

SILESIAAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**Investigation of non-toxic  
dye-sensitized solar cell materials for  
circular design approaches**

Fabian Schoden

PhD dissertation written under guidance of  
Prof. Dr. hab. Tomasz Błachowicz and  
Prof. Dr.-Ing. Eva Schwenzfeier-Hellkamp

June 7, 2023

# Rozszerzone streszczenie pracy doktorskiej

## I Cel badań

Ludzkość stoi w obliczu poważnego kryzysu klimatycznego [1] związanego z nadmierną produkcją gazów cieplarnianych, w tym dwutlenku węgla. Istotnie ważnym czynnikiem redukcji emisji dwutlenku węgla jest przejście na odnawialne źródła energii [2]. Niestety, podejście takie jest często źródłem produkcji mnóstwa odpadów na zakończenie okresu użytkowania danego systemu energetycznego. Połączone jest to ze słabymi możliwościami ponownego wykorzystania materiałów [3,4]. Generalnie, wpływa to wszystko niekorzystnie na stan zasobów naturalnych, co jest w konsekwencji źródłem kolejnego kryzysu. Kryzys zasobów staje się widoczny, na przykład, w zaburzeniu łańcucha dostaw materiałów do produkcji elementów półprzewodnikowych lub w rosnących cenach drewna traktowanego jako klasyczne źródło energii [5,6]. Przeróbka materiałów i ich ponowne wykorzystanie mają więc sens nie tylko środowiskowy, ale również ekonomiczny. W związku z tym, przejście funkcjonowania przemysłu na wykorzystanie metod gospodarki cyrkularnej - inaczej gospodarki obiegu zamkniętego - może wnieść znaczący wkład w rozwiązanie powyższych problemów. W gospodarce cyrkulacyjnej produkty i materiały krążą dzięki takim działaniom technologicznym jak naprawa, ponowne użycie, regeneracja oraz recykling [7]. Koncepcja gospodarki cyrkularnej przeciwstawia się istniejącemu systemowi tzw. gospodarki linearnej lub gospodarce typu „take, make and waste” [8].

Obiecującym podejściem, wpisującym się w szeroko rozumiane gospodarowanie w obiegu zamkniętym, które zostało badane w tej pracy, jest technologia wytwarzania ogniw słonecznych uczulonych barwnikiem (Dye Sensitized Solar Cell, DSSC). Technologia ta może być oparta na materiałach nietoksycznych - przy niskim zapotrzebowaniu na energię w trakcie produkcji – oraz może być oparta na wysokiej czystości procesów wytwarzania, co pozwala na jej lokalizację w obszarach wiejskich lub w krajach rozwijających się o niskim poziomie skażenia środowiska [9–12]. Z drugiej strony, wydaje się, że ogniwa DSSC nie zastąpią klasycznej fotowoltaiki opartej na krzemie, ale mogą ją uzupełniać [13]. Obecne prowad-

zone w tym zakresie badania nad ogniwami DSSC koncentrują się głównie na poprawie stabilności mechanicznej elektrolitu, będącego istotnym elementem konstrukcji ogniwa DSSC, na zwiększeniu sprawności konwersji mocy (Power, Conversion Efficiency, PCE) oraz na zastosowaniu materiałów „zrównoważonych”. Wymaga to jednak prowadzenia intensywnych prac badawczych, zanim technologia ta będzie mogła osiągnąć poziom umożliwiający produkcję przemysłową [14, 15].

Same badania nad materiałami właściwymi dla gospodarki zrównoważonego rozwoju koncentrują się na ocenie ich cyklu życia (LCA, Life Cycle Assessment) oraz na ekoprojektowaniu i wykorzystaniu tzw. zielonej chemii [16] czyli materiałów nietoksycznych [17–19]. Co ważne, wykazano już wcześniej, że recykling materiałów DSSC może mieć pozytywny wpływ na środowisko naturalne [18], jednak badania tego typu nie są prowadzone w wystarczająco szerokim zakresie [16, 20].

Celem obecnej pracy doktorskiej było zbadanie materiałów używanych do produkcji ogniw DSSC, które można wielokrotnie wykorzystać. W konsekwencji, sformułowano następującą hipotezę badawczą: materiały do produkcji ogniw DSSC, mogą podlegać cyklicznym procesom technologicznym tak, aby uzyskana stabilność parametrów strukturalnych, optycznych i elektrycznych, dawała możliwość ich ponownego wykorzystania w urządzeniach fotowoltaicznych.

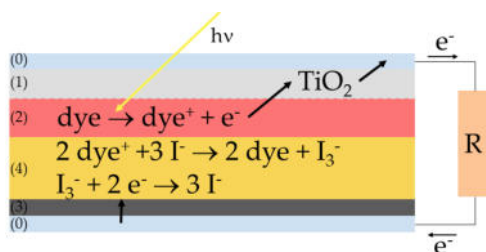
W czasie badań prowadzonych w ramach obecnej pracy doktorskiej stało się jasne, że w projektowaniu nowych urządzeń wytwarzających tzw. zieloną energię, istotną rolę odgrywa materiałoznawstwo. Dzięki temu można wyprodukować nietoksyczne dla środowiska oraz zgodne z podejściem gospodarki cyrkularnej ogniwa barwnikowe DSSC. Co warte jest podkreślenia, produkcja fotowoltaiki krzemowej jest procesem bardzo energochłonnym, podczas gdy ogniwa DSSC mogą być wytwarzane w sposób niskoemisyjny i niskoenergetyczny [15]. Nie oznacza to jednak, że metody proekologiczne nie mogą być również stosowane w produkcji krzemowych modułów fotowoltaicznych [21].

Ogniwo barwnikowe DSSC zostało wynalezione przez Michaela Grätzela i Briana O'Regana w roku 1991 [22]. W tym czasie produkcja ogniw krzemowych z krystalicznego krzemu (c-Si) była bardzo droga, a technologia DSSC stanowiła tańszą alternatywę. Jednak w lat-

ach 2005-2015 koszty produkcji ogniw c-Si zostały drastycznie obniżone. Spowodowane to było to budową przez Chiny nowego programu produkcji ogniw c-Si PV. Dlatego też, z powodów komercyjnych, nie ma obecnie przemysłowych zastosowań dla ogniw DSSC, które mogłyby zastąpić moduły c-Si [23]. Możliwe obszary zastosowań materiałów DSSC to ich integracja w budynkach, np. jako okna lub fasady. Ponadto, ogniwa te mogą być wykorzystane jako źródła energii w przenośnych urządzeniach małej mocy, takich jak zegarki. Przykładowo, szwajcarskie firmy Asulab i Leclanché, wypuściły na rynek prototypy takich produktów w połowie lat 90-tych [23].

Trendem, który może jeszcze bardziej zwiększyć zapotrzebowanie na ogniwa DSSC w urządzeniach małej mocy jest tzw. Internet Rzeczy. Przy szybkim wzroście zapotrzebowania na tego typu urządzenia, zintegrowane ogniwa DSSC mogłyby znaleźć swoje kolejne, niszowe zastosowania. Aby produkty te były konkurencyjne w stosunku do rozwiązań klasycznych, ich żywotność musiała by dochodzić do 5 lat - dla urządzeń typu przenośnego (wearable) - oraz do około 20 lat dla zastosowań w sektorze budowlanym [18, 24]. Kolejnymi przykładami zastosowań mogą być bezprzewodowy multisensor firmy Fujikura Ltd. z Japonii lub urządzenia medyczne i sportowe firmy 3GSolar Photovoltaics Ltd. z Izraela. Oprócz przewagi tych ogniw związanej z możliwością przetwarzania światła o niskim natężeniu, również inne czynniki, takie jak cena, kolor i elastyczność, odgrywają ważną rolę w komercjalizacji ogniw DSSC.

