

Modyfikacje ogniw barwnikowych w kierunku poprawy ich sprawności

Streszczenie. Artykuł przedstawia wyniki badań dotyczące wpływu przeprowadzonych modyfikacji fotoanody ogniw barwnikowych na ich odpowiedź fotowoltaiczną. Analizowano zależności pomiędzy rodzajem barwnika, koadsorbentów i rozpuszczalnika użytego do przygotowania roztworu barwnika zastosowanego do otrzymania fotoanody oraz obecności i sposobu otrzymania warstwy blokującej na parametry fotowoltaiczne wyznaczone z pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych.

Abstract. The article presents the results of a study on the impact of the carried out modifications to the photoanode of the dye-sensitized solar cells on their photovoltaic response. The relationships between the type of dye, coadsorbents and solvent applied to prepare the dye solution to obtain the photoanode and the presence and method of preparation the blocking layer on the photovoltaic performance were analyzed using current-voltage measurements (**Modifications of dye-sensitized cells to improve their efficiency**).

Słowa kluczowe: ogniwa fotowoltaiczne, ogniwa barwnikowe (DSSC), pochodne fenotiazyny, N719.

Keywords: photovoltaic cells, dye sensitized solar cells (DSSC), phenothiazine derivatives, N719.

Wstęp

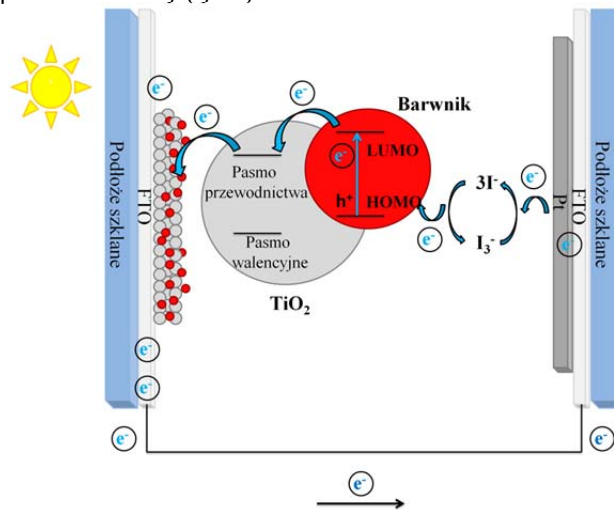
W tym roku mija 140 lat od skonstruowania pierwszego ogniwa fotowoltaicznego (PV). Na przestrzeni lat urządzenia konwertujące energię słoneczną na energię elektryczną znacznie ewoluowały, zarówno w obszarze stosowanych materiałów jak i rozwiązań konstrukcyjnych. Pierwsze ogniwo PV cynowo-selenowe opracował w 1883 roku Charls Fritts jednakże charakteryzowało się ono krótką żywotnością i znikomą sprawnością.[1] Za pioniera współczesnych krzemowych ogniw PV można uznać ogniwo opracowane w 1954 roku przez Daryla Chapina, Calvina Fullera oraz Geralda Pearsona, które dostarczyło energii elektrycznej wystarczającej, aby zasilić radio oraz zabawkowy wiatrak. Od tego momentu krzem stał się najważniejszym materiałem do produkcji ogniw PV, których produkcja komercyjna rozpoczęła się w 1963 roku.[2] Technologie PV pierwszej generacji oparte na c-Si uzyskują sprawność ok. 25 lub 27% w zależności czy stosowany jest krzem mono- czy polikrystaliczny.[3,4] Kolejne dokonanie to wytworzenie, na początku lat 60 XX, ogniw z $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$, które zapoczątkowało rozwój technologii drugiej generacji ogniw – cienkowarstwowych.[2] Wśród tego typu ogniw najwyższą sprawność nieco ponad 30% uzyskano stosując GaAs.[5] Kolejny etap w rozwoju technologii PV – ogniw trzeciej generacji zapoczątkował Tang w 1986 roku konstruując pierwsze ogniwo, w którym zastosowano związki organiczne generujące mierzalny prąd elektryczny.[6] Wśród ogniw III generacji komercyjne zastosowanie znajdują ogniwa o heterozłączu objętościowym (BHJ, z ang. bulk heterojunction solar cell) i barwnikowe (DSSC z ang. dye-sensitized solar cell) osiągające sprawność odpowiednio ok. 18 i 14%. [7,8] Ogniwa barwnikowe cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na swoje istotne zalety, takie jak niski koszt produkcji, prosty sposób wytwarzania, czy też zdolność pracy w różnych warunkach oświetlenia, jednakże stosunkowo niewysoka sprawność skłania naukowców do doskonalenia technologii DSSC. [9]

