pag. 4527-4536, 2012.

2. Mekhilef S., Saidur R., Safari A., *A review on solar energy use in industries*, Renewable & Sustainable Energy Reviews, vol. 15, pag. 1777-1790, 2011

3. Grätzel, M., *Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells*, Inorganic Chemistry, vol. 44, nr. 20, pag. 6841–6851, 2005.

4. Lee, W.J., Ramasamy, E., Lee, D.Y., Song, J.S., *Dye-sensitized solar cells: Scale up and current–voltage characterization*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 91, pag. 1676–1680, 2007.

5. Cao, W., Xue, J., *Recent progress in organic photovoltaics: device architecture and optical design*, Energy & Environmental Science vol. 7, nr. 7, pag. 2123-2144, 2014.

6. Sugathan, V., John, E., Sudhakar, K., *Recent improvements in dye sensitized solar cells: a review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 52, pag. 54–64, 2015.

7. Bréchignac, C., Houdy P., Lahmani M., *Nanomaterials and Nanochemistry*, editura Springer, 2008.

8. Yoo, B., Kim, K., Lee, D., Ko, M., Lee, H., Kim, Y., Kim, W., Park, N., *Enhanced charge collection efficiency by thin-TiO₂-film deposition on FTO-coated ITO conductive oxide in dye-sensitized solar cells*, Journal of Materials Chemistry, vol. 20, pag. 4392-4398, 2010.

9. Kawashima, T., Ezure, T., Okada, K., Matsui, H., Goto, K., Tanabe, N., *FTO/ITO double-layered transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 164, nr. 1-3, pag. 199-202, 2004.

10. Sima, C., Grigoriu, C., Antohe, Ş., *Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO*, Thin Solid Films, vol. 519, nr. 2, pag. 595-597, 2010.

11. Gossen, K., Ehrmann, A., *Influence of FTO glass cleaning on DSSC performance*, Optik, vol. 183, pag. 253-256, 2019.

12. Jiang, A., Wei, G., Tingli, M., Small, Enhanced Photoconversion Efficiency of All-Flexible Dye-Sensitized Solar Cells Based on a Ti Substrate with TiO₂ Nanoforest Underlayer, vol. 8, pag. 3427-3431, 2012.

13. Lim, J. H., Ko, Y. H., Leem, J. W., Yu J. S., *Improvement in light harvesting of dye-sensitized solar cells with antireflective and hydrophobic textile PDMS*, Optics Express, vol. 23, nr. 3, pag. 169-179, 2015.

14. Yu, H., Zhang, S., Zhao, H., Will, G., Liu, P., *An efficient and low-cost TiO₂ compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells*, Electrochimica Acta, vol. 54, pag. 1319-1324, 2009.

15. Archana, P.S., Gupta, A., Yusoff, M.M., Jose, R., *Tungsten doped titanium dioxide nanowires for high efficiency dye-sensitized solar cells*, Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 16, pag. 7448–7454, 2014.

16. Prabavathy, N., Shalini, S., Balasundaraprabhu, R., Velauthapillai, D., Prasanna, S., Muthukumarasamy, N., *Enhancement in the photostability of natural dyes for dye sensitized solar cell (DSSC) applications: a review*, International Journal of Energy Research, vol. 41, pag. 1372–1396, 2017.

17. Diaz-Uribe, C., Vallejo, W., Camargo, G., Muñoz-Acevedo, A., Quiñones, C., Schott, E., Zarate, X., *Potential use of an anthocyanin-rich extract from berries of Vaccinium meridionale Swartz as sensitizer for TiO*² *thin films-an experimental and theoretical study*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 384, art. nr. 112050, 2019.

20. Simona-Florentina Pop, Rodica-Mariana Ion, *Studiu spectroscopic si de analiza termica al unor agregate supramoleculare porfirina-ftalocianina*, Simpozion ICECHIM, 2009.

21. R.M. Ion, M. Grigorescu, F. Scarlat, V. Niculescu, K.Gunaydin, *Spectroscopic study of some supramolecular aggregates porphyrins-phthalocyanines and their implications in photomedicine*, Simpozion ICECHIM, 2010.

22. Kosyachenko, L.A., Book: Solar cells – dye-sensitized devices, InTech, 2011.

23. Wu, J. et al., *Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells*, Pure and Applied Chemistry, vol. 80, nr. 11, pag. 2241-2258, 2008.

24. Gu, P. et al., Influence of electrolyte proportion on the performance of dye-sensitized solar cells, AIP Advances, vol. 7, pag. 1012 – 1019, 2017.

25. Yu, Z., Vlachopoulos, N., Gorlov, M., Kloo, L., *Liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells*, Dalton Transaction, vol. 40, pag. 112-118, 2011.

26. Chen, C. Y., Wu, S. J., Wu, C. G., Chen, J. G., Ho, K. C., *A Ruthenium Complex with Superhigh Light – Harvesting Capacity for Dye–Sensitized Solar Cells*, Angewandte Chemie, vol. 118, nr. 35, pag. 5954-5957, 2006.

27. Li, L. L., Diau, E. W. G., *Porphyrin-sensitized solar cells*, Chemical Society Reviews, vol.42, nr. 1, pag. 291-304, 2013.

28. Suyitno, S., Saputra, T. J., Supriyanto, A., Arifin Z., *Stability and efficiency of dye-sensitized solar cells*, Spectrochimica Acta, Part A - Molecular and BiomolecularSpectroscopy, vol. 148, pag. 99-104, 2015.

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PUBLICATE ÎN DOMENIUL TEZEI DE DOCTORAT ÎN REVISTE INDEXATE ÎN BAZE DE DATE INTERNAȚIONALE

Articole ISI:

 Olteanu, L., Ion, R.-M., Ştirbescu, R.-M., Teodorescu, S., Leţ, D.-D., Gurgu, I. V., Olteanu R. L., *Palladium(II)-Porphyrin Complexes as Efficient Sensitizers for Solar Energy Conversion*, Journal Of Science And Arts, vol. 21, nr. 2 (55), pag. 557-568, 2021; https://doi.org/10.46939/J.Sci.Arts-21.2-b05. AIS: 0.060 (WOS:000668566900021). http://www.josa.ro/en/index.html?http%3A//www.josa.ro/en/josa.html

Articole BDI:

1. Olteanu, L., Ion, R. M., Teodorescu, S., Ştirbescu, R. M., *Spectral Characterization of Macro-Heterocyclic Compound RhTMPyP/ZnTSPc*, The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati, Fascicle IX - Metallurgy and Materials Science, vol. 1, pag. 59-64, 2021; http://www.fascicula9.ugal.ro/uploads/pdf/A9_1_2021.pdf

2. Olteanu, L., Ion, R. M., Bucurică, I. A., Gurgu, I. V., Dulamă, I. D., Teodorescu, S., *ITO and FTO coated glass characterization using SEM and AFM techniques*, Bulletin of the Transilvania University of Braşov. Engineering Sciences. Series I, vol. 12 (61), nr. 2, pag. 41-46, 2019; https://webbut.unitby.ro/index.php/Series_I/article/view/1101/985

3. Olteanu, L., Ion, R. M., Teodorescu, S., Știrbescu, R. M., Dulamă, I.D., Bucurică, A.I., *New metallo-porphyrins for solar energy conversion*, Bulletin of the Transilvania University of Brasov - Engineering Sciences, Series I, vol. 10 (59), nr. 1, pag. 47-54, 2017;

http://rs.unitbv.ro/Bulletin/Series%20I/2017/BULETIN%20I%20PDF/Olteanu_L.pdf



MINISTRY OF EDUCATION VALAHIA UNIVERSITY OF TARGOVISTE IOSUD - DOCTORAL SCHOOL OF ENGINEERING SCIENCES FUNDAMENTAL DOMAIN ENGINEERING SCIENCES DOMAIN MATERIALS ENGINEERING

RESEARCH ON PHOTOVOLTAIC CONVERSION OF SOLAR ENERGY USING DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS (DSSC)

- DOCTORAL THESIS SUMMARY -

PhD SUPERVISER,

Prof. univ. dr. Rodica-Mariana ION

PhD STUDENT,

Eng. Liviu OLTEANU

TARGOVISTE

CONTENTS

ACKNOWLEDGMENTS AIM, OBJECTIVES AND STRUCTURE OF THE DOCTORAL THESIS STATE OF KNOWLEDGE

TRODUCTION

EXPERIMENTAL PART

MATERIALS AND INVESTIGATION TECHNIQUES USED IN THE STUDY
Specific materials analysed to be used in DSSC construction
Fourier transform infrared spectroscopy – FTIR10
RAMAN spectrometry 10
Scanning electronic microscopy and X-ray spectroscopy with energy dispersion (SEM-EDS)
X-ray diffraction (XRD)
Atomic force microscopy (AFM) 11
Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis)11

OWN CONTRIBUTIONS

MICROSCOPICAL AND SPECTRAL CHARACTERISATION OF MATERIALS USED
IN THE DSSC PRODUCTION PROCESS 12
Microscopical characterization of transparent conductive materials using SEM and AFM
investigation techniques 12
Fluorine-doped tin oxide (SnO ₂ :F) (FTO)12
Tin-doped indium oxide (In ₂ O ₃ :SnO ₂) (ITO)16
Polydimethylsiloxane (PDMS) based membranes19
Spectral and microscopical characterisation of DSSC sensitisers 22
Characterization of metallo-porphyrins using UV-Vis, FT-IR, SEM and EDS investigation
techniques
Characterisation of organic dye complexes using UV-Vis, FTIR, RAMAN and SEM
investigation techniques
Spectral characterisation of n-type materials
Spectral characterisation of electrolytes using UV-Vis technique

Microscopical surface characterization of transparent conductive materials using SEM	and
AFM investigation techniques after TIO ₂ nanoparticles deposition	45
OBTAINING DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS (DSSC) AND THEIR ELECTRICA	L
CHARACTERISATION	50
Description of the fabrication steps of DSSC	. 50
Electrical characterization and quantum yield of dye-sensitized solar cells (DSSC)	. 52
ORIGINAL RESULTS	. 58
GENERAL CONCLUSIONS AND RESEARCH PERSPECTIVES	. 62
BIBLIOGRAPHY	64

In the PhD Thesis Summary: * figures and tables keep the numbering from the PhD Thesis; ** the indicated bibliography is selective.

Keywords: DSSC, ITO, FTO, PDMS, ITO-PET, FT-IR, Raman, UV-Vis, SEM-EDS, XRD, AFM, porphyrin, phthalocyanine, metal oxides, electrolyte, quantum yield, efficiency

ACKNOWLEDGMENTS

The PhD thesis presents the results of the research activity carried out in the laboratories "Physical and structural characterization of matter", "Spectroscopy and spectrometry", "Testing and characterization of photovoltaic cells" and "Materials used in energy conversion" of the Institute of Multidisciplinary Research for Science and Technology (ICSTM) of Valahia University of Targoviste.

I would like to thank, in particular, Prof. Rodica-Mariana ION, Director of the Council for Doctoral Studies of the Valahia University of Targoviste and my PhD supervisor, for the great scientific and material support in the performance of the experiments and interpretation of the results obtained and for the support provided throughout the realization and completion of this work.

I would like to thank the ICSTM managers for all the support and facilitating the access to the research infrastructure and I also extend my warm thanks to my colleagues from ICSTM for their contribution to the analyses carried out and for their encouragement and moral support during all these years of research.

My sincere acknowledgments also go to the members of the thesis mentoring and public defense committees for kindly agreeing to serve on these committees, for their time in evaluating this thesis, and for the suggestions and recommendations that led to the final form of this PhD thesis.

My deepest thanks go to all my close friends, my wife and my son who have stood by me, understood and encouraged me in difficult times, and especially to my parents for their education, love and unconditional support throughout my professional training and beyond.

> Eng. Liviu OLTEANU Targoviste, 2022
AIM, OBJECTIVES AND STRUCTURE OF THE DOCTORAL THESIS

Since improving the conversion efficiency of dye-sensitized solar cells (DSSC) and ensuring their longest possible lifetime are current concerns in the materials science domain, **the aim** of this PhD thesis is to research the DSSC cells domain of and to obtain results that can be the starting point for further research in the future.