Konstrukcja ogniwa barwnikowego DSSC, jak również zasada jego działania, jest wyjaśniona na Rys. 1.



Rysunek 1: Zasada działania ogniwa barwnikowego DSSC, zaczerpnięta z pracy [16]. Oznaczenia: 0 – warstwa FTO (SnO<sub>2</sub>:F), 1- TiO<sub>2</sub>, 2 – barwnik, 3 – grafit lub platyna, 4 – KI (jodek potasu).

W typowym ogniwie, wymagane są przede wszystkim dwa przewodzące podłoża. Powszecnie stosowanym materiałem jest podłoże szklane pokryte tlenkiem cyny z domieszką fluoru (FTO). Elektroda górna jest pokryta materiałem półprzewodnikowym - najczęściej jest to  $\text{TiO}_2$ . Następnie na porowatą warstwę  $\text{TiO}_2$  nakładany jest barwnik, który jest materiałem fotoaktywnym. Elektroda dolna składa się z drugiego przewodzącego elementu szklanego, który jest pokryty katalizatorem, takim jak grafit lub platyna. Pomiedzy grafitem a barwnikiem umieszcza się barwnik - często używa się tutaj jodu i jodku potasu. Pod wpływem światła elektrony w barwniku ulegają wzbudzeniu i są wstrzykiwane do pasma przewodnictwa półprzewodnika, aż w końcu docierają do warstwy FTO szklanej elektrody. Stamtąd, wytworzone nośniki przepływają przez obwód zewnętrzny. Następnie, elektrony w drodze powrotnej przepływają przez warstwę grafitu lub platyny. Warstwa katalizatora redukuje elektrolit, który transportuje elektrony z powrotem do cząsteczek barwnika i regeneruje barwnik [22].

Mało intensywnie rozwijanymi do tej pory elementami badań w inżynierii materiałowej ogniw DSSC są:

- eksperymenty recyklingowe;
- eksperymenty z regeneracją ogniw;
- ekonomiczne koncepcje obiegu zamkniętego wraz z adekwatnymi modelami biznesowymi.

Są to jednocześnie główne zagadnienia badawcze tejże rozprawy.

## II Metodologia badań

Metodologia badań składa się z kilku etapów testujących hipotezę postawioną w pracy. Po pierwsze, w pracy przeanalizowano znaczenie zrównoważonego rozwoju w kontekście badań naukowych nad ogniwami DSSC. Dokonano tego przez analizę źródeł bibliograficznych z wykorzystaniem narzędzia VOSviewer. Po drugie, przeprowadzono eksperymenty recyklingowe z wykorzystaniem materiałów pochodzących z ogniw DSSC oraz ogniw żelowo-elektrolitowych. Po trzecie, przeprowadzono eksperymenty wielokrotnej regeneracji starych ogniw. W trakcie prac, badane ogniwa były testowane pod kątem zmiennego w czasie współczynnika fotokonwersji (PCE). Dokonano także analizy strukturalnej badanych materiałów.

### **Badania bibliograficzne**

Na początku realizacji pracy doktorskiej przeprowadzono analizę bibliograficzną w celu wykazania przydatności badań nad zrównoważonym rozwojem w dziedzinie ogniw barwnikowych DSSC. W związku z tym wykorzystano narzędzie VOSviewer (VOSviewer wersja 1.6.16) z Uniwersytetu w Leiden. Narzędzie zostało opracowane przez Nees van Ecka i Ludo Waltmana [25]. Aby przeprowadzić analizę informacje o publikacjach muszą być pobrane z bazy Web of Science - Baza została przeszukana za pomocą terminu „dye sensitized solar cell”.

### **Recykling**

Do eksperymentów topnienia, związanych z recyklingiem, użyto ogniw DSSC wyprodukowanych w latach 2018 - 2020 [26]. Podłoża szklane z 2018 roku miały grubość 2 mm. Podłoża szklane z roku 2020 miały grubość 3 mm. Do badania powierzchni podłoży stosowano skaningową mikroskopię elektronową z dyspersją energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDX). Pomiary przeprowadzono aparatem EVO MA10 firmy Carl Zeiss AG (Oberkochen, Niemcy). Pomiar umożliwił wyznaczenie składu chemicznego materiałów. Przygotowanie próbek i wykonanie pomiarów SEM-EDX przeprowadzono zgodnie z normą ISO 22309:2011 „Microbeam analysis – Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry (EDS) for elements with an atomic number of 11 (Na) or above”

[27]. Podłoża szklane zostały oczyszczone mechanicznie a następnie rozdzielone na dwie grupy próbek. Jedna część została zbadana w niezmięnionej postaci za pomocą mikroskopu SEM-EDX, natomiast druga połowa została wcześniej wytrawiona mieszaniną stężonego kwasu siarkowego i stężonego kwasu fluorowodorowego. Proces trawienia posłużył do sprawdzenia, jakie pierwiastki można ewentualnie usuwać z obszarów przypowierzchniowych próbek.

Dodatkowo, do określania składu chemicznego materiału zastosowano optyczną spektrometrię emisyjną z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-OES). Do badań ICP-OES wykorzystano urządzenie iCAP 6300 Duo firmy Thermo Fischer Scientific Inc. (Waltham, USA). Eksperymenty przeprowadzono zgodnie z normą DIN 51086-2 „Testing of oxidic raw materials and materials for ceramics, glass and glazes Part 2: Determination of Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Er, Eu, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Nd, Ni, P, Pb, Pr, S, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Yb, Zn, Zr by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP OES)” [28].

Istotnym elementem badań recyklingowych był etap kruszenie szkła, który wykonywano za pomocą młyna Mixer Mill MM 400 firmy Retsch GmbH (Haan, Niemcy). Uzyskana średnica stłuczki szklanej wynosiła około 8,0 mm. Po pokruszeniu próbek stłuczki suszono za pomocą pieca UF260 firmy Memmert GmbH and Co. KG (Schwabach, Niemcy).

Dla zbadania wpływu topnienia materiałów na wydajność ogniwi, przetestowano różne zestawy stopów, aby sprawdzić, czy i w jakim stopniu standardowe ogniwa barwnikowe DSSC oraz ogniwa DSSC z żelowym elektrolitem mogą być wykorzystane w do budowy kolejnych ogniwi. Analizowano cztery rodzaje próbek:

**Melt A:** 60 wt% białej stłuczki i 40 wt% surowca (próbka referencyjna).

**Melt B:** 60 wt% stłuczka DSSC z żel-elektrolitem (17 wt% PEO o masie cząsteczkowej (MW) 600 kg/mol PEO i 38 wt% glicerol) i 40 wt% surowiec.

**Melt C:** 60 wt% Stłuczka DSSC z żel-elektrolitem (8 wt% PEO z 600 kg/mol PEO i 47 wt% glicerolu) i 40 wt% surowca.

**Melt D:** 60 wt% stłuczki DSSC z elektrolitem jodowo-potasowym i 40 wt% surowca.

Ogniwa DSSC w stopach B, C i D składały się ze szklanych podłoży z powłoką FTO firmy Man Solar. Do ekstrakcji użytego w ogniwach barwnika użyto herbaty z owoców leśnych firmy Mayfair.

W stopionym materiale D jako warstwę katalizatora zastosowano grafit z ołówka 6B firmy J. S. Staedtler. W materiałach B i C użyto grafitu w sprayu firmy CP-Graphitprodukte GmbH.

Ogniwa do topnienia mieszaniny B przechodziły przez symulowany proces wietrzenia. W prawdziwym zakładzie recyklingu, stłuczka szklana jest traktowana przez światło słoneczne i deszcz, które działają oczyszczająco. Aby zasymulować ten proces, ogniwa były myte wodą z kranu i suszone w uniwersalnym piecu UF260 firmy Memmert GmbH and Co. KG w temperaturze 115 °C. Ogniwa ze stopu C i D nie przechodziły procesu wietrzenia. Wszystkie ogniwa zostały rozdrobnione za pomocą młynka Mixer Mill MM 400 firmy Retsch GmbH. Średnica stłuczki wynosiła około 0,8 mm. Stopy ogrzewano za pomocą laboratoryjnego pieca komorowego-CWF firmy Carbolite Gero GmbH & Co. KG (Neuhausen, Niemcy) do temperatury 1300 °C.