W celu zwiększenia wydajności i stabilności tego typu ogniw konieczne jest kompleksowe podejście uwzględniające badania mające na celu nie tylko opracowanie nowych rozwiązań materiałowych dotyczących barwników, rodzaju stosowanego elektrolitu i materiału do wytworzenia przeciwelektrody, ale i aspektów konstrukcyjnych ogniwa z uwzględnieniem warunków eksperymentalnych przygotowania fotoanody i katody.

Celem prezentowanych badań była optymalizacja ogniwa barwnikowego biorąc pod uwagę wpływ barwnika, koadsorbentów i rozpuszczalnika zastosowanego do otrzymania fotoanody oraz obecności i sposobu przygotowania warstwy blokującej (BL).

Omówienie wyników

Zasada działania ogniwa DSSC odbiega od tradycyjnego ogniwa PV opartego na krzemie. Jest to ogniwo fotoelektrochemiczne o strukturze warstwowej i składa się z anody z zaadsorbowanymi cząsteczkami barwnika, elektrolitu będącego mediatorem redoks oraz przeciwelektrody (rys.1).

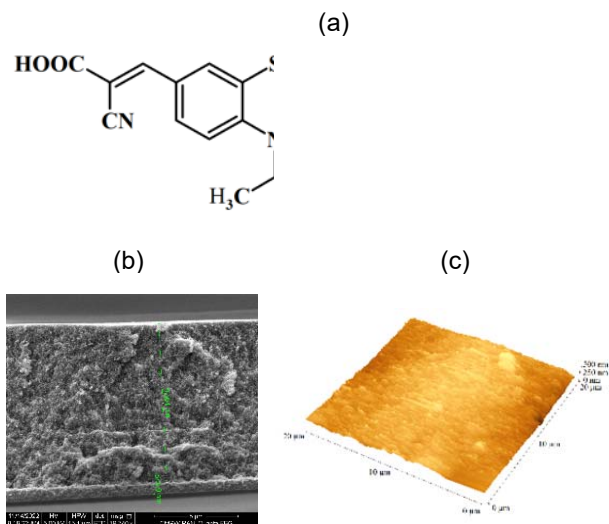


Rys.1. Schemat ogniwa DSSC wraz z zachodzącymi procesami

Skonstruowano dwa rodzaje ogniw o następujących strukturach $\text{FTO}/\text{TiO}_2@/\text{barwnik}/\text{EL-HSE}/\text{Pt}/\text{FTO}$ oraz $\text{FTO}/\text{BL}/\text{TiO}_2@/\text{barwnik}/\text{EL-HSE}/\text{Pt}/\text{FTO}$ o grubości warstwy mezoporowatej TiO_2 ok. 10 μm . Parametry PV ogniw, czyli napięcie obwodu otwartego - V_{oc} , gęstość prądu zwarcia - J_{sc} , współczynnik wypełnienia - FF i sprawność konwersji promieniowania słonecznego na energię elektryczną – PCE wyznaczono z charakterystyk prądowo-napięciowych. Dodatkowo analizowano właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis przygotowanych fotoanod oraz morfologię ich powierzchni stosując mikroskop sił atomowych (AFM).