In order to carry out this study it was necessary to investigate a significant body of scientific work in the field of organic dye-sensitized solar cells. Thus, the theoretical research focused on the identification of current trends in the domain, the techniques required to obtain and analyse the materials used in the study and the experimental techniques used to examine the results obtained.

Obtaining innovative DSSC cells, testing them and further exploring this domain in order to optimize the photovoltaic energy conversion efficiency in the obtained cells is **the main objective** of this study.

Specific objectives:

- To obtain polydimethylsiloxane (PDMS) membranes used as photoanodes for flexible DSSC cells;

- Microscopic characterization of transparent conductive materials;

- Spectral characterization of n-type materials;

- Spectral characterization of sensitizers (dyes);

- Spectral characterisation of the electrolyte used in the DSSC process;

- Obtaining and electrical characterization of sensitized photovoltaic cells with organic structures.

Since 2002, the year of my employment at the Valahia University of Targoviste, in the Energy-Environment Research Department, my personal research has focused mainly on siliconbased photovoltaic cells. At that time, at the university, I discovered the Solar Amphitheatre, a landmark for the integration of solar energy in buildings in Romania. Research in the solar cells domain continued, and so I chose for my PhD thesis a topic addressing the issue of direct conversion of solar energy into electricity using DSSC cells.

I realized that these DSSC cells are considered one of the most promising photovoltaic technologies as an alternative to traditional solar cells due to their low-cost production methods, outstanding optical and mechanical properties, use of a wider light spectrum, more efficient conversion of stray light, and flexible design options.

Solar energy is an inexhaustible source of energy, and at the same time it is clean and extremely cost-effective. It also offers energy security because the 'fuel' of solar panels cannot be monopolised or taxed. It is free and anyone can benefit from it. Basically, with the installation of rooftop solar panels, anyone can have an independent source of electricity, which will certainly bring a considerable reduction in the cost of their electricity bill. The maintenance process is simple: the panels can be cleaned manually or automatically, depending on access.

The chosen topic is topical and of particular importance, a simple Web of Science search for the keyword *dye sensitized solar cell* returns over 20,000 publications. The DSSC market is also growing and has a wide range of applications. In addition, DSSC cells have the lowest environmental impact of all PV cell types. Thus, it can be said that the chosen topic is in line with international concerns.

The PhD thesis is structured in 9 chapters. The first four chapters present the state of the art in the complex and multidisciplinary photovoltaic cells domain, the materials and nanomaterials used to produce them and the techniques of thin-film vacuum deposition, while experimental research and personal contributions are the subject of the last five chapters.

Chapter I presents general notions on the issues addressed.

Chapter II deals with theoretical aspects of the photovoltaic effect, photophysical and photochemical processes involved in solar energy conversion, classification of solar cells, structure, operating principle, and advantages and disadvantages of using sensitised photovoltaic cells with organic structures.

Chapter III contains information on materials and nanomaterials that can be used in the process of obtaining sensitised photovoltaic cells with organic structures.

Vacuum deposition techniques for thin films by magnetron sputtering and centrifugation are detailed in **Chapter IV**.

The experimental part of the PhD thesis starts with **Chapter V**, where the specific materials used for the construction of DSSC cells, the main techniques used in this study and the equipment with which these techniques were put into practice are presented.

Chapter VI includes the spectral and microscopic characterization of the materials used in the DSSC fabrication process.

Chapter VII presents how to obtain sensitized photovoltaic cells with organic structures and their electrical characterization, **Chapter VIII** of the thesis highlights the original results, and **Chapter IX** presents the final conclusions and research perspectives.

Bibliographical references, list of published scientific papers, list of abbreviations and acronyms, list of tables and figures and appendices are presented at the end of this study.

INTRODUCTION

As energy is the driving force behind economic development, progress, modernisation and process automation, there is a growing interest in securing present and future energy needs. Currently, global energy sources are mainly fossil fuels. It is recognised today that producing energy directly from fossil fuels is not the most appropriate and sustainable way, as it results in the depletion of natural resources, is a major source of CO2 emissions and contributes greatly to the global warming process.

Renewable energy is the most appropriate way to meet the growing demand for energy and has already become a significant alternative in sustainable energy production. Renewable energy resources include wind energy, solar energy, hydropower, geothermal energy, biomass energy, ocean current and wave energy, tidal energy. With the exception of solar energy, which can be converted directly into electricity, specific technologies for producing electricity from these renewable resources involve the intermediate recovery of mechanical or thermal energy and its conversion into electricity. The use of renewable energy has advantages in terms of reducing emissions of toxic air contaminants as well as greenhouse gas emissions, thus ensuring environmental sustainability. Alternative energy resources are therefore becoming increasingly necessary as society can no longer rely solely on the use of fossil fuels.

Solar energy has many advantages over other energy sources, such as the already mentioned lack of CO₂ and other greenhouse gas emissions, the lack of toxic solid or liquid residues, and is a virtually inexhaustible resource.

Photovoltaic cells allow the direct conversion of solar energy into electricity. They are classified into two main types: (i) organic solar cells and (ii) inorganic solar cells. Conventional solar cells, which are silicon-based cells, are the most sought-after in the PV cell market due to their durability and high efficiency of around 15-20%.

However, silicon-based PV cells also have some drawbacks, such as: the process of obtaining these cells involves high energy consumption, higher ambient temperatures cause their efficiency to decrease, and highly pure silicon is increasingly difficult to source on the market.

For these reasons, the development of new materials for photovoltaic applications, including those of an organic nature, seems to offer multiple possibilities and is an important direction of current research efforts.

There are three types of organic solar cells (OSC), namely dye-sensitized solar cells (DSSC), polymer heterojunction solar cells (PSC) and perovskite solar cells (PVSC).

7

Of the three cell types, perovskite solar cells offer the highest power conversion efficiency (PCE). The most recent recorded PCE of perovskite solar cells is 23.3% in a single junction structure.

Problems with PVSC cells are due to the fact that they are quite unstable to moisture and oxygen, and the complexity of the manufacturing process creates significant complications in their commercialisation. PSC cells involve a complex manufacturing process and are also less efficient (10%), while DSSC cells are much easier to manufacture, and the PCE associated with them has continuously improved, increasing from 7% to ~14%.

Also, DSSC cells can operate efficiently in diffuse or weak sunlight, while silicon-based solar cells are not as efficient and operate quite inefficiently in such lighting conditions.

Thus, in an attempt to achieve a favourable production cost and at the same time an appreciable power conversion efficiency, solar cells based on organic materials have considerable advantages. The ability to adjust chemical properties, low weight and simplicity of the production process are some of the advantages of this type of cell. Although conventional solar cells have a higher energy conversion efficiency, more progress has been made towards organic solar cells.

Organic solar cells have the potential to provide the next generation of low-cost solar cells after silicon solar cells. The field of organic solar cells is closely linked to many other research areas, such as device physics, electronics and synthetic chemistry, where there are a large number of researchers.

In conclusion, from today's perspective, there will always be a challenge to research in the interdisciplinary field of organic solar cells to contribute to the development of the next generation of cells for renewable energy.

MATERIALS AND INVESTIGATION TECHNIQUES USED IN THE STUDY

Analysis and characterisation techniques are used for materials research, indirect characterisation of technological processes or for determining environmental and food quality. They also allow the determination of the characteristics of a wide range of materials, the investigation of new materials and the production of materials by modern manufacturing technologies.

Specific materials analysed to be used in DSSC construction

The following materials were used for this study:

• Fluorine-doped tin oxide (FTO, Sigma Aldrich) and indium oxide doped with tin oxide (ITO, Sigma Aldrich) were used to obtain the electrode of rigid DSSC cells. According to the manufacturer, this is actually a SnO₂:F coated glass in the case of FTO and an In₂O₃:SnO₂ coated glass in the case of ITO. Due to the exceptional properties of this transparent conductive oxide material, it can be successfully used in the construction of DSSCs.

• To obtain the electrode of flexible DSSC cells (polydimethylsiloxane-PDMS membranes) a two-component Sylgard 184 system, siloxane and curing agent (base - hardener - 10:1) from Dow Chemical Company was used, as mentioned. Subsequently, a thin conductive layer of approximately 20 nm was applied to the obtained polymer membranes using the sputtering method with the INTERCOVAMEX H2 equipment available in ICSTM. Also, for obtaining the ITO-PET electrode, a 10 x 20 cm plastic foil coated with In2O3:SnO2 was purchased from Melopero, Italy.

As n-type materials, samples of TiO2 anatase powder (Fluka), TiO2 anatase powder (Kronos), TiO2 rutile powder TR-92 (Kronos), TiO2 anatase paste (Ti-Nanoxide T/SP, Solaronix
Switzerland), calcined ZnO (Fluka) and Fe2O3 (Fluka) were studied.

• Porphyrin dye samples (TPP, TMPP, PdTPP, WCl4TPP, RuTPyP, RhTMPyP) and organic dye heteroaggregates (NiTMPyP/ZnTSPc/MC, RhTMPyP/ZnTSPc, RhTMPyP/ZnTSPc/MC) were analysed as p-type materials, which were prepared in the laboratory and received for testing from INCDCP-ICECHIM Bucharest.

• The electrolyte used in the process of obtaining the DSSC cells was prepared in the ICSTM Sample Preparation Laboratory and the N-77 graphite spray used for the counter electrode squeezing was purchased from Vitacom, Romania.

9

Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR

For the identification of the presence of polar functional groups in the molecular structure of organic compounds, IR spectroscopy is the most widely used method.

The IR spectra presented in this study were performed using the FT-IR spectroscopy system consisting of a Vertex 80 FT-IR spectrometer with ATR and a Hyperion 3000 high-resolution IR microscope, available in the ICSTM laboratories.

Experimental data processing - FTIR

Spectra were acquired and processed in the OPUS software application version 7.1 provided by the equipment manufacturer by selecting the spectral range in which peaks and baseline correction.

RAMAN spectrometry

Raman spectrometry enables rapid and non-destructive chemical analysis of solids, powders, liquids and gases and is now used in a variety of fields, from basic research to applied solutions. Raman spectrometry consists of irradiating a sample of material with an intense, monochromatic beam of light followed by collecting the reflected Raman beam through the objective lens of a microscope and analysing it in the spectrometer to determine the Raman spectrum.

The Raman spectra presented in this study were obtained using the Rigaku Xantus-2 portable dual wavelength IR spectrometer available in the ICSTM laboratories.

Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS)

Size and electrical conduction are two conditions that samples examined with the scanning electron microscope must meet. Thus, the sample may not exceed the dimensions of the sample chamber holder (diameter 15-25 mm and height 15-20 mm). If the sample is not electrically conductive, it becomes electrostatically charged with absorbed electrons and the image will be unstable. Ceramic materials or biological samples can be examined after metallisation, which should not cover the surface information. The SEM images presented in the experimental results chapter were obtained with a SU-70 scanning electron microscope (SEM) (manufacturer Hitachi, Japan), available in the ICSTM laboratories.

X-ray diffraction (XRD)

X-ray diffraction is a non-destructive technique that provides precise information about the chemical composition and crystal structure of natural and synthetic materials. Qualitative phase analysis using X-ray spectra is particularly important for the identification of crystalline compounds.

X-ray diffraction analyses were performed in the "Physical and Structural Characterization of Matter" laboratory of ICSTM using the Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer, available in the ICSTM laboratories.

Experimental data processing - XRD

X-ray diffractograms were processed in the software application PDXL version 2.2 provided by the equipment manufacturer (RIGAKU) and for qualitative and quantitative analysis of the crystallization phases of the substances the PDF4+ database version 2016, provided by ICDD (International Centre of Diffraction Data), was used.

Atomic Force Microscopy (AFM)

Atomic force microscopy (AFM) is a non-destructive method for investigating surfaces and can be used for a wide range of materials (metal oxides, metals, organic compounds, biomaterials, etc.). Compared to optical and electron microscopy, atomic force microscopy offers the advantage that it provides direct measurement of dimensions in the X, Y, Z directions. With this method, the surface is seen three-dimensionally (3D) at the nanoscale level.