Proces regeneracji ogniw barwnikowych DSSC składał się z kilku etapów. Polegał na wstępnym oczyszczeniu elektrod, naniesieniu  $\text{TiO}_2$ , barwnika i grafitu, złożeniu elektrod oraz na dodaniu elektrolitu. Podobnie jak w eksperymencie recyklingowym, wykorzystane zostały szklane podłoża z powłoką FTO firmy Man Solar.

W celu zdjęcia charakterystyk prądowo-napięciowych ogniw stosowano miernik Keithley 2450 firmy Tektronix Inc (Beaverton, USA). W mierniku zastosowano tzw. podwójne przemiatanie. Procedura ta polegała na tym, że napięcie było zwiększane od wartości zerowej do 0,6 V, a następnie zmniejszane do 0 V w krokach co 0,005 V. Pomędzy każdym krokiem pomiarowym występowało opóźnienie 0,1 s. Do pomiaru współczynnika wydajności fotokonwersji PCE wykorzystano tylko przemiatanie napięcia wstecz, czyli od 0,6 V do 0 V, ze względu na bardziej stabilne wskazania miernika.

Obszar aktywny DSSCs o powierzchni 6 cm<sup>2</sup> był oświetlany za pomocą symulatora słonecznego LS0500 firmy LOT-Quantum Design GmbH (Darmstadt, Niemcy). Źródło światła oświetlało ogniwo wiązką o natężeniu 100 mW/cm<sup>2</sup>.



Przy zmierzonym prądzie i napięciu, można było wyznaczyć generowaną moc ( $P = U_{czas}I$ ). Przy aktywnej powierzchni ogniwa wynoszącej  $0,6 \text{ cm}^2$  i natężeniu oświetlenia  $100 \text{ mW/cm}^2$  można było wyznaczyć współczynnik PCE, rozumiany jako stosunek mocy uzyskanej do mocy światła padającego na ogniwo. Oprócz pomiarów prądowo-napięciowych, regenerowane podłoża były sprawdzane wizualnie za pomocą mikroskopu optycznego Axio Observer 7 firmy Carl Zeiss Microscopy GmbH.

### **Regeneracja**

W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono trzy rodzaje eksperymentów związanych z regeneracją ogniw:

1. ogniwa DSSC z komercyjnie stosowanymi warstwami  $\text{TiO}_2$ . W eksperymencie tym użyto nowych podłoży szklanych (Man Solar) – elektrody przednie miały już gotowe warstwy  $\text{TiO}_2$ . Sześć próbek w tej serii eksperymentów otrzymało oznaczenia od G1.1 do G1.6. Po zmniejszeniu się współczynnika PCE ogniwa były ponownie regenerowane. Polegało to na dodaniu nowego elektrolitu. Nowa generacja ogniw otrzymywała wtedy oznaczenia G2.1 do G2.6. Proces ten powtarzano aż do czwartej generacji (G4.1 do G4.6), którą również charakteryzowano aż do momentu zaniku współczynnika PCE.
2. ogniwa DSSC z ręcznie nakładanymi warstwami  $\text{TiO}_2$ . Podłoża szklane dla próbek w tym eksperymencie zostały odzyskane ze starych DSSC. Dwanaście próbek otrzymało oznaczenia od T1.1 do T1.12. Po spadku współczynnika PCE, były one ponownie nawadniane elektrolitem i mierzone, do momentu, kiedy współczynnik PCE spadł poniżej 0,01 - próbki takie były oznaczane jako T1.1rehy – T1.12rehy. Następnie sześć wybranych próbek zostało ponownie nawodnionych (T1.1rehyII – T1.6rehyII). Pozostałe sześć próbek wykorzystano do regeneracji i wytworzenia nowej generacji (T2.1 – T2.6). Eksperyment ten został przeprowadzony w celu sprawdzenia różnic pomiędzy prostym nawodnieniem a złożonym remanufacturingiem (rekonstrukcją) komórek.

3. ogniwa DSSC, starsze, pochodzące z roku 2015. W trzeciej konfiguracji eksperymentalnej wykorzystano 18 ogniw. Sześć z nich nawodniono elektrolitem, aby zbadać, czy tak stare ogniwa można po prostu pobudzić do pracy poprzez ponowne nawodnienie elektrolitu (oznaczenia próbek: Reviv1 – Reviv6). Kolejne sześć ogniw wykorzystano do regeneracji (rekonstrukcji), przy czym zachowano w nich starą warstwę  $\text{TiO}_2$ , a na wierzchu starej warstwy spiekano dodatkową nową warstwę  $\text{TiO}_2$  – oznaczenia próbek: Over1 – Over6. Ostatnie sześć ogniw wykorzystano do jeszcze innego procesu regeneracji. Starą warstwę  $\text{TiO}_2$  zmyto przed nałożeniem nowej warstwy – oznaczenia próbek: New1 – New6. Wszystkie ogniwa zostały pomierzone w taki sam sposób, jak to opisano powyżej, czyli w szczególności zdjęto charakterystyki prądowonapięciowe.

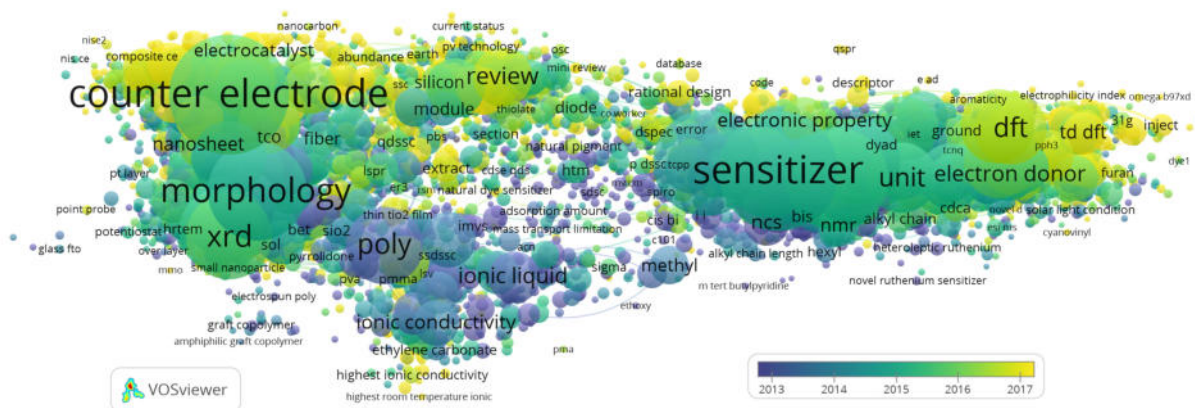
Poniżej przedstawiono zestawienie eksperymentów przeprowadzonych w pracy doktorskiej (Tab. 1):

Tabela 1: Przegląd eksperymentów z regeneracją.

Nr	nazwa próbek	Pochodzenie warstwy $\text{TiO}_2$	nawodniony	ilość pokoleń
1	G1.1-G4.6	stosowane komercyjnie	nie	4
2	T1.1-T1.12 and T2.1-T2.6	stosowane ręcznie	nie	2
2	T1.1rehy-T1.12rehy and T1.1rehyII-T1.6rehyII	stosowane ręcznie	tak	2
3	Reviv1-Reviv6	używana warstwa (stosowane ręcznie)	tak	1
3	Over1-Over6	używana warstwa (dodatkowo zastosowana nowa warstwa)	nie	1
3	New1-New6	stosowane ręcznie	nie	1

### III Wyniki badań

Ważnym elementem doktoratu, uzasadniającym podjęcie tego typu prac badawczych, była analiza danych literaturowych. Analizę tę wykonano z wykorzystaniem narzędzia VOSviewer, dzięki któremu powstaje mapa terminów z bardzo obrazowym sposobem ilości ich wystąpień (Rys. 2).