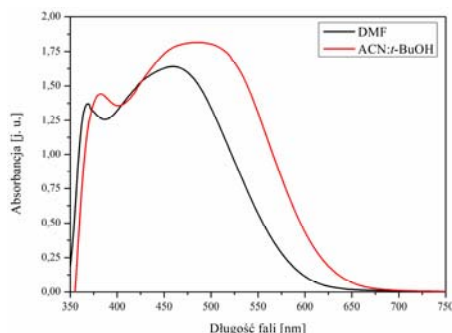
Na pierwszym etapie przeprowadzono badania wpływu rodzaju rozpuszczalnika użytego do przygotowania

roztworu barwnika w celu otrzymania fotoanody. Ponadto rozważano wpływ struktury chemicznej koadsorbentu na parametry fotowoltaiczne wytworzonych urządzeń. Zastosowano dwa rozpuszczalniki, a mianowicie DMF i mieszaninę ACN:t-BuOH (1:1 v:v) (stężenie $c=3 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} , czas zanurzenia anody w roztworze - 24 h). Jako koadsorbenty, których rolą jest zapobieganie agregacji molekuł barwnika użyto kwas cholowy - CA, kwas deoksycholowy - DCA i kwas chenodeoksycholowy - CDCA ($c=10$ mM). Jako barwnik zastosowano syntezowaną pochodną fenotiazyny (PTZ) [10] o budowie chemicznej przedstawionej na rysunku 2. Ponadto do porównania przygotowano także fotoanody z komercyjnym barwnikiem N719.



Rys. 2. a) Budowa chemiczna barwnika PTZ, b) zdjęcie SEM przekroju warstwy TiO₂ oraz c) zdjęcie AFM warstwy TiO₂@PTZ otrzymanej z DMF-u

Przeprowadzone badania AFM, wykazały że fotoanody otrzymane w DMF-ie i w ACN:t-BuOH charakteryzowały się jednakową jakością powierzchni a współczynnik chropowatości (RMS) mieścił się w zakresie od 18 do 24 nm gdy zastosowano barwnik PTZ. Natomiast wyższe wartości RMS, ok. 48 nm, odnotowano dla fotoanody z N719. Nie zaobserwowano wpływu dodatku koadsorbentów na RMS. Zarejestrowane widma UV-vis warstw TiO₂ z zaadsorbowanymi cząsteczkami PTZ z roztworów barwnika w DMF-ie i ACN:t-BuOH wykazały różnice w zakresach ich absorpcji (rys.3).



Rys. 3. Widma UV-vis warstw TiO₂@PTZ otrzymanych z DMF-u i z ACN:t-BuOH-u

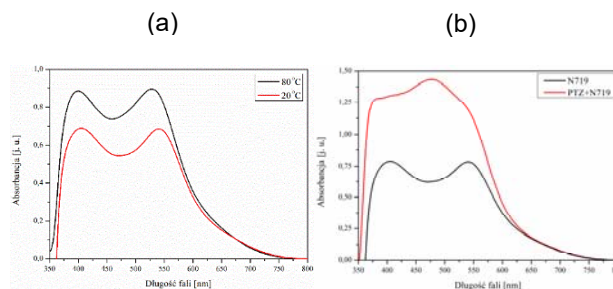
W przypadku warstwy TiO₂@PTZ do przygotowania której barwnik rozpuszczono w mieszaninie ACN:t-BuOH obserwowano poszerzenie pasma absorpcji w kierunku mniejszych energii oraz wzrost absorpcji, co mogło korzystnie wpływać na gęstość generowane przez ogniwo

prądu zwarcia. Analizując wpływ rodzaju rozpuszczalnika użytego do przygotowania roztworu barwnika stwierdzono, że zastosowanie mieszaniny ACN:t-BuOH umożliwiło otrzymanie ogniw o oczekiwanej, wyższej wartości J_{sc}, biorąc pod uwagę widma UV-vis fotoanod oraz FF, co przełożyło się na poprawę sprawności ogniw w zakresie od 24 do 30% zarówno w przypadku użycia PTZ jak i samego N719 bez koadsorbentu.