The atomic force microscopy analyses were carried out using the NTEGRA Prima equipment in the "Materials used in energy conversion" laboratory at ICSTM.

Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis)

Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) is an analytical technique applicable to organic compounds with multiple bonds in conjugation (unsaturated and aromatic compounds). Although this method can be applied to a relatively narrow range of organic compounds, it has the advantage of selectivity of UV-Vis absorption by polyene systems, which allows easy identification of the presence of these systems in complex molecular structures.

The UV-Vis spectra used in this study were obtained using the Spekol 1300 single-phase spectrophotometer in the ICSTM laboratories.

MICROSCOPICAL AND SPECTRAL CHARACTERISATION OF MATERIALS USED IN THE DSSC PRODUCTION PROCESS

Microscopical characterization of transparent conductive materials using SEM and AFM investigation techniques

Fluorine-doped tin oxide (SnO₂:F) (FTO)

Scanning electron microscopy (SEM) was used to study the surface morphology of the FTO. The accelerating voltage chosen for the microscopic characterization of the FTO surface was 5 kV and 10 kV.

By changing the order of magnification from 2.00 kX to 100.00 kX, the uniformity of the material surface can be observed. At the 2.00 kX magnification order some spots can be seen on the material surface (figure 6.1), the appearance of which may be due to several factors.

Although these spots often provide information on the differentiation of chemical composition from other areas or mechanical defects, there are situations where they occur due to the shape of the surface.



Figure 6.1. Surface morphology of FTO (SnO₂:F) material at 2 kX magnification order and 5 kV accelerating voltage using the secondary electron signal

At the 5 kX magnification order, larger crystals of the material can be seen, which appear to describe a slightly bumpy surface, but with the trend preserved throughout (figure 6.2).



Figure 6.2. Surface morphology of FTO (SnO₂:F) material at 5 kX magnification order and 10 kV accelerating voltage using the secondary electron signal

Increasing the degree of amplification to 20 kX (figure 6.4), to 50 kX (figure 6.5) and even 100 kX (fFigure 6.6) the shape of the material's component crystals and their dimensions can be observed. Minor formations reach as small as 10 nm, while larger formations reach approximately 300 nm.



Figure 6.4. Surface morphology of FTO (SnO₂:F) material at 20 kX magnification order and 5 kV accelerating voltage using the secondary electron signal



Figure 6.5. Surface morphology of FTO (SnO₂:F) material at 50 kX magnification order and 10 kV accelerating voltage using the secondary electron signal



Figure 6.6. Surface morphology of FTO (SnO₂:F) material at 100 kX magnification order and 10 kV accelerating voltage using the secondary electron signal

Atomic Force Microscopy (AFM) was used to study the surface topography. Unlike electron microscopy, roughness parameters can be evaluated from AFM measurements and their values provide information about the topography of the surface under investigation.

In this context, the present study presents data on the application of the AFM technique in the surface characterisation of FTO (SnO_2 :F) material (figures 6.7 and 6.8).



Figure 6.7. FTO (SnO₂:F) material surface topography - $5x5 \mu m$ – contact mode



Figure 6.8. FTO (SnO₂:F) material surface topography - $1x1 \ \mu m$ – contact mode

The roughness value is determined by calculating some parameters defined by the ASME B46.1 standard. Thus, by means of measurements using the AFM technique, the surface roughness parameters of the FTO (SnO₂:F) were evaluated using the NOVA PX software.

Thus, for an evaluated surface area of 25 μm^2 , the FTO surface roughness parameter values are shown in table 6.1.

FTO Sample	S _q [nm]	S _a [nm]	S _p [nm]	S _v [nm]	S _z [nm]
1 10 Sumple	65.739	50.880	245.285	621.042	866.327

Table 6.1. FTO surface roughness parameter values

Also, the NOVA PX software was used to obtain the FTO (SnO₂:F) surface roughness profile (figure 6.14):



Figure 6.14. FTO (SnO₂:F) surface roughness profile

In conclusion, taking into account the low values of the roughness parameters of the analyzed sample, we can state that FTO can be successfully used as an electrode of dye-sensitized solar cells.

Tin-doped indium oxide $(In_2O_3:SnO_2)$ (ITO)

For the study of the surface morphology, as for FTO, the scanning electron microscopy (SEM) technique was used. The accelerating voltage chosen for the microscopic characterisation of the ITO material surface was 10 kV. By changing the order of magnification from 10.00 kX to 50.00 kX, we can observe the uniformity of the material surface. At the magnification order of 10.00 kX, larger crystals of the material can be highlighted which appear to describe a slightly uneven surface, but with the preservation of the trend across the surface (figure 6.15).



Figure 6.15. ITO (In₂O₃:SnO₂) surface morphology at magnification order 10 kX and 10 kV accelerating voltage, using the secondary electron signal

Increasing the degree of amplification to 20 kX (figure 6.16) and to 50 kX (figure 6.17) the size and shape of the material's component crystals can be observed. Smaller formations reach sizes of about 20 nm, while larger formations reach about 600 nm.



Figure 6.16. ITO (In₂O₃:SnO₂) surface morphology at magnification order 20 kX and 10 kV accelerating voltage, using the secondary electron signal



Figure 6.17. ITO (In₂O₃:SnO₂) surface morphology at magnification order 50 kX and 10 kV accelerating voltage, using the secondary electron signal

Figures 6.18-6.19 shows the surface of the ITO ($In_2O_3:SnO_2$), with no imperfections observed in the investigated regions.



Figure 6.18. ITO surface topography (In_2O_3 :SnO₂) - 5x5 μ m - contact mode



Figura 6.19. ITO surface topography $(In_2O_3:SnO_2) - 1x1 \mu m$ – contact mode

The three-dimensional nature of the AFM technique thus allows us to identify the morphological features of the sample surface.

As in FTO, using also the AFM technique, the roughness parameters of the ITO surface were evaluated (In₂O₃:SnO₂). Thus, for an evaluated surface area of 25 μ m², the ITO surface roughness parameter values are shown in table 6.2.

Table 6.2. ITO surface roughness parameter values

ITO Sample	S _q [nm]	S _a [nm]	S _p [nm]	$\mathbf{S}_{\mathbf{v}}[\mathbf{nm}]$ $\mathbf{S}_{\mathbf{z}}[\mathbf{nm}]$	
	15.258	10.714	35.287	109.634	144.922

Also, the NOVA PX software was used to obtain the ITO surface roughness profile (figure 6.20).



Figure 6.20. ITO (In₂O₃:SnO₂) surface roughness profile

In conclusion, despite superior chemical stability, FTO suffers from high surface roughness compared to ITO. Despite this, FTO is preferred over ITO as an electrode for DSSCs because when an annealing process is required for the thin layer to be deposited on the conductive side (e.g. in dye-sensitized solar cells we need a TiO₂ layer on the conductive side of the TCO which should be heat treated) the electrical properties of ITO may degrade in the presence of oxygen at a relatively high temperature (i.e. about 500°C). FTO is much more stable under such conditions.

Polydimethylsiloxane (PDMS) based membranes

A specific objective of this thesis is to obtain polydimethylsiloxane (PDMS) membranes that can be used as photoanodes for flexible DSSC cells.

A two-component system, namely siloxane and curing agent (base - curing agent - 10:1), was purchased from Dow and Corning's Sylgard 184 to fabricate the samples. After that, the solution was poured into moulds, allowed to dry, and then the resulting PDMS membranes were coated with a thin 20 nm conductive layer using the sputtering deposition method using the INTERCOVAMEX H2 equipment available in ICSTM laboratories. This equipment is a PVD (Physical Vapor Deposition) device, used for obtaining thin layers by sputtering method.

For the study of the PDMS membranes surface morphology on which the silver conductive layer was deposited, hereafter referred to as AgPDMS, the technique of scanning electron microscopy (SEM) was also used. The accelerating voltage chosen for the microscopic characterisation of the surface of the AgPDMS was 10 kV.

At the 5.00 kX magnification order, small microcracks can be observed on the surface of the material (figure 6.21), the appearance of which may be due to several factors. There are instances where they occur because the deposited Ag layer has taken the shape of the surface.



Figure 6.21. AgPDMS surface morphology at 5 kX magnification order and 10 kV accelerating voltage, using the secondary electron signal

By increasing the degree of amplification to 10 kX (figure 6.22) we can see that microcracks are formed only on the surface of the sample and we can also highlight the micrometric size of the Ag clusters formed during deposition.



Figure 6.22. AgPDMS surface morphology at 10 kX magnification order and 10 kV accelerating voltage, using the secondary electron signal

Figure 6.24 shows the AgPDMS surface, with no imperfections observed in the investigated regions.



Figure 6.24. AgPDMS surface topography - $15x15 \mu m$ – contact mode

Thus, for an evaluated area of 225 μ m², the AgPDMS surface roughness values parameters are shown in table 6.3.

Table 6.3. AgPDMS surface roughness parameter values

AgPDMS	S _q [nm]	$S_a[nm]$	S _p [nm]	S _v [nm]	S _z [nm]
Sample	13,103	9,285	30,543	128,860	159,403

Also, the NOVA PX software was used to obtain the AgPDMS surface roughness profile (figure 6.25):



Figure 6.25. AgPDMS surface roughness profile

It is observed that AgPDMS exhibits a surface roughness between that of ITO and FTO, so it can be stated that AgPDMS can be successfully used as an electrode of dye-sensitized photovoltaic cells.

Spectral and microscopic characterisation of sensitisers for DSSC

The choice of materials is very important in the fabrication of organic dye-sensitized photovoltaic cells (DSSCs), since the conversion efficiency and cell stability do not depend on a single factor.

Recently, the search for organic dyes to replace ruthenium complexes is underway. To this end, the study has analysed metallo-porphyrins and porphyrin/phthalocyanine heteroaggregates to find a sensitiser that will help to obtain the most efficient DSSC cells.

Characterization of metallo-porphyrins using UV-Vis, FTIR, SEM and EDS techniques

Metallo-porphyrins have highly varied properties, strongly linked to the central and axial metal ligand, and represent a suitable solution for solar energy applications. Because they have high light absorption in the visible range and stable physical properties, tetra-aryl derivatives of porphyrins are recognised as p-type semiconductors.

Analysing the UV-Vis spectrum of free-base tetraphenyl porphyrin (TPP), in the wavelength range 400-440 nm there is the Soret band corresponding to the transition from the ground state (S₀) to the second singlet excited state (S₂). Four weaker absorption bands in the 450-700 nm spectral region come from the transition from the S₀ state to the first singlet state (S1). These bands remain unchanged at different concentrations of porphyrins but in non-polar solvents such as benzene. Figure 6.27 shows the absorption spectra of TPP at different concentrations in benzene used as solvent.



Figure 6.27. TPPs absorption spectra at different concentrations in benzene

The FTIR spectra obtained for RuTPP, RuTMPP, RhTPP and RhTMPP were as follows:



Figure 6.29. FTIR spectra for RuTPP and RuTMPP



Figure 6.30. FTIR spectra for RhTPP and RhTMPP

Analysing the FTIR spectra for the analysed metallo-porphyrins (figures 6.29-6.30) the following aspects can be observed: porphyrin-specific spectra with strong transmission bands in the 1800-400 cm⁻¹ region; strong bands in the 700-400 cm⁻¹ regions due to Ru(Rh)-Cl bonds. For TMPP porphyrins, the spectra are more complex, most likely due to an association process occurring in such porphyrins, consistent with the literature.



Figure 6.31. SEM image and EDS spectra for RuTPP



Figure 6.32. SEM image and EDS spectra for RuTMPP



Figure 6.33. SEM image and EDS spectra for RhTPP



Figure 6.34. SEM image and EDS spectra for RhTMPP

By analysing SEM images and EDS spectra, the following aspects could be observed (figures 6.31-6.34): metal complexes of tetraphenyl-porphyrins show acyclic crystals (RuTPP) or microtubular structures (RhTPP), consistent with their smaller size and spatial distribution.