Rysunek 2: Terminy i częstotliwość ich występowania – w grupie recykling ogniw słonecznych.

W tabeli poniżej (Tab. 2) zestawiono terminy, które w związku z kontekstem prowadzonych prac badawczych, pojawiły się najczęściej w analizie bibliograficznej.

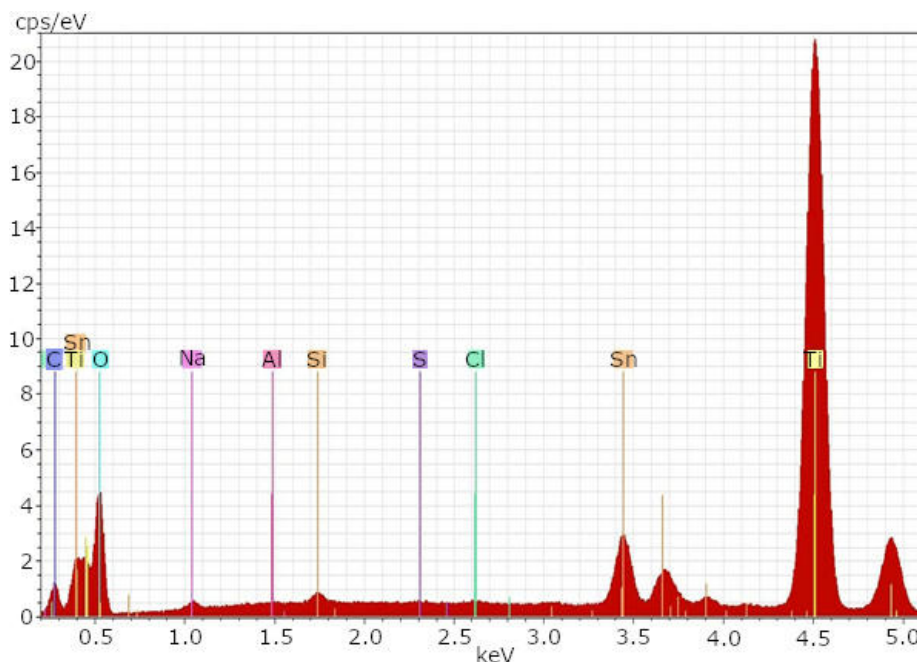
Tabela 2: Ważne słowa kluczowe i ilość ich wystąpień.

Nr	termin	15 marca 2021 r. ilość wystąpień	6 grudnia 2022 r. ilość wystąpień
1	counter electrode	2769	3048
2	sensitizer	2810	3043
3	molecule	2086	2389
4	group	2263	2273
5	morphology	1899	2087
6	xrd (x ray diffraction)	1316	1574
7	series	1357	1527
8	organic dye	1474	1517
9	complex	1316	1513

## Badania materiałowe

### SEM-EDX

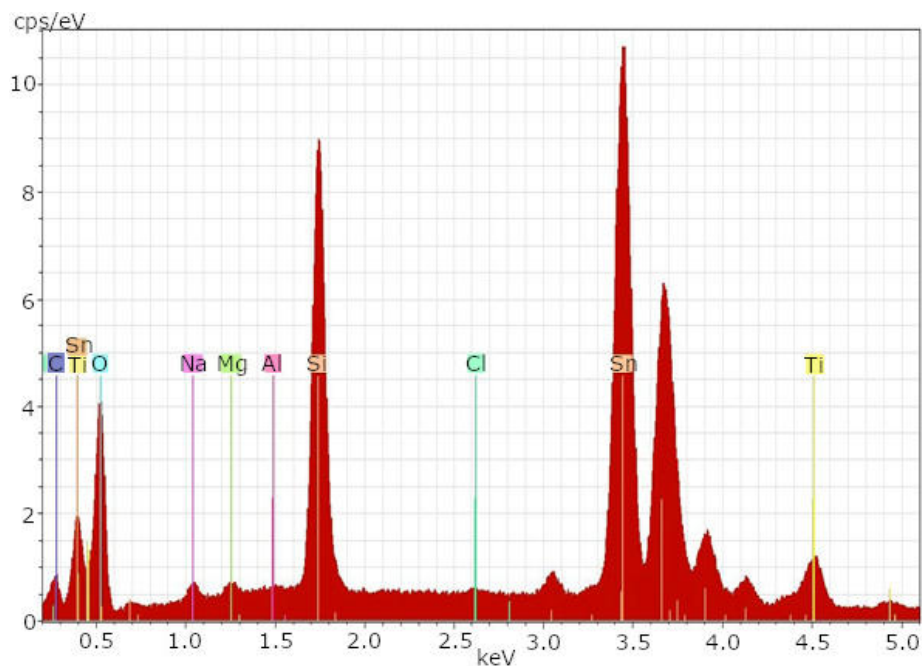
Na rysunku poniżej (Rys. 3) przedstawiono przykładowe wyniki analizy SEM-EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) dla elektrody górnej w materiale pochodzącym z roku 2018 przed jej wytrawianiem.



Rysunek 3: Wynik badania SEM-EDX podłoży szklanych DSSC z roku 2018 – przed wytrawianiem [29].

Oś pionowa wykresu jest miarą ilość fotonów rejestrowanych na sekundę, na jednostkę energii, w danym zakresie energetycznym (oś pozioma). Dwa piki po prawej stronie, Ti (tytan) i Sn (cyna), wskazują na występowanie warstwy  $\text{TiO}_2$  oraz warstwy FTO naniesionej na elektrodę górną - sygnały te są dominujące. Sygnały widziane na lewo od Sn to typowe pierwiastki występujące w szklach, takie jak: Si (krzem), Al (aluminium), Na (sód), O (tlen), Sn (cyna), Ti (tytan) i C (węgiel). Pierwiastki te występują zasadniczo w niższych stężeniach od tych, które występują w elektrodzie górnej ogniw.

Na Rys. 4 przedstawiono wynik analizy SEM-EDX przeprowadzonej dla elektrody górnej po zakończonym procesie trawienia mieszaniną kwasu siarkowego i kwasu fluorowodorowego (w stosunku 1:1) w ciągu 10 minut.



Rysunek 4: Wynik badania SEM-EDX podłoży szklanych ogniw barwnikowych DSSC po procesie trawienia [29].

Z rysunku wynika, że sygnał od tytanu jest znacznie niższy w stosunku do sytuacji przed trawieniem. Obecność cyny jest w dalszym ciągu wykrywalna. Pozostałe, typowe składniki szkła są również obecne. Wyniki te potwierdzają, że warstwa  $\text{TiO}_2$  jest usuwana za pomocą opisanego powyżej procesu trawienia, natomiast warstwa FTO nie może być usunięta.

## ICP-OES

Kolejna tabela (Tab. 3) przedstawia zestawienie wyników badań metodą Emisyjnej Spektroskopii Optycznej Indukcyjnie Wzbudzanej Plazmy (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES) opublikowane już wcześniej w pracy autora dysertacji [29]. Czwarta kolumna tabeli pokazuje skład procentowy szkła produkowanego

Tabela 3: Wyników badań składu chemicznego szkieł metodą Emisyjnej Spektroskopii Optycznej Indukcyjnie Wzbudzanej Plazmy (ICP-OES) – porównanie próbek z lat 2018 i 2020 – wyrażony udziałem masowym wt w procentach.