Tabela 1. Parametry PV wytworzonych ogniw barwnikowych

Barwnik	Rozpuszczalnik	V _{oc} [mV]	J _{sc} [mA cm ⁻²]	FF	PCE [%]
PTZ	DMF	697	14,57	0,46	4,71
	ACN:t-BuOH	701	16,84	0,51	6,25
PTZ+CA	DMF	691	10,59	0,59	4,62
	ACN:t-BuOH	713	17,95	0,46	6,05
PTZ+DCA	DMF	686	9,95	0,59	4,08
	ACN:t-BuOH	662	17,58	0,46	5,51
PTZ+CDCA	DMF	700	12,42	0,58	5,12
	ACN:t-BuOH	730	17,87	0,50	6,78
N719	DMF[11]	664	12,22	0,50	4,45
	ACN:t-BuOH[11]	738	18,98	0,43	5,97
N719	ACN:t-BuOH	723	20,19	0,42	6,29
N719+CA	ACN:t-BuOH[11]	758	14,31	0,52	5,82
N719+DCA	ACN:t-BuOH[11]	712	14,63	0,52	5,57
N719+CDCA	DMF	697	17,83	0,44	5,60
	ACN:t-BuOH[11]	742	16,04	0,51	6,22
PTZ+N719	ACN:t-BuOH	710	19,49	0,46	6,87
PTZ+N719+CDCA	ACN:t-BuOH	791	14,44	0,51	7,10

Stwierdzono wpływ budowy chemicznej zastosowanego koadsorbentu na odpowiedź fotowoltaiczną ogniw. Podobne zależności, czyli spadek sprawności ogniwa zawierającego CA i DCA oraz wzrost PCE, gdy dodano CDCA w stosunku do ogniwa bez koadsorbentów obserwowano zarówno dla DSSC z PTZ jak i z N719. Dodatek CDCA do PTZ przyczynił się do dwukrotnie większego (o 8,5%) wzrostu PCE w stosunku do ogniwa z N719 (o 4%) w odniesieniu do DSSCs bez CDCA. Jak wynika z tabeli 1 zastosowana modyfikacja w przygotowaniu fotoanody, czyli ogrzanie do 80°C anody przed zanurzeniem jej w roztworze barwnika skutkowało wzrostem PCE wynikającym z uzyskanej większej gęstości prądu zwarcia, co świadczyć może o większej ilości zaadsorbowanego barwnika, co też potwierdzają widma UV-vis warstw TiO₂@N719 przedstawione na rysunku 4a.

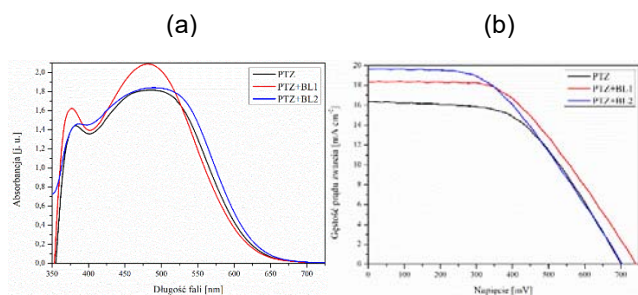


Rys. 4. Widma UV-vis warstw a) TiO₂@N19 przygotowanej bez i z ogrzaniem anody przed zanurzeniem w roztworze barwnika i b) TiO₂ z mieszaniną barwników

Skonstruowano także ogniwa zawierające mieszaninę barwników PTZ i N719 z i bez CDCA stosując do przygotowania roztworu barwnika ACN:t-BuOH. Warstwy TiO₂ z mieszaniną barwników wykazywały RMS niższy (ok. 28 nm) w stosunku do TiO₂@N719. Zastosowanie mieszaniny barwników skutkowało prawie dwukrotnym

wzrostem zdolności absorpcyjnych fotoanod (rys.3b). Stwierdzono wzrost sprawności ogniw bez i z dodatkiem koadsorbentu o ok. 9 i 11% w stosunku do analogicznych ogniw zawierających tylko PTZ lub N719.