The other metal complexes (RuTMPP and RhTMPP) show larger, platelet-like crystals, most likely due to the larger size of TMPP and their electrostatic potential. These features could be related to the spatial structure of the porphyrins, whose Me-Cl bonds were identified in FTIR spectra in the 700-400 cm⁻¹ region.

The absorption spectrum of palladium 5,10,15,20-p-tetraphenylporphyrin (Pd-TPP), whose chemical structure is shown in Figure 6.35, is typical of a divalent metal-porphyrin. Pd-TPP shows specific absorption bands: a Soret band at 417 nm (log ε = 5.45) and two Q bands at 525 nm (log ε = 4.45) and 557 nm (log ε = 5.45) respectively (figure 6.36).



Figure 6.36. UV-Vis spectra for TPP and Pd-TPP

The most effective photosensitisers are those with strong absorption bands in the infrared range of the visible spectrum. A broadening of the π -system leads to a decrease in the oxidation potential, then the photosensitiser becomes less kinetically stable and is subject to the phenomenon called *photobleaching*. In solution, this metal-porphyrin can remove the metal from the cavity, after which the free base of the porphyrin regenerates, as can be seen from the UV-Vis spectra (figure 6.37).



Figure 6.37. Decreased absorption during photobleaching of Pd-TPP

The Soret band decreases concomitantly with a new band at a longer wavelength, while the Q bands disappear and, during irradiation, new bands assigned to free-base species could be identified. Certainly, new oxidation products could be formed, a first sign being the new bands generated in the ultraviolet (UV) region. Thus, after incorporation into polymeric substrates, ITO or FTO, metallo-porphyrin stopped its photobleaching reaction, increasing its lifetime for solar energy conversion.



Figure 6.38. FT-IR spectra of TPP and Pd-TPP

From the recorded FT-IR spectra (figure 6.38), it was possible to identify the specific bands / spectral features belonging to this new metallo-porphyrin by comparison with the free-base species as follows:

- when the metal ion was inserted into the porphyrin ring, the vibrational frequency of the N-H bond of the free-base porphyrins disappeared and characteristic Me-N bond functional groups were formed at ~1000 cm-1, which indicated the formation of porphyrin metal compounds;

- the bands at 1494-1682 cm⁻¹ and 1334-1352 cm⁻¹ were attributed to the C=C stretching mode and C=N stretching vibration, respectively. The bands at ~800 cm⁻¹ and ~750 cm⁻¹ were attributed to the C-H bond bending vibration of the para-substituted phenyl ring, respectively;

- Pd-specific bands were identified at 555 cm⁻¹ (v Pd-C) and 460 cm⁻¹ (v Pd-N).

The FT-IR spectrum in the case of tungsten tetraphenylporphyrin (WCl₄-TPP) reveals a number of spectral features that can be associated with structural characteristics of the porphyrin core and metal conjugation. The low intensity spectral bands in the range 3020-2849 cm⁻¹ can be attributed to stretching vibrations associated with the C-H bond in the porphyrin core (figure 6.40). The C-N stretching vibrations can be associated with the presence of spectral maxima in the 1594-1608 cm⁻¹ and 1573-1582 cm⁻¹ ranges. The spectral maximum located at 1484 cm⁻¹ can be associated with C=N pyrolic stretching vibrations. The spectral band with maxima highlighted at 1230 and 1176 cm⁻¹ can be associated with methylidene in-plane bending vibrations and C-C stretching vibrations associated with phenyl groups, respectively. The average intensity maximum located at 977 cm⁻¹ can be attributed to C-C stretching vibrations in the porphyrin core, with the appearance of a spectral band at 1001 cm-1 suggesting C-H bending vibrations. The intense band located at 753 cm⁻¹ may be associated with methylene bending vibrations and out-of-plane bending vibrations of the C-H and N-Me bonds associated with the pyrolic core.



Figure 6.40. FTIR spectra of WCl₄-TPP

Characterisation of organic dye complexes using UV-Vis, FTIR, RAMAN and SEM investigation techniques

Porphyrins and phthalocyanines are compounds with great potential to serve as components of molecular materials that possess unique electronic, magnetic and photophysical properties due to a large number of these chromophores, and for this reason it is important to construct configurations in which molecules are organized in well-defined geometries with respect to their neighbors.

In metallo-porphyrins, different metals (with bi-, tri- or tetra-valence) can be inserted into the macrocycle, and for their spatial stability, halogen atoms can be attached as axial ligands, as is the case of 5,10,15,20-tetramethylpyridyl rhodium porphyrin (Rh(III)TMPyP) (figure 6.41), where a single chlorine atom is required for the stability of this metallo-porphyrin.

Since rhodium has a large atomic radius (1.4 Å), it cannot be included in the planar structure of porphyrin, where the macrocycle has a cavity size of 1.3 Å and, as such, can adopt a position above the plane of porphyrin, with chlorine as the axial ligand.

Phthalocyanines are azaporphyrins formed from four benzoindole nuclei connected by nitrogen bridges in a 16-membered ring with alternating carbon and nitrogen atoms around a central metal atom, forming stable chelates with metal cations.

The 2,9,16,23-tetrasulpho-phthalocyanine zinc (ZnTSPc) molecule consists of the central metal atom, which is surrounded by four nitrogen atoms - pyrrole; four other nitrogen atoms - aza bridges; 32 carbon atoms - pyrrole and benzene.

One of the most important properties of porphyrin and phthalocyanine molecules is their ability to coordinate with metal ions, giving rise to stable systems. Stable complexes of metalloporphyrins and metallo-phthalocyanines result from the formation of four N \rightarrow M equivalent σ bonds. Both contain an 18 π electron system that contributes to good thermal and chemical stability. Phthalocyanines exhibit UV-Vis absorption spectra with intense π - π transitions, usually referred to as Q-bands, in the range 660-799 nm with higher energy vibrational components associated in the range 600-660 nm.

Phthalocyanines also have a B Soret band in the range 420-320 nm, an N band around 330-285 nm and an L band at 270-230 nm. UV-Vis spectra of phthalocyanines are highly concentration and solvent dependent. At high concentration of protic solvent (water), for example, phthalocyanines could form aggregates.

In general, UV-Vis spectra of free bases of phthalocyanines show a Q-absorption band at 718 nm with a shoulder at 689 nm. As a metal complex with Zn and sulfonated substituents, phthalocyanine shows shifts in the blue region.

In the free-base porphyrins spectra, one Soret band (about 414 nm) and four Q bands from 500 to 700 nm could be recorded. By metalation, the Soret band undergoes a redshift, while the Q bands are reduced to only two bands (around 560 and 650 nm). The existence of heterodimers and heterotrimers between porphyrins and phthalocyanines has been demonstrated by titration using spectrophotometric methods such as absorption spectroscopy.

Heteroaggregates between Rh(III)TMPyP and ZnTSPc can adopt close contact to optimize π - π interactions between the aromatic cores. During titration, the Q-band of the phthalocyanine at 717 nm will become less intense and broader until it disappears.

A heteroaggregate with smaller inter-component distances shows a larger shift of the 0.0 - phosphochromine Q band. Heteroaggregation will only occur between the N+ substituents in porphyrin and sulfonated phthalocyanine in the meso positions, and the spectral evolution of a solution of Rh(III)TMPyP in dimethyl sulfoxide (DMSO) upon addition of ZnTSPc is shown in figure 6.44.



Figure 6.44. UV-Vis spectral changes for Rh(III)TMPyP/ZnTSPc

The formation of heteroaggregates from the Rh complex of 5,10,15,20-tetramethylpyridyl porphyrin and the Zn complex of 2,9,16,23-tetrasulpho-phthalocyanine was also investigated using FTIR, Raman spectra and SEM imaging (figures 6.45-6.47).



Figure 6.45. FTIR spectra of RhTMPyP, ZnTSPc and RhTMPyP/ZnTSPc

IR spectra of condensed aromatic benzene from rings of metal phthalocyanines and porphyrins include the most extensive set of stretching and bending vibration bands:

- C-H bond stretching vibrations at 3046-3060 cm⁻¹;

- relatively low intensity and skeletal C-C vibrations (1580-1610 cm⁻¹). The frequency of 1580 cm⁻¹ is caused by stretching vibrations of the bonds condensed with the pyrolyte cycle;

- intense vibrations in the 947 cm⁻¹ region are fully symmetric stretching vibrations of the C-C bonds of the aromatic ring;

- the C-H plane bending vibrations are in the ranges 1283-1289, 1158-1167, 1091- 1096 and 1033-1060 cm⁻¹. The out-of-plane bending vibrations of the C-metal bonds of phthalocyanines and porphyrins occur in the range 720-780 cm⁻¹.

The far-infrared spectra of metallo-porphyrins show a number of ligand absorption bands. The porphyrin deformation band at 500 cm⁻¹ is shifted to a higher frequency in metallo-porphyrins. The most intense far-infrared band of the metallo-porphyrins occurs at 350 cm⁻¹, and an adjacent weaker band at 380 cm⁻¹ can be attributed to metal-free ligands and metal-nitrogen bonding. Vibrations of the -C=C-N= group (pyrrole and nitrogen meso-atoms) appear as a low intensity band at 1396-1407 cm⁻¹ and as a very strong band (characteristic of all phthalocyanines) at 1320-1365 cm⁻¹.

In porphyrins, a high intensity band appearing at 1500-1530 cm⁻¹ corresponds to nitrogen vibrations (-N= meso-atoms). The vibrations of pyrrole and benzene residues are in the range 1420-1480 cm⁻¹.

The bands present at 1594-1608 cm⁻¹ and 1573-1582 cm⁻¹ can be attributed to C-N stretching vibrations. Unlike the IR spectroscopic method, which depends only on the chemical composition and phase of the samples, the spectral characteristics of Raman resonance also depend on the excitation wavelengths.



Figure 6.46. Raman spectra for RhTMPyP / ZnTSPc

The Raman spectra obtained (figure 6.46) shows prominent peaks whose Raman shifts are characteristic of the vibrational frequencies of the atoms in the molecules in which they are found.

The Raman spectra of the analysed heteroaggregates show some specific bands for these compounds at 1527 and 1538 cm⁻¹. They were collected using laser excitation sources emitting at 632.8 and 785 nm. Under excitation at 632.8 nm, the most intense Raman band appears at 1598 cm-1 which is attributed to isoindole stretching. Typical Raman marker bands of the Pc radical monoanion were observed at 1499-1512 cm-1 as the middle band and at 1521-1538 cm-1 as the band whose intensity increases with aggregation, resulting from N+ coupling with SO₃⁻².

SEM images obtained for the RhTMPyP/ZnTSPc mixture, shown in figure 6.47, highlight the creation of spherical microstructures.



Figure 6.47. SEM-based microscopic characterization of RhTMPyP/ZnTSPc

Much work has been done in the field of porphyrins and phthalocyanines in order to find different support substrates to support them, since higher photochemical stability is essential for their longer activity as luminescent materials. Their deposition on microcrystalline cellulose (MC) was also investigated to stabilize their triad structure.

Microcrystalline cellulose can form hydrogen bonds both within its own structure and with other molecules that can remain attached to polymer chains through localized interactions.

To obtain more stable and efficient photocatalysts, some porphyrins and phthalocyanines, such as 5,10,15,20-tetramethylpyridyl nickel porphyrin (NiTMPyP) and 2,9,16,23-tetrasulpho zinc phthalocyanine (ZnTSPc), whose structure is shown in figure 6.48, could be trapped in the polymer chains of cellulose derivatives such as microcrystalline cellulose.



Figure 6.48. Chemical structure of NiTMPyP (left) and ZnTSPc (right)

Anionic porphyrins and phthalocyanines are fairly tightly packed in the submicroscopic pores of microcrystalline cellulose, the structure of which is shown in figure 6.49.