Element	Szkło DSSC od 2018 r. (wt%)	Szkło DSSC od 2020 r. (wt%)	Szkło patentowe (wt%) [30]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.540	0.070	4.7-19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.009	0.100	0-0.5
CaO	8.950	8.880	0-5
MgO	4.260	3.960	0-6
SrO	0.005	0.006	0-7
Na <sub>2</sub> O	13.800	13.640	10-18
K <sub>2</sub> O	0.050	0.040	0-8
Li <sub>2</sub> O	0.003	0.002	0-4
BaO	0.001	0.001	0-10
PbO	0.000	0.000	-
TiO <sub>2</sub>	0.005	0.010	0-6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.000	0.001	-
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.001	0.006	-
NiO	0.001	0.000	-
SnO <sub>2</sub>	0.013	0.024	-
ZnO	0.002	0.003	0-0.3
ZrO <sub>2</sub>	0.000	0.010	0-0.5
SO <sub>3</sub>	0.220	0.218	-
SiO <sub>2</sub>	72.140	73.030	49-69

przez firmę Schott AG – skład ten jest jednak chroniony prawami własności intelektualnej i nie jest ujawniany oficjalnie [30].

Dla związk Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, szkło f-my Schott posiada znacznie wyższe wartości udziału masowego w porównaniu do podłoży szklanych DSSC firmy Man Solar. Podłoża szklane z roku 2018 ma wyższą zawartość Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w porównaniu do podłoży szklanych z roku 2020.

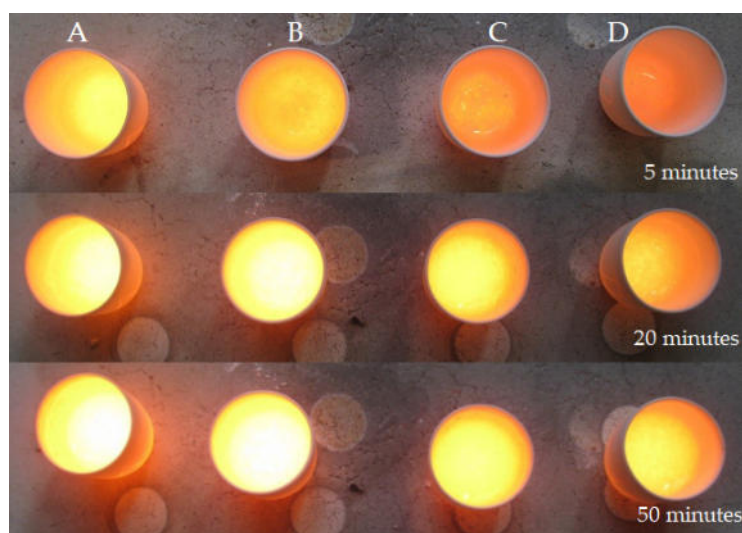
Jednak oba te podłoża szklane mają wyższe zawartości CaO niż to podano w powyższym opisie patentowym.

Stężenie związku  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w podłożach szklanych z roku 2020 jest wyższe niż w podłożach szklanych z roku 2018. Jednak wartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  z obu podłoży szklanych znajdują się w przedziale wartości określonych w patencie.

Stwierdzony, różny skład chemiczny szkła, pochodzący z różnych partii, może stanowić potencjalny problemem dla przebiegu procesu recyklingu. Problem ten jest znany w recyklingu klasycznych, krzemowych modułów fotowoltaicznych c-Si.

### Procesy topnienia materiałów

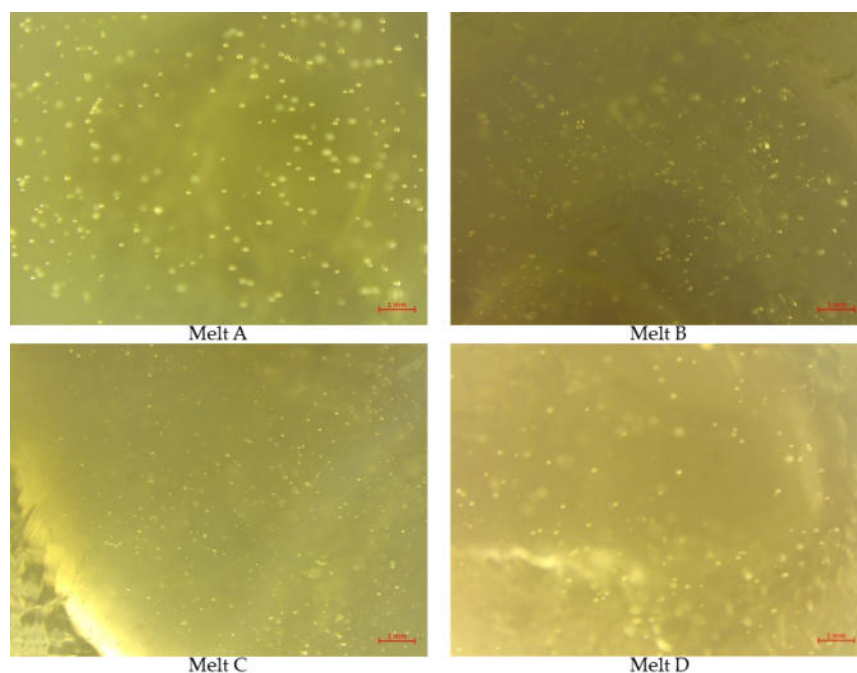
Na Rys. 5 pokazano topiony materiał próbek oznaczonych od A do D po czasie 5, 20 i 50 minut w piecu indukcyjnym [29]. Po czasie topnienia wynoszącym 20 minut,



Rysunek 5: Wygląd topionych próbek, oznaczonych literami od A do D po czasie 5, 20 i 50 minut przebywania w piecu indukcyjnym [29].

osobne ziarna oraz niestopiony materiał były nadal widoczne we wszystkich materiałach, jednak różnorodny wygląd próbek wynikał z ich lokalizacji wewnątrz pieca – próbki A i B znajdowały się w środkowej części, natomiast próbki C i D umiejscowiono bliżej drzwi. W próbkach można wyróżnić trzy rodzaje obszarów strukturalnych: ziarna, niestopione fragmenty materiału, pęcherzyki gazu. Na Rys. 6 pokazane są końcowe wytypy próbek widziane pod mikroskopem optycznym.

W badanych stopach nie zaobserwowano kawałków ceramiki lub metalu.



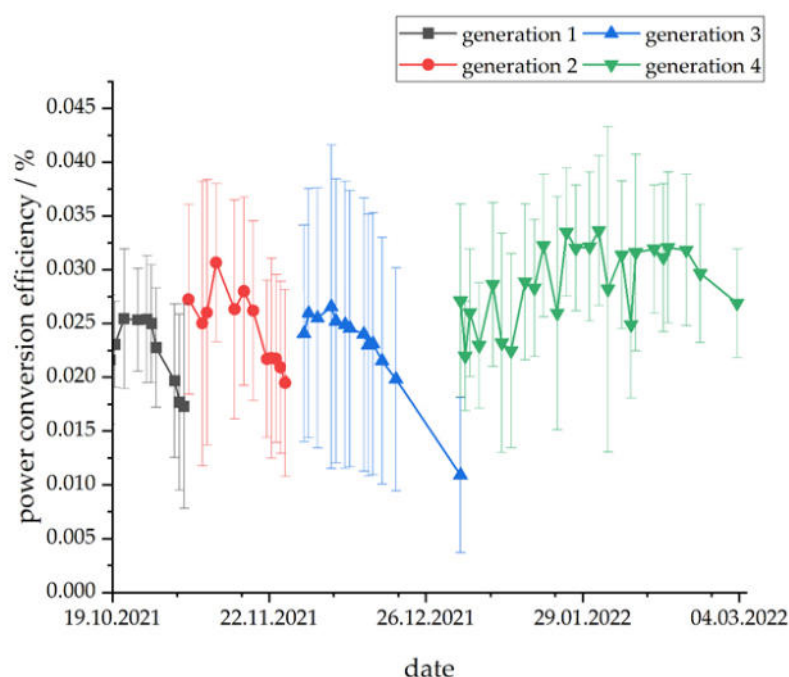
Rysunek 6: Wyniki eksperymentu z topnieniem materiałów szklistych widziane pod mikroskopem optycznym o 10-krotnym powiększeniu (adaptacja z [29]).