Do dalszego etapu badań mającego na celu określenie wpływu warstwy blokującej na parametry PV ogniw zastosowano do przygotowania fotoanody mieszaninę ACN:t-BuOH. Jednym z głównych problemów występujących w ogniwach barwnikowych, jest rekombinacja ładunków wpływająca na obniżenie wartości natężenia generowanego prądu, a w konsekwencji sprawności urządzenia. Zastosowanie warstwy blokującej między podłożem, a mezoporowatą warstwą półprzewodzącą powoduje powstanie bariery potencjału dla niekorzystnego procesu rekombinacji, a ponadto w niektórych przypadkach może wpływać na wzrost liczby zaadsorbowanych molekuł barwnika do podłoża. Zazwyczaj warstwy BL zwiększają wydajność DSSC poprzez zwiększenie prądu zwarcia i/lub potencjału obwodu otwartego.[12] Zastosowano warstwy BL z TiO_2 otrzymane dwoma różnymi sposobami, a mianowicie warstwę oznaczoną BL1 otrzymano z orto-tytaniumu(IV) tetraetylu, a BL2 z roztworu tetrachlorku tytanu(IV). Grubości warstw BL wyznaczono za pomocą AFM-u i wynosiły odpowiednio dla BL1 i BL2 75 i 70 nm. Jak wynika z danych literaturowych i badań naszego zespołu grubość warstwy blokującej jest istotnym parametrem decydującym o sprawności ogniwa.[13,14] Ponadto zależność między grubością a rejestrowanymi parametrami nie jest liniowa. Zastosowanie warstwy BL1 spowodowało wzrost absorbancji fotoanody wynikający przypuszczalnie z większej ilości zaadsorbowanego barwnika, którego molekuly mogły się zakotwiczyć także do warstwy BL (rys.5a).[15]



Rys. 5. a) Widma UV-vis warstwy fotoanod uczulonych PTZ z i bez warstwy blokującej oraz b) charakterystyki prądowo-napięciowe DSSCs przy oświetleniu (100 mW cm^{-2}) DSSC zawierających PTZ

Na rysunku 5 przedstawiono charakterystyki prądowo-napięciowe wybranych ogniw a wyznaczone parametry PV wytworzonych ogniw zebrano w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry PV ogniw barwnikowych zawierających warstwy blokujące

Barwnik	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	FF	PCE [%]
BL1/PTZ	742	18,37	0,49	6,87
BL2/PTZ	704	19,68	0,46	6,53
BL1/PTZ+CDCA	718	18,04	0,52	6,95
BL2/PTZ+CDCA	711	19,54	0,47	6,72
BL1/N719	724	19,00	0,50	7,10
BL2/N719	736	19,29	0,51	6,88
BL1/N719+CDCA	784	19,28	0,49	7,54
BL2/N719+CDCA	737	19,36	0,51	7,45
BL1/PTZ+N719	753	22,64	0,43	7,50
BL2/PTZ+N719	726	23,04	0,43	7,43
BL1/PTZ+N719+CDCA	741	23,26	0,46	8,01
BL2/PTZ+N719+CDCA	757	22,89	0,42	7,67

We wszystkich przypadkach ogniw dodanie warstwy BL poprawiało ich sprawność. Rozpatrując wpływ warstwy BL na odpowiedź PV ogniw należy zwrócić uwagę na dwa pojawiające się trendy w zależności od tego czy stosowano barwnik PTZ czy N719. W przypadku DSSCs zawierających PTZ i grubszą warstwę blokującą, czyli BL1 obserwowano wzrost V_{oc} i J_{sc} , któremu z reguły towarzyszyło pogorszenie FF w stosunku do ogniwa bez BL. Natomiast ogniwa z N719 i BL wykazywały wzrost V_{oc} oraz FF. Urządzenia z mieszaną barwników charakteryzowały się zdecydowanie wyższymi wartościami V_{oc} , J_{sc} , ale z reguły niższymi współczynnikami wypełnienia w porównaniu do DSSCs bez BL. Analizując ogniwa z BL i CDCA można zauważyć korzystny wpływ koadsorbentu na FF. Rozpatrując zależność pomiędzy grubością warstwy BL a parametrami PV, uwidacznia się korzystny wpływ warstwy grubszej (BL1) na sprawność ogniw. Zastosowanie warstwy BL1 znacznie poprawiło PCE ogniw z N719 o ponad 12 i 19% (z CDCA) oraz z PTZ o ponad 9 i 11% (z CDCA) w odniesieniu do DSSCs bez BL.