Figure 6.49. Chemical structure of microcrystalline cellulose

When microcrystalline cellulose is added in solution, the cellulose-cellulose hydrogen bonds are replaced by cellulose-solvent bonds due to strong interactions with the glycosidic chain segments, causing the polymer to swell. Porphyrin or phthalocyanine complexes are adsorbed in microcrystalline cellulose by trapping between the glycosidic chains in the crystalline region of the MC for low concentrations of complexes or trapping in the amorphous domains for high concentrations of these complexes. The well-defined structures of MC prevent the aggregation of phthalocyanine molecules due to their localization in intracrystalline voids and in the support galleries. Also, MC, being strongly hydrophilic, favours co-adsorption of water in galleries and cavities, which enhances the diffusion of reactants and products. This is the main reason for the lower catalytic activity of phthalocyanine on MC supports.



Figure 6.50. Chemical structure of NiTMPyP/ZnTSPc/MC

The formation of heteroaggregates from the Ni complex of 5,10,15,20-tetramethylpyridyl porphyrin/Zn complex of 2,9,16,23-tetrasulpho-phthalocyanine and microcrystalline cellulose, the structure of which is shown in figure 6.50, was also investigated using FTIR, Raman spectra and SEM imaging.





b. Raman spectra for NiTMPyP / ZnTSPc / MC



c. SEM images for NiTMPyP / ZnTSPc / MC

Figure 6.51. Spectral and microscopic characterization of NiTMPyP/ZnTSPc/MC

The FTIR spectra (figure 6.51 a) shows the presence of mainly band-type spectral maxima of variable intensity, located at ~ 3333, 2893, 1315, 1031 and 558 cm⁻¹. The medium/low intensity bands at ~ 3333 cm⁻¹ and 2893 cm⁻¹ may be associated with asymmetric/symmetric stretching vibrations attributed to methyl groups. The low/medium intensity maxima located at 1282 cm⁻¹ and 1315 cm⁻¹ suggest the occurrence of combination bands attributed to the porphyrin nucleus. In the 900-1200 cm⁻¹ spectral region a broad spectral band is observed with spectral maxima associated with it at ~ 970 cm⁻¹ (C-C stretching vibrations from the porphyrin core, a similar association can be attributed to maxima in the 990-1004 cm⁻¹ range), at 1146 cm⁻¹ (this maximum can be attributed to pyro ring stretching vibrations and/or N-Me bending vibrations; if the stretching vibrations are attributed to pyrolic C-N bonding, the displacement, broadening and splitting of this maximum may be due to N-Me interaction/bonding). The spectral maximum located at ~558 cm⁻¹ in the 430-660 cm⁻¹ spectral band may be associated with out-of-plane bending vibrations of the aromatic ring and N-Me bonding.

In the Raman spectra of the NiTMPyP/ZnTSPc/MC heteroaggregate (figure 6. 51 b) a series of spectral bands/peaks associated in particular with stretching and bending vibrations attributed to the condensed aromatic nuclei in the phthalocyanine and porphyrin structures, respectively, can be observed: broad spectral band in the range 345-490 cm⁻¹ centered at ~ 432 cm⁻¹ (out-of-plane bending vibrations of phenyl nuclei), spectral maximum of increased intensity located at ~ 1092 cm⁻¹ (associated with bending vibrations in the C-H plane), spectral band in the range 1290-1460 cm⁻¹ with maxima located at 1335 and 1375 cm⁻¹ (associated with stretching/bending vibrations attributed to the phthalocyanine nucleus).

Spectral characterisation of n-type materials

In this study spectral and structural characteristics for TiO_2 anatase powder (Fluka) were obtained. The following results were obtained (figures 6.53-6.56):



Figure 6.53. FTIR spectra for TiO₂ anatase powder (Fluka)



Figure 6.54. Raman spectra for TiO₂ anatase powder (Fluka)



Figure 6.55. SEM images for TiO₂ anatase powder (Fluka)



Figure 6.56. X-ray diffractogram for TiO₂ anatase powder (Fluka)

From the processing of the diffractogram data of the TiO_2 anatase powder sample (figure 6.56), we can see that the sample analysed has the following crystalline phases identified according to the ICDD database (PDF-4+ 2016 RDB):

- anatase nano (DB card no. 00-064-0863) in 91.2% proportion having the preferred crystal lattice orientation according to Miller indices (1 0 1), corresponding to diffraction angle $2\theta = 25.28^{\circ}$;

- titanium (II) oxide (DB card No 01-071-5272) in the proportion of 4.6 % having the preferred orientation of the crystal lattice according to the Miller (2 0 0) indices, corresponding to diffraction angle $2\theta = 42.900^{\circ}$;

- calcium oxide palladium titanium (DB card No 04-020-3325), about 2.5 % with the preferred orientation of the crystal lattice according to the Miller indices (2 2 0), corresponding to diffraction angle $2\theta = 33.770^{\circ}$;

- spinel (Mn, Ti, Fe), syn (DB card no. 01-082-1297) about 1.6 % with preferred crystal lattice orientation according to Miller indices (3 1 1), corresponding to diffraction angle $2\theta = 34.440^{\circ}$;

Quantitative analysis results (WPPF*)

Phase name	Formula	Content (%)
anatase, nano	Ti O2	91.2(5)
titanium(II) oxide	Ti O	4.6(2)
Calcium Palladium Titanium Oxide	Ca Ti4 Pd3 O12	2.49(11)
spinel (Mn,Ti,Fe), syn	(Mn0.591 Fe0.55 Ti0.86)((Ti0.14 Fe0.415 Mn0.446)O4)	1.6(3)

*Whole Powder Pattern Fitting

The crystal structure of the powder was analysed and the lattice constants and crystal volume for each crystal phase were calculated, giving the results shown in the tables below:

Crystal structure analysis results

Phase name	Space group	Z	Ζ'	Calc. density (g/cm^3)	
anatase, nano	141 : I41/amd,choice-2	4	0.125	3.893	
titanium(II) oxide	225 : Fm-3m	4	0.021	5.698	
Calcium Palladium Titanium Oxide	204 : Im-3	2	0.042	5.844	
spinel (Mn,Ti,Fe), syn	200 : Pm-3	8	0.333	4.649	

Lattice constants

Phase name	a(A)	b(A)	c(A)	V(A^3)	
anatase, nano	3.78	3.78	9.51	136.30	
titanium(II) oxide	4.21	4.21	4.21	74.83	
Calcium Palladium Titanium Oxide	7.49	7.49	7.49	421.62	
spinel (Mn,Ti,Fe), syn	8.61	8.61	8.61	639.88	

The second sample analysed was TiO_2 rutile powder TR-92 Kronos (TZ) for which the following results were obtained (figures 6.57-6.60):



Figure 6.57. FTIR spectra for TiO₂ rutile powder TR-92 Kronos (TZ)



Figure 6.58. Raman spectra for TiO2 rutile powder TR-92 Kronos (TZ)



Figure 6.59. SEM imagines for TiO₂ rutile powder TR-92 Kronos (TZ)



Figure 6.60. X-ray diffractogram for TiO₂ rutile powder TR-92 Kronos (TZ)

From the processing of the diffractogram data of the TiO₂ rutile powder sample (figure 6.60), we can see that the analysed sample has the following crystalline phases identified according to the ICDD database (PDF-4+ 2016 RDB):

- Rutile, syn (DB card no. 00-021-1276) in proportion 92.0% having the preferred crystal lattice orientation according to Miller indices (1 1 0), corresponding to the diffraction angle $2\theta = 27.41^{\circ}$;
- Pseudobrookite, ferrous (DB card nr. 04-010-9791) having the preferred crystal lattice orientation according to Miller indices (2 3 0), corresponding to the diffraction angle $2\theta = 32.23^{0}$.

Quantitative analysis results (WPPF*)

Phase name	Formula	Content(%)	
Rutile, syn	Ti O2	92.0(5)	
pseudobrookite, ferrous	Ti2 Fe O5	8.0(3)	
*Whole Dowder Dettern Fi	tting		

*Whole Powder Pattern Fitting

The crystal structure of the powder was analysed and the lattice constants and crystal volume for each crystal phase were calculated, giving the results shown in the tables below:

Crystal structure analysis results

Phase name	Space group	Z	Ζ'	Calc. density (g/cm^3)
Rutile, syn	136 : P42/mnm	2	0.125	4.250
pseudobrookite, ferrous	63 : Bbmm	4	0.250	4.146

Lattice constants

Phase name	a(A)	b(A)	c(A)	V (A^3)	
Rutile, syn	4.59	4.59	2.95	62.44	
pseudobrookite, ferrous	9.76	10.11	3.76	371.8	

Results of the analysis of the third sample TiO_2 anatase powder (Kronos) are as follows (figures 6.61-6.64):







Figure 6.62. Raman spectra for TiO₂ anatase powder (Kronos)



Figure 6.63. SEM images for TiO₂ anatase powder (Kronos)


Figure 6.64. X-ray diffractogram for TiO₂ TiO₂ anatase powder (Kronos)

Studying the diffractogram of the TiO_2 anatase powder sample (Kronos) (figure 6.64), we can see that the sample analysed has in its composition the following crystalline phases identified according to the ICDD database (PDF-4+ 2016 RDB):

- anatase nano (DB card no. 00-064-0863) in 95.1% proportion having the preferential orientation of the crystal lattice according to Miller indices (1 0 1), corresponding to the diffraction angle $2\theta = 25.27^{\circ}$;
- a substance not identified according to the database, to the extent of 4.86%;

Quantitative analysis results (WPPF*)

Phase name	Content (%)
anatase, nano	95.1(5)
N/A	4.86(17)
*Whole Powder Pattern Fitting	

.....g

Crystal structure analysis results

Phase name	Space group	Z	Z'	Calc. density(g/cm^3)
anatase, nano	141 : I41/amd,choice-2	4	0.125	3.894
N/A	-	-	-	-

FTIR spectral analysis of titanium dioxide powders (figures 6.53, 6.57 and 6.61) provides relatively little information, with spectral maxima recorded in the range 380-470 cm⁻¹ (385, 395, 406, 467 cm⁻¹) possibly associated with stretching vibrations of Ti-O-Ti bonds. The corresponding Raman spectra (figures 6.54, 6.58 and 6.62) highlight to a greater extent the existence of the crystalline phase of TiO₂ through medium/high intensity spectral maxima located at 393, 441, 518, 602 and 638 cm⁻¹ (according to literature data the vibrational Raman characteristics of TiO₂ are located in the range 400-600 cm⁻¹).

SEM images of TiO₂ powders show an overall nanostructured appearance. Nanosized pores with narrow dispersion by size are shown in a matrix composed of rounded nanoparticles.

The following investigations were carried out on TiO₂ anatase paste (Ti-Nanoxide T/SP), having the following characteristics: appearance - yellowish viscous paste, resulting layer (after burning) - transparent, crystallinity - 100% anataz, concentration 18%, HS code - 2823.0000. The paste was oven-dried at 2000 C for 4 h and then analysed, giving the following results (fig. 6.65-6.67):



Figure 6.65. FTIR spectra for TiO₂ anatase paste (Ti-Nanoxide T/SP)



Figure 6.66. Raman spectra for TiO2 anatase paste (Ti-Nanoxide T/SP)



Figure 6.67. X-ray diffractogram for TiO₂ anatase paste (Ti-Nanoxide T/SP)

For the sample TiO_2 - anatase paste (figure 6.67), from the recorded diffractogram we can see that the sample has the following crystal phases identified according to the ICDD database (PDF-4+ 2016 RDB):

- anatase, nano (DB card no. 00-064-0863) in 100.0% proportion having the preferential orientation of the crystal lattice according to Miller indices (1 0 1), corresponding to the diffraction anglee $2\theta = 25.08^{0}$ – major peak.