W przeprowadzonym eksperymencie zastosowano względnie proste ogniwa barwnikowe. Jednak w przypadku występowania większej ilości składników metalicznych, takich jak platyna czy srebro, recykling szkła wydaje się być znacznie trudniejszy. Dlatego w przyszłych rozwiązaniach, należałoby zastanowić się nad alternatywnymi podejściami technologicznymi, np. nad stosowaniem nanorurek węglowych, jako opcji dla materiału przewodzącego [31].



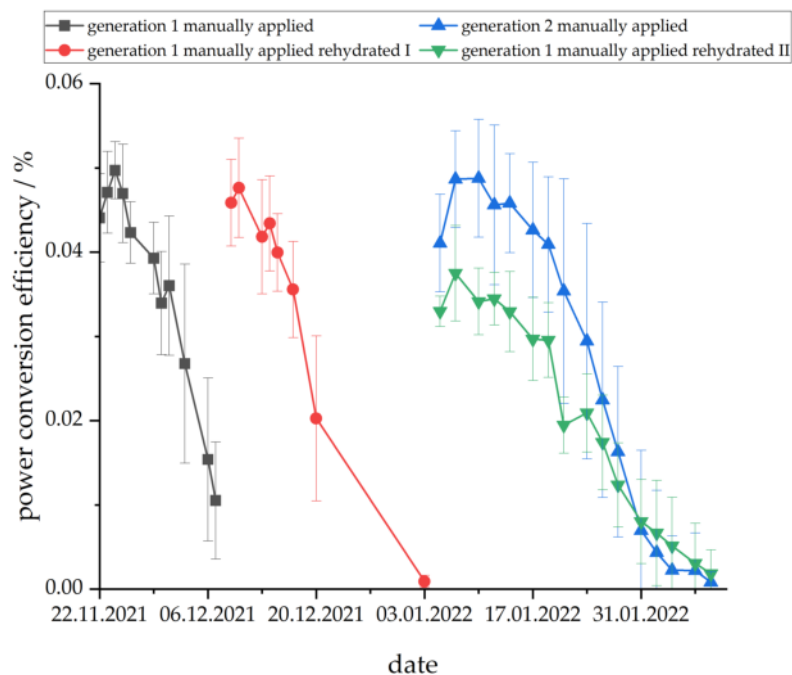
## Regeneracja ogniw

W tym miejscu przedstawiono skrótowo wyniki wszystkich eksperymentów związanych z procesem regeneracji ogniw, koncentrując się głównie na analizie współczynnika fotokonwersji PCE. Rodzaje próbek zostały opisane w poprzedniej części streszczenia, w szczególności sposób oznaczania kolejnych generacji wytworzonych ogniw. Na Rys. 7 przedstawiono czasowe zmiany średniego współczynnika fotokonwersji (PCE) dla różnych generacji ogniw barwnikowych z komercyjnie naniesionymi warstwami  $\text{TiO}_2$ . Kolejne generacje og-



Rysunek 7: Czasowe zmiany współczynnika fotokonwersji (PCE) dla ogniw barwnikowych z komercyjnie stosowanym  $\text{TiO}_2$  – przedstawiono cztery generacje ogniw [21].

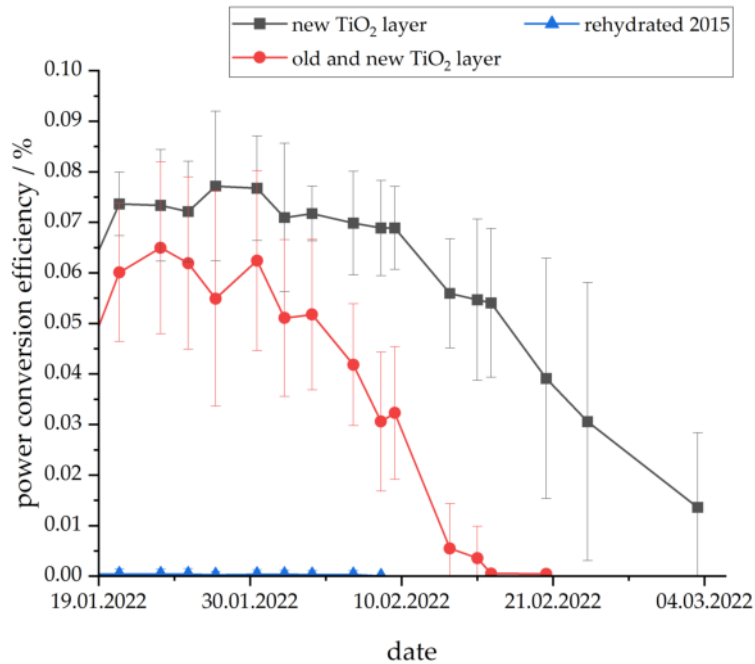
niw, od 1 do 4, wskazują na to, że nowe, kolejne generacje ogniw wykazują nieznacznie wyższą wydajność PCE. Ponadto, dla kolejnych generacji ogniw, ich PCE utrzymuje się na wyższym poziomie przez dłuższy okres czasu. Na Rys. 8-9 przedstawiono wyniki pomiarów współczynnika PCE dla ogniw barwnikowych z ręcznie naniesionymi warstwami  $\text{TiO}_2$ .



Rysunek 8: Zmiany współczynnika PCE dla ręcznie naniesionej warstwy  $\text{TiO}_2$  – pokazano wyniki dla linku wybranych generacji [21].

### Badania morfologiczne z wykorzystaniem AFM

W tabeli 4 pokazano zbiorcze zestawienie parametrów elektrycznych ogniw oraz wyniki pomiaru stanu chropowatości powierzchni (oznaczane w literaturze jako  $R_q$  lub rms – pierwiastek ze średniego odchylenia wartości kwadratowej od wartości średniej) podłoży szklanych, na których wytworzono ogniwa. W tabeli pokazano wybrane przypadki a wcześniej zdefiniowane oznaczenia zawierają, między innymi, informację o kolejnych generacjach próbek. Próbka „T1.1rehyII” ma względnie dużą chropowatość podłoża szklanego FTO i niski współczynnik wypełnienia FF, ale próbka „G4.3”, z najwyższym współczynnikiem FF nie ma względnie niskiej chropowatości warstwy szklanej FTO. Ponadto, chropowatość warstw tlenku tytanu  $\text{TiO}_2$  „T1.1rehyII” i „New1” jest podobna, natomiast oba te ogniwa są jednak elektrycznie podobne tylko pod względem wartości napięcia obwodu otwartego  $V_{oc}$ .



Rysunek 9: Średnie wartości współczynnika fotokonwersji PCE ogniw barwnikowych wyprodukowanych pierwotnie w roku 2015 z ręcznie naniesioną warstwą  $\text{TiO}_2$  – oznaczenia kolorem szarym: ogniwa z nową warstwą  $\text{TiO}_2$ , oznaczenia czerwone: ogniwa z dodatkową warstwą  $\text{TiO}_2$  położoną na warstwę starą, oznaczenia niebieskie: ogniwa barwnikowe, które tylko ponownie uwodniono elektrolitem [21].