Część eksperymentalna

Barwnik PTZ syntezowano wg opisanej metody.[10] Do przygotowania ogniw barwnikowych zastosowano zmodyfikowaną procedurę.[11] Modyfikacja polegała na ogrzaniu anody (podłoża szklane z FTO z lub bez BL i TiO_2) do temperatury 80°C przed zanurzeniem jej do roztworu barwnika (czas zanurzenia 24 h). Warstwy blokujące przygotowano w sposób opisany poniżej:

BL1: zmieszano ortotytaniamiu(IV) tetraetylu (1,21 g) z bezwodnym etanolem (10 ml) i stężonym HCl (0,2 ml). Tak otrzymany roztwór naniesiono na oczyszczone podłoża FTO metodą powlekania obrotowego (2000 obr/min, 15s). Otrzymane warstwy suszono w temperaturze 200°C przez 10 min, a po ostygnięciu wypalano w piecu w temperaturze 500°C w czasie 30 min.

BL2: z komercyjnego stężonego wodnego roztworu tetrachlorku tytanu(IV) otrzymano roztwór o stężeniu 2 mol dm^{-3} . Oczyszczone podłoża FTO umieszczono w szalce Petriego, do której dodano 48,75 ml wody dejonizowanej oraz 1,25 ml 2 molowego roztworu $TiCl_4$ otrzymując roztwór $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$. Całość ogrzewano w temperaturze 70°C przez 30 min. Po tym czasie podłoża wyjęto z roztworu i delikatnie przepłukano wodą destylowaną oraz poddano je 30 min wygrzewaniu w piecu w temperaturze 500°C .

Przygotowanie mezoporowatych warstw TiO_2 : na oczyszczone podłoża szklane pokryte ok. 500 nm warstwą FTO naniesiono warstwy TiO_2 za pomocą sitodruku każdorazowo wygrzewając przez 5 min w temperaturze 125°C . Proces nanoszenia warstwy TiO_2 powtórzono trzykrotnie w celu uzyskania oczekiwanej grubości. Po nałożeniu ostatniej warstwy i wygrzaniu podłoża najpierw schłodzono do temperatury pokojowej, a następnie umieszczono w piecu i wypalano przez 30 min w temperaturze 500°C . Po tym czasie podłoża pozostawiono do powolnego ostygnięcia.

Do pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych użyto urządzenia źródłowo-pomiarowego Keithley 2400 SourceMeter (Tektronix, Inc., Beaverton, OR) wraz z oprogramowaniem oraz symulatora światła słonecznego PV Solutions dającego światło o standardowej mocy 100 mW cm^{-2} w warunkach AM 1,5 G. Grubości warstw BL oraz RMS wyznaczono za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) TopoMetrix Explorer pracującego w trybie kontaktowym w atmosferze powietrza. Widma UV-vis rejestrowano stosując spektrofotometr UV-Vis-NIR Jasco-V-570. Grubość warstw mezoporowatych TiO_2 wyznaczono stosując skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) Quanta/FEG 250/FEI Company.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania dotyczące wpływu wybranych czynników na odpowiedź fotowoltaiczną DSSCs wykazały korzystny wpływ (i) użycia do przygotowania fotoanody mieszaniny rozpuszczalników ACN:t-BuOH, (ii) dodatku koadsorbentu kwasu chenodeoksycholowego, (iii) zastosowania mieszaniny barwników PTZ i N719 oraz (iv) warstwy blokującej o grubości 75 nm. Ogniwo zawierające syntezowany barwnik o prostej budowie chemicznej, – N-podstawioną grupą etylenową fenotiazynę z dwoma grupami kotwiczącymi charakteryzowało się praktycznie taką samą sprawnością jak ogniwo z komercyjnym metaloorganicznym związkami N719. Jest to istotne biorąc pod uwagę obecne tendencje w kierunku wyeliminowania barwników zawierających atomy metali.

Zastosowane modyfikacje ogniwa uwzględniające określone aspekty materiałowe i eksperymentalne pozwoliły na dwukrotne zwiększenie sprawności ogniwa z 4 do 8%.