The crystal structure of the powder was analysed and the lattice constants and crystal volume for the crystalline phase were calculated, giving the results shown in the tables below:

()uantitativo anali	Vele rocult	> ////DDE*/
Suannaive anai	VSISTESUL	

Phase name	Formula	Conțent (%)
anatase, nano	TiO ₂	100.0(7)
*Whole Powder Pattern Fitting		

Crystal structure analysis results

Phase name	Space group	Z	Z'	Calc. density(g/cm^3)
anatase, nano	141 : I41/amd,choice-2	4	0.125	3.879

Lattice constants

Phase name	a(A)	b(A)	c(A)	V(A^3)	
anatase, nano	3.78	3.78	9.47	135.5	

In the case of TiO₂ anatase paste the FTIR spectra (figure 6.65) shows a broad spectral band in the range 2970-2870 cm⁻¹ associated with stretching vibrations of O-H groups. The spectral band located at ~ 1630 cm⁻¹ can be associated with Ti-OH bending vibrations, and the broad spectral maximum (1104-1054 cm⁻¹) can be attributed to Ti-O stretching vibrations.

Due to the porous nature of nanocrystalline titanium dioxide (TiO₂), deposits of this material have a large surface area for adsorption of dye molecules and provide the necessary energy levels for the semiconductor-dye interface. The lower energy level of the conduction band compared to the energy level of the dye allows efficient electron injection from the dye to the semiconductor.

Spectral characterisation of electrolytes using UV-Vis technique

One of the important elements of a DSSC cell is the electrolyte, which transfers the electrical charge from the electrode to the p-n junction. Although electrolytes are only electric charge carriers, they must have a transmittance of more than 80% in the spectral range 190 - 1100 nm. The optical properties of sodium iodide, potassium iodide and lithium iodide electrolytes were studied using the UV-Vis technique (figure 6.75). As can be seen from these spectra, the NaI-based electrolyte has the highest transmittance, followed by the KI-based electrolyte. The LiI-based electrolyte appears to have the lowest transmittance.



Wavelenght (nm)

Figure 6.75. LiI-, NaI- and KI-based electrolytes spectra recorded in the 190-1100 nm range

Of these electrolytes tested, the electrolyte used in the DSSC cell process was KI-based electrolyte prepared from reagents of known analytical purity.

Thus, a 0.5 M KI and 5 mM I₂ solution in 50 ml ethanol was prepared in the Samples Preparation Laboratory, ICSTM, Valahia University of Targoviste to obtain the electrolyte. Some of the KI crystallizes readily at room temperature, which is due to the low solubility of KI in ethyl alcohol.

The electrolyte obtained for use in DSSC shows high optical properties in the range 600 - 1100 nm, proven by transmittance > 90%.

Microscopical surface characterization of transparent conductive materials using SEM and AFM investigation techniques after TIO₂ nanoparticles deposition

Transparent conductive materials (FTO, ITO and AgPDMS) were cleaned with a detergent solution using an ultrasonic bath for 15 minutes and rinsed with distilled water and ethanol before depositing anatase TiO₂ nanoparticles to obtain DSSC cells. The samples were then placed in 40 mM TiCl₄ aqueous solution at 70 oC for 30 min, rinsed with pure water and ethanol and dried.

Subsequently, the samples were coated with nanocrystalline TiO₂ anatase paste (Nanoxide T/SP, Solaronix) using the VTC-100A equipment available in ICSTM. The anatase paste used is of very high purity and has a relatively low content of impurities.

The spin-on deposition procedure (500 rpm for 30 s followed by 3200 rpm for 60 s) was repeated twice to have approximately the same thickness on the working electrode. The nanocrystalline TiO₂ layer is spin-on deposited to form a layer (4 - 5 μ m thick) with light scattering effect. Electrodes coated with a TiO₂ layer are heated in an air flow at 325 °C for 5 minutes, at 375 °C for 5 minutes, at 450 °C for 15 minutes and at 500 °C for 15 minutes.

The sintered TiO_2 layer is again treated with a 40 mM TiCl4 solution as in the above procedure, rinsed with pure water and ethanol, then sintered again at 500 °C for 30 minutes.

For the study of the surface morphology, the scanning electron microscopy (SEM) technique was again used. The accelerating voltage chosen for the microscopic characterization of the material surface was 10 kV.

For all three electrodes, at 100 kX order of magnification, the size and shape of the deposited TiO_2 crystals can be seen, which appear to describe a slightly bumpy surface, but with the trend preserved over the entire surface (figures 6.76-6.78).

At 100 kX, it can be seen that TiO_2 particles are generally spherical in shape and between 50 - 250 nm in size.



Figure 6.76. Surface morphology of FTO material with TiO₂ deposition at order of magnitude 100 kX and accelerating voltage of 10 kV using the secondary electron signal

Atomic force microscopy was used to study the surface topography. Figures 6.79-6.81 show the surface of FTO, ITO and AgPDMS materials with TiO_2 nanoparticle deposition, with no imperfections observed in the investigated regions.



Figure 6.79. Surface topography of deposited TiO₂ on FTO $-1x1 \mu m$ – contact mode



Figure 6.80. Surface topography of deposited TiO₂ on ITO - $1x1 \mu m$ – contact mode



Figure 6.81. Surface topography of deposited TiO₂ on AgPDMS - $4x4\mu m$ – contact mode

By means of measurements using the AFM technique, the roughness parameters of the surfaces of the three samples analysed were evaluated using NOVA PX software.

Thus, for an evaluated surface of 25 μ m², the values of the surface roughness parameters of the three samples are shown in table 6.5.

	$S_q[nm]$	$S_a[nm]$	S _p [nm]	$S_v[nm]$	$\mathbf{S}_{\mathbf{z}}[\mathbf{nm}]$
TiO ₂ deposition on FTO sample	18.185	14.559	62.567	72.319	134.886
TiO ₂ deposition on ITO sample	23.052	17.545	69.233	128.838	198.072
TiO ₂ deposition on AgPDMS sample	42.451	34.672	140.491	157.701	298.193

Table 6.5. Surface roughness parameter values after TiO₂ deposition

Also, the NOVA PX software was used to obtain the surface roughness profile of the three analysed samples (figures 6.82-6.84).



Figure 6.82. Surface roughness profile of deposited TiO₂ on FTO



Figure 6.83. Surface roughness profile of deposited TiO₂ on ITO



Figure 6.84. Surface roughness profile of deposited TiO₂ on AgPDMS

AFM measurements performed on these transparent conductive materials before and after TiO₂ coating reveal an increase in surface roughness due to the appearance of nanoparticles generated during spin deposition.

In this study, scanning electron microscopy (SEM) as well as atomic force microscopy (AFM) played a very important role in investigating the morphology and topography of TiO_2 deposition on transparent conductive materials in order to observe the differences between the surface of transparent conductive materials before and after the deposition of TiO_2 nanoparticles.

Topographical analyses, performed by AFM analysis of some of the porphyrin-type organic nanomaterials, revealed that the distribution of porphyrins varies. Particle sizes range from 24.6 nm in the case of TPP to 73.1 nm in the case of TMPP. It can also be seen that the roughness of TMPP is the highest (figures 6.85-6.86).



Figure 6.85. TPP porphyrin surface topography



Figurea 6.86. TMPP porphyrin surface topography

From the analysis of 3D images on $1x1 \mu m$, the uniform distribution of the particles on the analysed surface can be observed, their average size ranging from 2.71 nm for TPP to 23 nm for TMPP, which tends to form larger aggregates than the other porphyrins studied.

OBTAINING DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS (DSSC) AND THEIR ELECTRICAL CHARACTERISATION

The dyes used for this study were palladium tetraphenylporphyrin (Pd-TPP) and tungsten tetraphenylporphyrin (WCl4TPP). To prepare the dye solution, 35.7 mg dye was transferred to 50 ml chloroform and ethyl alcohol (1:1 v/v) solvent. The preparation of the solution was carried out at room temperature in the Samples Preparation Laboratory of ICSTM, Valahia University of Targoviste.

Then, the TiO₂ electrode was immersed in TPP-Pd solution, respectively in WCl₄TPP solution of concentration 0.993*10-3 M and left in solution for 6 h, in dark environment, at room temperature, to ensure complete penetration of the dye.

Description of the fabrication steps of DSSC

The steps to obtain DSSC cells are outlined below as follows:

A. Deposition of TiO₂ nanoparticles on the FTO, ITO, AgPDMS or ITO-PET electrode.

Electrodes of FTO, ITO, AgPDMS or ITO-PET were attached to the deposition equipment support by spin-on with the conductive surface upwards. The TiO₂ paste was pipetted and due to the high spin speed a uniform layer of about a few µm was obtained.

After the adhesive tape was peeled off, the rigid electrodes with the TiO₂ deposits were placed on a grid ensuring 400 °C. The flexible electrodes were oven dried at a lower temperature to allow the TiO₂ nanoparticles to attach to the conductive material.

B. Sensitisation of the photovoltaic cell with dye

For this step to be carried out correctly, it was necessary to provide a dark environment, as porphyrin dyes, under the action of light, can denature.

Sensitization was carried out in Petri dishes and the whole process lasted about 6 h.

C. Application of graphite catalyst to the surface of the counter electrode

The application of graphite catalyst to the counter electrode surface was done by squeezing with N-77 graphite spray.

D. Electrode assembly in the cell

In the assembly process, the electrodes should be positioned with the conductive parts facing inwards and the two electrodes were fixed with two clamps. A space must be left at the side so that the cell can be electrically measured.

E. Electrolyte addition

In this step, the electrolyte was added using a pipette and the pipetted amount was adjusted until the entire space between the pads was covered by the electrolyte solution.

Thus, two sets of three DSSC cells each were made:

Cell structure obtained - Set I

- a cell with FTO glass as anode, n-type element - TiO_2 anatase paste, p-type element - palladium tetraphenylporphyrin, potassium iodide electrolyte, cathode - FTO glass with a layer of graphite deposited on the conductive surface;

- a cell with ITO glass as anode, n-type element - TiO₂ anatase paste, p-type element - palladium tetraphenylporphyrin, potassium iodide electrolyte, cathode - ITO glass with a graphite layer on the conductive surface;

- a cell with PDMS elastomer as anode with a conductive layer of Ag, n-type element - TiO₂ anatase paste, p-type element - palladium tetraphenylporphyrin, potassium iodide electrolyte, cathode - PDMS elastomer with a graphite layer on the conductive surface.

The cells obtained in Set I are shown in figure 7.5.



ITO/DSSC

FTO/DSSC

AgPDMS/DSSC

Figure 7.5. Cells obtained in Set I

Cell structure obtained - Set II

- a cell having as anode ITO glass, as n-type material TiO₂ anatase paste deposited on ITO glass by spin-coating, as dye tungsten tetraphenyl porphyrin (WCl₄-TPP), potassium iodidebased electrolyte, and as cathode ITO glass with TiO2 on which graphite has been sputterdeposited;

- a cell having as anode FTO glass, as n-type material TiO₂ anatase paste deposited on FTO glass by spin-coating, as dye porphyrin WCl₄-TPP, electrolyte based on potassium iodide, and as cathode FTO glass with TiO₂ on which graphite has been deposited by sputtering;

- a cell with ITO-PET polymer as anode, TiO₂ anatase paste as n-type material deposited on ITO-PET by spin-coating, WCl₄-TPP porphyrin, potassium iodide-based electrolyte as dye, and ITO-PET with TiO₂ deposited by graphite spin-coating as cathode.

The cells obtained in Set II are shown in figure 7.6.







FTO/DSSC

Figure 7.6. Cells obtained in Set II



ITO/DSSC

Electrical characterization and quantum yield of dye-sensitized solar cells (DSSC)

A great interest in the research and development of the dye-sensitized solar cells is the determination of the relationship between the performance of the cell and the methods and materials used to obtain it. Due to the nature of these DSSC cells, the optical and electrical properties of the material are most important and define their performance.

In the laboratory "Photovoltaic cells and modules. Testing and Characterisation" at ICSTM, the electrical characterisation and quantum efficiency of the cells obtained was carried out according to the standards in force.

The spectral response is determined by measuring the conversion efficiency of monochromatic incident photons into current, and the image obtained for the three types of cells analysed is shown in figure 7.8..



Figure 7.8. Spectral response for DSSC cells made in Set I (— PDMS, — ITO, — FTO)

From the graph obtained, it appears that the best spectral response was given by the DSSC cell with FTO.