Tabela 4: Właściwości elektryczne próbek DSSC i średnia chropowatości kwadratowej badane za pomocą AFM. Oznaczenia:  $J_{sc}$  – prąd zwarcia,  $V_{oc}$  – napięcie obwodu otwartego, PCE – współczynnik fotokonwersji, FF – współczynnik wypełnienia (stosunek maksymalnej mocy uzyskanej z ogniwa do iloczynu prądu zwarcia i napięcia obwodu otwartego),  $R_q$  FTO – chropowatość średniokwadratowa podłoża FTO,  $R_q$   $\text{TiO}_2$  – chropowatość średniokwadratowa warstwy  $\text{TiO}_2$ ,  $R_q$  C – chropowatość średniokwadratowa warstwy katalizatora grafitowego.

Oznaczenie próbki	$J_{sc}$ (mA)	$V_{oc}$ (mV)	PCE (%)	FF (%)	$R_q$ FTO (nm)	$R_q$ $\text{TiO}_2$ (nm)	$R_q$ C (nm)
G4.2	2.26	400	0.05	29.79	6.48	10.59	4.37
G4.3	1.00	415	0.03	38.51	6.63	10.26	2.23
T2.5	3.64	490	0.06	19.69	7.09	16.01	1.62
T1.1rehyII	3.06	450	0.04	17.95	10.10	18.28	3.04
New1	4.06	455	0.10	32.28	6.75	17.26	6.67
Over3	3.31	480	0.05	18.41	6.55	9.43	4.69
Virgin glass	–	–	–	–	7.54	12.02	–

Pobieżny ogląd tych danych nie pozwala na jednoznaczną odpowiedź o związku pomiędzy pokazanymi parametrami. Dlatego, aby przeprowadzić ilościową ocenę zaistniałej sytuacji, wykonano obliczenia korelacji liniowych dla danych z tabeli, z pominięciem czystego szkła (Virgin glass). W podejściu tym kolejne wiersze tabeli traktujemy jako wektory 7-dmno składowe a kolumny jako zależne od sytuacji sygnały.

Oszacowane korelacje pokazane są w kolejnej tabeli (Tab. 4).

Korelację liniową pomiędzy dowolnymi, dwoma sygnałami  $x$  i  $y$  obliczono, korzystając ze standardowego wzoru:

$$r_{xy} = \frac{\overline{x \cdot y} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{sd(x) \cdot sd(y)},$$

gdzie  $sd(x)$  oznacza odchylenie standardowe np. dla sygnału  $x$ , natomiast poziome kreski nad symbolami oznaczają odpowiednie wartości średnie.

Z tabeli wynika, że istnieje znacząca, dodatnia korelacja pomiędzy chropowatością warstwy katalizatora grafitowego i współczynnikiem fotokonwersji PCE, umiarkowane (0.5-0.6), dodatnie korelacje pomiędzy chropowatością warstwy grafitowej i tlenku tytanu  $TiO_2$  a prądem zwarcia oraz chropowatością warstwy  $TiO_2$  a współczynnikiem fotokonwersji PCE. Istnieje również zauważalna anty-korelacja pomiędzy chropowatością warstwy elektrodowej FTO oraz współczynnika wypełnienia FF. Ponieważ półprzewodnikowy materiał  $TiO_2$  pojawia się w powyższym zestawieniu dwukrotnie, można przypuszczać, że morfologia stanu powierzchni tej warstwy może mieć duży wpływ na efektywność przemiany energii świetlnej na elektryczną. Z atomowego punktu widzenia morfologia powierzchniowa i objętościowa materiału półprzewodnikowego wpływa na charakter przerwy energetycznej pomiędzy pasmem walencyjnym i przewodnictwa – jej szerokość i rozmycie tej szerokości zależy od tego, czy mamy do czynienia z materiałem amorficznym, z jednej strony, czy z materiałem krystalicznym o bardzo dobrze określonym, długo-zasięgowym uporządkowaniu struktury, z drugiej strony.

Tabela 5: Korelacje pomiędzy wartościami parametrów elektrycznych i chropowatości powierzchni warstw ogniwa barwnikowego DSCC. Oznaczenia obszarów: parametry elektryczne (niebieski), chropowatości (zielony), korelacja pomiędzy chropowatością warstwy katalizatora grafitowego i współczynnikiem fotokonwersji (czerwony), korelacje pomiędzy chropowatością warstwy grafitowej i tlenku tytanu  $\text{TiO}_2$  a prądem zwarcia oraz chropowatością warstwy  $\text{TiO}_2$  a współczynnikiem fotokonwersji PCE (żółty), anty-korelacja pomiędzy chropowatością warstwy FTO oraz współczynnika wypełnienia FF (szary).

	$J_{sc}$	$V_{oc}$	PCE	FF	$R_q$ FTO	$R_q$ $\text{TiO}_2$	$R_q$ C
$J_{sc}$	1.00	0.79	0.77	-0.56	0.08	0.57	0.52
$V_{oc}$	0.79	1.00	0.35	-0.78	-0.09	0.17	0.06
PCE	0.77	0.35	1.00	0.10	-0.29	0.47	0.75
FF	-0.56	-0.78	0.10	1.00	-0.47	-0.24	0.14
$R_q$ FTO	0.08	-0.09	-0.29	-0.47	1.00	0.63	-0.22
$R_q$ $\text{TiO}_2$	0.57	0.17	0.47	-0.24	0.63	1.00	0.11
$R_q$ C	0.52	0.06	0.75	0.14	-0.22	0.11	1.00

W przypadku badanych struktur mamy niewątpliwie do czynienia z fazą nieuporządkowaną. Kolejne etapy, szczególnie recyklingu, zmieniają stopień tego nieuporządkowania. Istnienie pewnej dodatniej korelacji pomiędzy morfologią warstwy  $\text{TiO}_2$  w współczynnikiem PCE może być związany ze zmianą charakterystyki wspomnianej przerwy energetycznej. Mianowicie, w półprzewodnikach amorficznych dochodzi do pojawienia się na krawędziach przerwy energetycznej tzw. dyfuzyjnych stanów ogonowych oraz – wskutek istnienia obcych wtrąceń i zanieczyszczeń – dodatkowych stanów ulokowanych w przerwie energetycznej. Stany te mogą być źródłem dodatkowych nośników w pasmie przewodnictwa [32]. Wniosek ten należy traktować, jako wstępny, wymagający dalszych badań. Badanie struktury energetycznej materiału półprzewodnikowego  $\text{TiO}_2$  nie było jednak głównym, wiodącym wątkiem obecnego doktoratu.

## IV Podsumowanie

Niniejsza praca wykazała, że nietoksyczne ogniwa barwnikowe DSSC mogą być regenerowane bez negatywnego wpływu na wydajność fotokonwersji a ich potencjalne wykorzystanie w konwencjonalnym recyklingu szkła jest obiecujące. Ponadto wskazano, że cyrkularny model biznesowy jest kluczowym dla wdrożenia technologii wytwarzania ogniw barwnikowych do produkcji przemysłowej i zmniejszenia jej wpływu na środowisko.

Ponieważ ogólnie, nie prowadzono do tej pory regularnych eksperymentów dotyczących regeneracji i recyklingu ogniw barwnikowych, w niniejszej pracy uczyniono pierwszy krok do wypełnienia tej luki.

Wyniki przeprowadzonych prac badawczych pokazały, że rehydratacja elektrolitu może przedłużyć żywotność DSSC i że zastosowanie elektrolitów stałych lub żelowych jest rozwiązaniem pozwalającym na dalsze udoskonalenie DSSC. Analiza spektroskopowa typu Emisyjnej Spektroskopii Optycznej Indukcyjnie Wzbudzanej Plazmy (ICP-OES) wykazała, że skład badanych w pracy podłoży szklanych, pochodzących z różnych lat, wykazuje dużą różnorodność. Na przykład wartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  podłoża szklanego z roku 2018 wynosiła 0,009 wt%, a wartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  podłoża szklanego z roku 2020 wynosiła 0,100 wt%. Dlatego dla kontrolowanego zarządzania przyszłym procesem recyklingu skład szkła powinien być jednoznacznie identyfikowany, na przykład poprzez wdrożenie paszportu materiałowego wraz etykietą produktu.