Autorzy: prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice, E-mail: ewa.schab-balcerzak@us.edu.pl; Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze ewa.schab-balcerzak@cmpw-pan.pl; mgr inż. Paweł Gnida, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, E-mail: pgnida@cmpw-pan.pl;

LITERATURA

- [1] Fritts Ch. E., On a New Form of Selenium Cell, and some Electrical Discoveries made by its use, *Am. J. Sci.* 26.156 (1883), 465-472.
- [2] Klugmann-Radziemska E. Technologiczny postęp w fotowoltaice, *Czysta Energ.* 5 (2014) 40-42.
- [3] Green M., Dunlop E., Hohl-Ebinger J., Yoshita M., Kopidakis N., Hao X., Solar cell efficiency tables, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 29 (2021) 3–15.
- [4] Liu Y., Li, Y., Wu Y., Yan, G., Mazzarella L., Procel-Moya P., Tamboli A.C., Weber K., Boccard M., Isabella O., Yang X., Sun B. High-Efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: Materials, Devices and Applications, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 142 (2020) 100579.
- [5] Siuzdak K., Klein M., Szkoła M., Badania i rozwój technologii ogniwa PV, *Czysta Energ.* 12 (2014) 32-34.
- [6] Tang C. W., Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 183–185.
- [7] Liu Q., Jiang Y., Jin K., Qin J., Xu J., Li W., Xiong J., Liu J., Xiao Z., Sun K., Yang S., Zhang X., Ding L. 18% Efficiency organic solar cells. *Sci. Bull.* 65.4 (2020) 272–275.
- [8] Ji J.M., Zhou H., Eom Y.K., Kim C.H., Kim H.K., 14.2% Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells by Co-sensitizing Novel Thieno[3,2-b]indole-Based Organic Dyes with a Promising Porphyrin Sensitizer. *Adv. Energy Mater.* 10.15 (2020) 1–12.
- [9] Ye, M.; Wen, X.; Wang, M.; locozzia, J.; Zhang, N.; Lin, C.; Lin, Z. Recent advances in dye-sensitized solar cells: From photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. *Mater. Today* 18.3 (2015) 155–162.
- [10] Fabiańczyk A., Gnida P., Chulkin P., Kula S., Filapek M., Szlapa-Kula A., Janeczka H., Schab-Balcerzak E., Effect of heterocycle donor in 2-cyanoacrylic acid conjugated derivatives for DSSC applications *Sol. Energy*, 220 (2021) 1109-1119.
- [11] Gnida P., Libera M., Pająk A., Schab-Balcerzak E., Examination of selected factors effect on photovoltaic response of dye-sensitized solar cells, *Energy Fuels*, 34.11 (2020), 14344-14355.
- [12] Palomares E., Clifford J.N., Haque S.A., Lutz T., Durrant J.R., Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers, *J. Am. Chem. Soc.* 125.2 (2003) 475–482.
- [13] Owino B.O., Nyongesa F.W., Ogacho A.A., Aduda B.O., Odari B. V., Effects of TiO₂ Blocking Layer on Photovoltaic Characteristics of TiO₂/Nb₂O₅ Dye Sensitized Solar Cells. *MRS Adv.* 5.20 (2020) 1049–1058.
- [14] Gnida P., Slodek A., Chulkin P., Vasylieva M., Pająk A.K., Seweryn A., Godlewski M., Witkowski B.S., Szafraniec-Gorol G., Schab-Balcerzak E. Impact of blocking layer on DSSC performance based on new dye -indolo[3,2,1-jk]carbazole derivative and N719, *Dyes Pigments* 200 (2022) 110166.
- [15] Park N.G., Kang M.G., Kim K.M., Ryu K.S., Chang S.H., Kim D.K., Van de Lagemaat J., Benkstein K.D., Frank A.J., Morphological and photoelectrochemical characterization of core-shell nanoparticle films for dye-sensitized solar cells: Zn-O type shell on SnO₂ and TiO₂ cores. *Langmuir* 20.10 (2004) 4246–4253.