The quantum efficiency is conceptually similar to the spectral response. The quantum efficiency indicates the number of electrons produced by the solar cell compared to the number of photons falling on the device, while the spectral response is the ratio of the current generated by the solar cell to the power falling on it.

Two types of quantum efficiency of a solar cell are often considered: external quantum efficiency (EQE), defined as the ratio of the number of electron-gol pairs generated under the action of light and subsequently collected at the electrodes of the cell to the number of photons incident on the illuminated surface of the sample under short-circuit conditions, and internal quantum efficiency (IQE), defined as the ratio of the number of charge carriers collected by the solar cell to the number of photons of a given energy shining on the solar cell from outside and absorbed by the cell.

The graph of the external quantum efficiency obtained for the three Set I cells analysed is shown in figure 7.9.



Figure 7.9. External quantum efficiency for set I DSSC cells (— PDMS, — ITO, — FTO)

From the obtained graph we observe that the highest external quantum efficiency is shown by the DSSC cell with ITO.

The internal quantum efficiency graph obtained for the three set I cells analysed is shown in figure 7.10.



Analysing the obtained graph we observe that the highest internal quantum efficiency is shown by the DSSC cell with ITO.

The graph of the spectral response obtained for the three cells analysed in set II is shown in figure 7.11.



Figure 7.11. Spectral response for set II DSSC cells (— ITO-PET, — ITO, — FTO)

From the obtained graph we observe that the best spectral response is shown by the DSSC cell with ITO.

The graph of the external quantum efficiency obtained for the three set II cells analysed is shown in figure 7.12.



Figure 7.12. External quantum efficiency for set II DSSC cells (— ITO-PET, — ITO, — FTO)

Analysing the obtained graph we observe that the highest external quantum efficiency is shown by the DSSC cell with ITO glass.

The internal quantum efficiency graph obtained for the three cells of set II analysed is shown in figure 7.13.



*Figure 7.13. In*ternal quantum efficiency for set II DSSC cells (— ITO-PET, — ITO, — FTO)

Analysing the obtained graph we observe that the highest internal quantum efficiency is shown by the DSSC cell with ITO glass.

The measurement of the electrical parameters of the cells was carried out using the Oriel Sol3A solar simulator, class AAA, equipment available in the ICSTM laboratories. The I-V characteristics obtained and the corresponding electrical parameters of the three cells in set I are shown in figure 7.14 and table 7.1 respectively.



Figure 7.14. I-V characteristic for DSSC set I cells

Cell type / transparent semiconductor substrate	V _{oc} [V]	Isc [A]	I _{MP} [A]	V _{MP} [V]	FF [%]	η[%]
DSSC / PDMS	0.4959	0.0252	0.0227	0.3688	67	0.35
DSSC / ITO	0.5869	0.1230	0.1102	0.3896	59	1.71
DSSC / FTO	0.5805	0.1054	0.0971	0.4377	69	1.70

Table 7.1. Values of electrical parameters of DSSC cells in set I

In table 7.1, the open circuit voltages (Voc) of these cells showed high values, which is a key parameter in evaluating the performance of DSSC cells. At the same time, the fill factors (FF) of the investigated DSSC cells are all higher than 40%, indicating that the device exhibits a quite good photoelectric conversion capability, considering the data provided in the literature. The highest efficiency (i.e. 1.70 and 1.71) was obtained for both glass substrates coated with transparent conductive oxides.

The I-V characteristics obtained and the corresponding electrical parameters of the three cells in Set II are shown in figure 7.15 and table 7.2 respectively.



Figure 7.15. I-V characteristic for DSSC set II cells

Table 7.2. Values of electrical parameters of DSSC cells in set II

Tip celulă / substrat semiconductor transparent	V _{oc} [V]	I _{sc} [A]	I _{MP} [A]	V _{MP} [V]	FF[%]	η[%]
DSSC / ITO-PET	0.526	0.071	0.052	0.465	65	3.88
DSCC / ITO	0.573	0.099	0.546	0.080	77	7.04
DSSC / FTO	0.511	0.092	0.088	0.406	76	5.76

In table 7.2, the open circuit voltages (Voc) of these cells also showed high values. At the same time, like the cells in Set I, the fill factors (FF) of the investigated DSSCs all have values higher than 40%, indicating that the devices show good conversion capability. The highest efficiency (i.e., 7.04 and 5.76) was obtained for both glass substrates coated with transparent conductive oxides.

ORIGINAL RESULTS

The present PhD thesis deals with the realization of dye-sensitized solar cells (DSSC), namely free base photosensitizing dyes or metal complexes of the porphyrins and phthalocyanines class, which are easy to realize at low cost, with high conversion efficiencies and longer lifetime. Solar cells or photovoltaic cells are considered major candidates for obtaining energy from the sun, as they can convert sunlight directly into electricity, provide long-term energy at low operating cost and be free of the pollution associated with power generation.

PhD thesis entitled "RESEARCH ON PHOTOVOLTAIC CONVERSION OF SOLAR ENERGY USING DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS (DSSC)" presents elements of originality that come from: obtaining PDMS membranes and integrating them into cells containing the Pd-TPP porphyrin dye in their structure, obtaining a flexible ITO-PET film cell containing the WCl₄TPP porphyrin dye in its structure, and obtaining a conversion efficiency of 7.04% using a DSSC cell with ITO glass using the WCl4-TPP porphyrin dye. *The patent application A00060/08.02.2022 has been filed for these cells with a yield of more than 7%*.

The main types of solar cells based on these organic materials are: sensitised solar cells with organic structures (DSSC), polymer heterojunction solar cells (PSC) and perovskite solar cells (PVSC).

A DSSC cell consists of: a photoelectrode, dye, electrolyte, counter electrode. In the manufacture of dye-sensitized solar cells - DSSC, one of the most important aspects is the choice of the right material for the manufacture of the photoelectrode. This component must have a conduction band, high electron density to avoid electron recombination, large surface area and be semiconducting. This ensures maximum light absorption by the dye molecules and does not affect the electrical properties of the cell.

Commonly used semiconducting metal oxides as photoelectrode materials are oxide materials such as titanium dioxide (TiO₂), zinc oxide (ZnO), tin dioxide (SnO2), niobium pentoxide (Nb₂O₅) or strontium titanate (SrTiO₃).

Of these, photoelectrodes based on TiO_2 or ZnO nanoparticles are commonly used to make DSSC cells.

In general, TiO_2 in the form of anatase is used in sensitised photovoltaic cells with organic structures, as it exhibits high stability and a large band gap. TiO_2 nanoparticles have the property of filtering sunlight, absorbing mainly the UV component of the sun's radiation, and are transparent to visible light.

In the case of DSSCs, the conductive glass substrate plays an important role in both the transmission of incident light and the collection of electrons. Thus, transmittance and conductivity are equally important. The most common conductive glasses are indium-doped tin oxide (ITO), fluorine-doped tin oxide (FTO), aluminium-doped zinc oxide (AZO), antimony-doped tin oxide (ATO), etc. Of these, ITO and FTO are the most widely used in DSSCs. ITO glass exhibits high transparency and high electrical conductivity at room temperature, making it an important candidate for electrode substrates in DSSCs. However, indium is a rare element and ITO use is limited. Moreover, the conductivity of the ITO layer is quite destroyed at high temperatures. When ITO glass is heated to temperatures above 300°C, its electrical resistance increases more than threefold, which reduces electron supply and substrate conductivity.

As a semiconductor doped with various elements (most often F and Sb), SnO₂ is also used as a transparent electrode in photovoltaic applications. SnO₂ has the advantage of being a relatively inexpensive material both in terms of raw processing and because it lends itself to thin film deposition using simple methods. In photovoltaic applications it is mainly used in solar cells with intrinsic thin-film and related heterojunctions (such as a-Si, DSSC). SnO₂:F (FTO) thin films have a direct band gap of 3.6 eV and a resistivity of $6 \times 10^{-4} \Omega$ cm.

Conductive polymeric substrates

Currently, polyethylene terephthalate (PET) and polyethylene naphthalate (PEN) are the most commonly used plastic substrates. ITO film deposited on PET film (ITO/PET) or PEN film (ITO/PEN) are the most commonly used conductive polymer substrates in DSSCs.

Commercial ITO/PET and ITO/PEN conductive polymer substrates are obtained by magnetron sputtering of ITO onto PET and PEN substrates and then annealed at elevated temperatures. High impedance ITO/polymer substrate is mainly used in touch screen in mobile communications. Low impedance ITO/polymer substrate is mainly used in areas with high conductivity requirements, such as transparent electrodes for solar cells, electrode materials in electrochromic devices, membrane switches, etc. Both types of conductive polymer substrates have high transparency (>80%) in the visible spectrum, low resistance of 10-15 Ω , which is close to the typical value of FTO coated glass (7-15 Ω), high thermo-stability, low moisture permeability and high chemical stability. Compared to PET substrate, PEN substrate has better heat resistance, water resistance, radiation resistance and higher Young's modulus.

The electrolyte is a very important part of a dye-sensitised photovoltaic cell. Its role is to regenerate oxidised dye molecules and complete the electrical circuit by mediating electrons from one electrode to the other. The electrolyte must have a high electrical conductivity to ensure charge exchange between the counter electrode and the semiconductor material (TiO₂ nanoparticles).

A key factor for an electrolyte is that it does not leak, and has long thermal, chemical, electrochemical and optical stability. Under no circumstances should the electrolyte have absorbance in the range of dye absorption.

There are three categories of electrolytes currently used to manufacture dye-sensitised photovoltaic cells:

- I-/I₃- liquid electrolytes based on organic solvents (generally acetonitrile);

- ionic inorganic liquid electrolytes based on salts or mixtures of salts;

- solid electrolytes.

The most commonly used liquid electrolytes are those based on KI, NaI, LiI and R4NI in solvents such as acetonitrile, propylene carbonate, propionitrile or ethanol.

The steps for making and testing a DSSC were:

a. TiO₂ nanoparticles deposition on the electrode:

Fixing the FTO, ITO AgPDMS or ITO-PET electrode and spin-on deposit the TiO₂ paste, which due to the high rotational speed results in a uniform layer of about several μ m. First, the transparent conductive substrates (ITO, FTO and ITO-PET, respectively) were cleaned by treating them with washing powder, ethanol and isopropyl alcohol (IPA).

Then, the TiO_2 semiconductor layer was deposited by spin-coating technique to a thickness of about 25 μ m and bake for 45 minutes in ovens.

b. Sensitisation of the photovoltaic cell with dye:

Electrodes with TiO_2 depositions were immersed in a Petri dish containing 20 ml of sensitizer solution in ethanol (20 mM, 25 °C) for 6 h, after which the electrodes in the form of plates were rinsed with distilled water.

c. Addition of electrolyte between the two surfaces:

The electrolyte is added with a pipette, and the amount is adjusted so that all the space between the pads is trapped by the electrolyte.

d. Applying the graphite catalyst to the conductive surface of the counter electrode:

Applying the graphite catalyst to the surface of the contraelectrode is a very simple operation. A graphite spray was used for this step.

e. The assembly of electrodes in a cell, positioning them with the conducting parts facing inward:

The two electrodes are fixed with two clamps and the cell is integrated into the electrical circuit in such a way that one conductor is connected to one electrode and the other conductor to the second electrode.

For set I, the open circuit voltages (Voc) of these cells showed high values, which is a key parameter in evaluating the performance of DSSC cells. At the same time, the fill factors (FF) of the investigated DSSC cells are all higher than 40%, which indicates that the device exhibits quite good photoelectric conversion capability, considering the data provided in the literature. The highest efficiency (i.e. 1.70 and 1.71) was obtained for both glass substrates coated with transparent conductive oxides.

For set II, the open circuit voltages (Voc) of these cells also showed high values. At the same time, like the cells in set I, the fill factors (FF) of the investigated DSSCs all have values higher than 40%, indicating that the devices exhibit good conversion capability. The highest efficiency (i.e., 7.04 and 5.76) was obtained for both glass substrates coated with transparent conductive oxides.

GENERAL CONCLUSIONS AND RESEARCH PERSPECTIVES

Dye-sensitized solar cells (DSSC) have attracted great interest since the first paper published by Grätzel and his collaborators due to their low cost and high conversion efficiency compared to conventional Si or GaAs solar cells. With mankind's growing energy needs, dwindling fuel supplies and alarming increases in pollution, it is imperative to find cheap and clean alternative energy sources, and photovoltaic cells exploit an inexhaustible resource. In principle, these systems are based on sensitising oxide films with a dye or other compound that can inject electrons through photoexcitation. The first DSSC cells used ruthenium complexes as sensitisers. These have the advantage of a very efficient electron injection mechanism into the oxide layer and high stability over time. However, they have the great disadvantage of cost and limited availability because they contain noble metals.

The major challenge in manufacturing and commercialising DSSC cells is low conversion efficiency and cell stability. To improve the performance of DSSC cells several research directions are suggested, namely:

- improving dye stability by finding optimal parameters to slow down dye degradation;
- improving the structure of the dye to absorb more light at longer wavelengths, 780-2500 nm;
- improving the morphology of semiconductors to achieve the best electronic conduction to reduce dark current;
- use of dye additives and electrolytes to improve cell performance;
- improving the mechanical contact between the two electrodes.

In the case of DSSC cells, the p-type semiconductor materials are photoactive sensitisers (dyes). In order to work effectively in a DSSC cell, the dye must meet several requirements, namely:

- The dye must have as broad an absorption spectrum as possible, preferably also in the near IR region to collect as many photons as possible;
- High extinction coefficient to allow the dye to be used in very thin semiconductor films;
- It should attach very tightly to the semiconductor surface for greater stability;
- The energy levels must match the conduction band of the semiconductor and the redox potential of the gap conductor;
- Synthesis of these compounds must be very simple for large-scale production;
- Low toxicity and recyclability;
- Very high photostability to be used for a minimum of 20 years;
- Long lifetime of injected electrons by blocking recombination mechanisms.

Thus, the choice of materials is very important in the manufacture and deployment of DSSC, as conversion efficiency and cell stability do not depend on a single factor alone. Recently, the search for organic dyes to replace ruthenium complexes has been pursued. Porphyrins (process similar to photosynthesis), phthalocyanines (applications in the area of photochemistry, phototherapy), merocyanines (borrowed from photography, where they play a similar role), coumarins, mixtures of dyes that absorb light across the entire spectrum (mixtures of porphyrins and phthalocyanines) and naphthocyanines that selectively absorb in the near infrared (700-920nm) for the construction of transparent solar cells have already been studied.

Using FTIR spectroscopy it was possible to identify the presence of polar functional groups in the structure of the molecules of the organic compounds. Raman spectroscopy provided detailed information on molecular vibrations. As these vibrations depend on the strength and type of chemical bonds, Raman spectroscopy has been useful not only in the identification of molecules but also in the study of intra- and intermolecular interactions. Scanning Electron Microscopy (SEM) has provided relevant information on the structure and surface condition of the materials analysed and also information on the topography of the sample surface. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) helped to identify the chemical elements contained in the sample. X-ray diffractometry was used to investigate the crystallographic structure of the materials. Qualitative analysis (phase analysis) could be performed by comparing the diffractograms obtained from the sample with a very large number of models included in official databases. Using the scanning electron microscopy (SEM) technique it was possible to study the morphology of the surfaces of transparent conductive materials before and after the deposition of TiO₂ nanoparticles. Also, using AFM technique it was possible to study the topography of the surfaces of transparent conductive materials before and after the deposition of TiO2 nanoparticles and the roughness parameters could be evaluated.

For the first set of DSSC the best spectral response is provided by the DSSC cell with FTO glass and the DSSC cell with ITO glass has the highest external and internal quantum efficiency. For the second set of DSSC, the cell with ITO glass has the best spectral response, the highest external and internal quantum efficiency, and a fairly good conversion efficiency (7.04%).

Taking into account the low values of the roughness parameters of the analyzed samples, the measured values of the electrical resistance and the obtained I-V characteristics we can state that FTO, ITO, AgPDMS and ITO-PET can be successfully used as electrodes of organic dye sensitized photovoltaic cells. The most important step in future research is to achieve DSSC cells with a higher conversion efficiency than those already achieved. In order to achieve this, the technique for depositing TiO₂ nanoparticles needs to be perfected. A future research trend could be the realisation of perovskite-based solar cells.

BIBLIOGRAPHY

1. Hasanuzzaman M., Rahim N.A., Hosenuzzaman M., Saidur R., Mahbubul I.M., Rashid M.M., *Energy savings in the combustion based process heating in industrial sector*, Renewable & Sustainable Energy Reviews, vol. 16, pag. 4527-4536, 2012.

2. Mekhilef S., Saidur R., Safari A., *A review on solar energy use in industries*, Renewable & Sustainable Energy Reviews, vol. 15, pag. 1777-1790, 2011

3. Grätzel, M., *Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells*, Inorganic Chemistry, vol. 44, nr. 20, pag. 6841–6851, 2005.

4. Lee, W.J., Ramasamy, E., Lee, D.Y., Song, J.S., *Dye-sensitized solar cells: Scale up and current–voltage characterization*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 91, pag. 1676–1680, 2007.

5. Cao, W., Xue, J., *Recent progress in organic photovoltaics: device architecture and optical design*, Energy & Environmental Science vol. 7, nr. 7, pag. 2123-2144, 2014.

6. Sugathan, V., John, E., Sudhakar, K., *Recent improvements in dye sensitized solar cells: a review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 52, pag. 54–64, 2015.

7. Bréchignac, C., Houdy P., Lahmani M., *Nanomaterials and Nanochemistry*, editura Springer, 2008.

8. Yoo, B., Kim, K., Lee, D., Ko, M., Lee, H., Kim, Y., Kim, W., Park, N., *Enhanced charge collection efficiency by thin-TiO2-film deposition on FTO-coated ITO conductive oxide in dye-sensitized solar cells*, Journal of Materials Chemistry, vol. 20, pag. 4392-4398, 2010.

9. Kawashima, T., Ezure, T., Okada, K., Matsui, H., Goto, K., Tanabe, N., *FTO/ITO double-layered transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 164, nr. 1-3, pag. 199-202, 2004.

10. Sima, C., Grigoriu, C., Antohe, Ş., *Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO*, Thin Solid Films, vol. 519, nr. 2, pag. 595-597, 2010.

11. Gossen, K., Ehrmann, A., *Influence of FTO glass cleaning on DSSC performance*, Optik, vol. 183, pag. 253-256, 2019.

12. Jiang, A., Wei, G., Tingli, M., Small, Enhanced Photoconversion Efficiency of All-Flexible Dye-Sensitized Solar Cells Based on a Ti Substrate with TiO₂ Nanoforest Underlayer, vol. 8, pag. 3427-3431, 2012.

13. Lim, J. H., Ko, Y. H., Leem, J. W., Yu J. S., *Improvement in light harvesting of dye-sensitized solar cells with antireflective and hydrophobic textile PDMS*, Optics Express, vol. 23, nr. 3, pag. 169-179, 2015.

14. Yu, H., Zhang, S., Zhao, H., Will, G., Liu, P., An efficient and low-cost TiO₂ compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells, Electrochimica Acta, vol. 54, pag. 1319-1324, 2009.

15. Archana, P.S., Gupta, A., Yusoff, M.M., Jose, R., *Tungsten doped titanium dioxide nanowires for high efficiency dye-sensitized solar cells*, Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 16, pag. 7448–7454, 2014.

16. Prabavathy, N., Shalini, S., Balasundaraprabhu, R., Velauthapillai, D., Prasanna, S., Muthukumarasamy, N., *Enhancement in the photostability of natural dyes for dye sensitized solar cell (DSSC) applications: a review*, International Journal of Energy Research, vol. 41, pag. 1372–1396, 2017.

17. Diaz-Uribe, C., Vallejo, W., Camargo, G., Muñoz-Acevedo, A., Quiñones, C., Schott, E., Zarate, X., *Potential use of an anthocyanin-rich extract from berries of Vaccinium meridionale Swartz as sensitizer for TiO*² *thin films-an experimental and theoretical study*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 384, art. nr. 112050, 2019.

20. Simona-Florentina Pop, Rodica-Mariana Ion, *Studiu spectroscopic si de analiza termica al unor agregate supramoleculare porfirina-ftalocianina*, Simpozion ICECHIM, 2009.

21. R.M. Ion, M. Grigorescu, F. Scarlat, V. Niculescu, K.Gunaydin, *Spectroscopic study of some supramolecular aggregates porphyrins-phthalocyanines and their implications in photomedicine*, Simpozion ICECHIM, 2010.

22. Kosyachenko, L.A., Book: Solar cells – dye-sensitized devices, InTech, 2011.

23. Wu, J. et al., *Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells*, Pure and Applied Chemistry, vol. 80, nr. 11, pag. 2241-2258, 2008.

24. Gu, P. et al., Influence of electrolyte proportion on the performance of dye-sensitized solar cells, AIP Advances, vol. 7, pag. 1012 – 1019, 2017.

25. Yu, Z., Vlachopoulos, N., Gorlov, M., Kloo, L., *Liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells*, Dalton Transaction, vol. 40, pag. 112-118, 2011.

26. Chen, C. Y., Wu, S. J., Wu, C. G., Chen, J. G., Ho, K. C., A Ruthenium Complex with Superhigh Light – Harvesting Capacity for Dye–Sensitized Solar Cells, Angewandte Chemie, vol. 118, nr.
35, pag. 5954-5957, 2006.

27. Li, L. L., Diau, E. W. G., *Porphyrin-sensitized solar cells*, Chemical Society Reviews, vol.42, nr. 1, pag. 291-304, 2013.

28. Suyitno, S., Saputra, T. J., Supriyanto, A., Arifin Z., *Stability and efficiency of dye-sensitized solar cells*, Spectrochimica Acta, Part A - Molecular and BiomolecularSpectroscopy, vol. 148, pag. 99-104, 2015.

LIST OF SCIENTIFIC PAPERS PUBLISHED IN THE PhD THESIS DOMAIN IN JOURNALS INDEXED IN INTERNATIONAL DATABASES

ISI articles:

Olteanu, L., Ion, R.-M., Ştirbescu, R.-M., Teodorescu, S., Leţ, D.-D., Gurgu, I. V., Olteanu R.
 L., *Palladium(II)-Porphyrin Complexes as Efficient Sensitizers for Solar Energy Conversion*,
 Journal Of Science And Arts, vol. 21, nr. 2 (55), pag. 557-568, 2021;
 https://doi.org/10.46939/J.Sci.Arts-21.2-b05. AIS: 0.060 (WOS:000668566900021).
 http://www.josa.ro/en/index.html?http%3A//www.josa.ro/en/josa.html

BDI articles:

1. Olteanu, L., Ion, R. M., Teodorescu, S., Ştirbescu, R. M., *Spectral Characterization of Macro-Heterocyclic Compound RhTMPyP/ZnTSPc*, The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati, Fascicle IX - Metallurgy and Materials Science, vol. 1, pag. 59-64, 2021; <u>http://www.fascicula9.ugal.ro/uploads/pdf/A9_1_2021.pdf</u>

2. Olteanu, L., Ion, R. M., Bucurică, I. A., Gurgu, I. V., Dulamă, I. D., Teodorescu, S., *ITO and FTO coated glass characterization using SEM and AFM techniques*, Bulletin of the Transilvania University of Braşov. Engineering Sciences. Series I, vol. 12 (61), nr. 2, pag. 41-46, 2019; <u>https://webbut.unitbv.ro/index.php/Series_I/article/view/1101/985</u>

3. Olteanu, L., Ion, R. M., Teodorescu, S., Știrbescu, R. M., Dulamă, I.D., Bucurică, A.I., *New metallo-porphyrins for solar energy conversion*, Bulletin of the Transilvania University of Brasov - Engineering Sciences, Series I, vol. 10 (59), nr. 1, pag. 47-54, 2017;

http://rs.unitbv.ro/Bulletin/Series%20I/2017/BULETIN%20I%20PDF/Olteanu L.pdf