Proces recyklingu ogniw barwnikowych DSSC zawierających barwniki rutenowe nie został do tej pory zbadany. Jednak w trakcie prac badawczych zauważono, że możliwe jest wstępne czyszczenie i usunięcie składników toksycznych przed rozpoczęciem właściwego recyklingu ogniw barwnikowych. Okazuje się, że w ten sposób, na każdej tonie stłuczki ogniw barwnikowych zastępującej materiał pierwotny, można by zaoszczędzić około 84 EUR oraz 0,13 ton  $\text{CO}_2$  w postaci tzw. śladu węglowego.

Wyniki eksperymentu z topnieniem materiałów są obiecujące. Stopy są wizualnie podobne i można zidentyfikować jedynie niewielkie różnice w wybarwieniu materiałów. Za pomocą symulowanego procesu wietrzenia, związki organiczne i inne pozostałości zostały

wymyte z badanych ogniw.

Aby stwierdzić, czy stłuczka zużytych ogniw barwnikowych może być wykorzystana w produkcji szkła konieczne są dalsze testy - zbadanie powinny być takie właściwości materiału, jak przezroczystość, lepkość i odporność chemiczna. Najlepszym sposobem wykorzystania szkła z ogniw barwnikowych, lub ogólnie szkła z zastosowań fotowoltaicznych, byłoby ponowne wykorzystanie szkła ubogiego w żelazo.

Aby jeszcze bardziej poprawić stabilność czasową wydajności ogniw, podłoża szklane powinny być regenerowane zamiast poddawane recyklingowi. W pracy, dla ogniw wykonanych z materiałów nietoksycznych, opisano udaną procedurę regeneracji. Proces regeneracji okazał się przewyższać standardową hydratację ogniw barwnikowych z punktu widzenia otrzymanych wartości wydajności fotokonwersji oraz ich długoterminowej stabilności. Procesy wytwarzania i przetwarzania badanych ogniw są zawsze związane z przemianami materiałowymi, które można odnieść do skali atomowej. W pracy dokonano analizy strukturalno-chemicznej materiałów a poprzez badania morfologii powierzchni wykazano wstępnie, że istnieje wytłumaczenie poprawy wydajności ogniw poddanych kolejnym procesom przetwarzania, które można wyjaśniać związkiem pomiędzy amorficznością materiału a charakterem przerwy energetycznej materiału półprzewodnikowego  $\text{TiO}_2$ .

W tym momencie staje się jasne, że zdolność do recyklingu, regeneracji i ponownego wykorzystania materiałów zależy w dużej mierze od całościowego procesu powstawania produktu, analizowanego również z ekonomicznego punktu widzenia.

W pracy wykazano, że model biznesowy, oparty o metodę Circo, może być stosowany przez firmy tak, aby wdrożyć lub poprawić transformację procesów produkcyjnych w kierunku gospodarki cyrkularnej. W tym przypadku, w pracy, opisano jedynie fikcyjnego producenta modułów DSSC, a więc w centrum uwagi znalazły się zasady projektowania cyrkularnego i modele biznesowe, a nie realizacja konkretnych pomysłów. Wykazano, że dzięki kluczowym procesom cyrkularnego modelu biznesowego, czyli regeneracji i recyklingowi, można uzyskać tzw. zamknięte pętle materiałowe a nietoksyczne ogniwa barwnikowe DSSC są obiecującą technologią wytwarzania zielonej energii, która potencjalnie może być zintegrowana z cyklami materiałowymi gospodarki cyrkularnej.

## Literatura

- [1] IPCC. Climate Change 2022 Impacts, Adaption and Vulnerability. Technical report, The Intergovernmental Panel on Climate Change, 2022.
- [2] Larry E. Erickson and Gary Brase. Paris Agreement on Climate Change. Technical report, 2019.
- [3] Roland Pohl and Benedikt Heitmann. Aufarbeitung von Altmodulen und Rückführung von Wertstoffen in den Stoffkreislauf. Technical report, Reiling Glas Recycling GmbH & Co. KG, 2019.
- [4] John A. Tsanakas, Arvid van der Heide, Tadas Radavičius, Julius Denafas, Elisabeth Lemaire, Ke Wang, Jef Poortmans, and Eszter Voroshazi. Towards a circular supply chain for PV modules: Review of today's challenges in PV recycling, refurbishment and re-certification. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 28(6):454–464, 2020.
- [5] Lance Lambert. Why lumber prices are suddenly rising again | Fortune. <https://fortune.com/2021/09/27/lumber-prices-rising-2021-covid/>, last accessed 01/11/2023.
- [6] Saheli Roy Choudhury. JPMorgan on semiconductor shortage and outlook for 2022, 2023. <https://www.cnbc.com/2021/11/19/jpmorgan-on-semiconductor-shortage-and-outlook-for-2022-2023.html>, last accessed 01/11/2023.
- [7] The Ellen MacArthur Foundation. Towards the Circular Economy Vol. 1: an economic and business rationale for an accelerated transition. *Ellen MacArthur Found.*, 1:96, 2013.
- [8] Ellen MacArthur Foundation. The Circular Economy In Detail. <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/explore/the-circular-economy-in-detail>, last accessed 01/11/2023.



- [9] Sophia Kohn, Christina Großerhode, Jan Lukas Storck, Georg Grötsch, Carsten Cornelissen, Almuth Streitenberger, Carsten Grassmann, Anne Schwarz-Pfeiffer, and Andrea Ehrmann. Commercially available teas as possible dyes for dye-sensitized solar cells. *Optik*, 185:178–182, 2019.
- [10] Katrin Gossen, Jan Lukas Storck, and Andrea Ehrmann. Influence of solvents on Aloe vera gel performance in dye-sensitized solar cells. *Optik*, 180:615–618, 2019.
- [11] Jan Lukas Storck, Timo Grothe, Marius Dotter, Sonia Adabra, Michelle Surjawidjaja, and Bennet Brockhagen. Long-term stability improvement of non-toxic dye-sensitized solar cells via poly(Ethylene oxide) gel electrolytes for future textile-based solar cells. *Polymers*, 12(12):1–15, 2020.
- [12] Fabian Schoden, Alina Siebert, Alparslan Keskin, Konstantin Herzig, Majkel Straus, and Eva Schwenzfeier-Hellkamp. Building a wind power plant from scrap and raising public awareness for renewable energy technology in a circular economy. *Sustainability (Switzerland)*, 12(1):1–11, 2020.
- [13] J Kawakita. Trends of research and development of dye-sensitized solar cells. *Sci Technol Trends*, 35:70–82, 2010.
- [14] Fabian Schoden, Marius Dotter, Dörthe Knefelkamp, Tomasz Blachowicz, and Eva Schwenzfeier-Hellkamp. Review of State of the Art Recycling Methods in the Context of Dye Sensitized Solar Cells. *Energies*, 14(13):3741, 2021.
- [15] Andrea Ehrmann and Tomasz Błachowicz. Solarstrom aus Früchtete. *Physik in unserer Zeit*, 51(4):196–200, 2020.
- [16] Fabian Schoden, Marius Dotter, Dörthe Knefelkamp, Tomasz Blachowicz, and Eva Schwenzfeier-Hellkamp. Review of State of the Art Recycling Methods in the Context of Dye Sensitized Solar Cells. *Energies*, 14(13):3741, 2021.
- [17] Paul Anastas and C. John Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, 2000.

- [18] M. L. Parisi, S. Maranghi, L. Vesce, A. Sinicropi, A. Di Carlo, and R. Basosi. Prospective life cycle assessment of third-generation photovoltaics at the pre-industrial scale: A long-term scenario approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 121:109703, 2020.
- [19] Kati Miettunen and Annukka Santasalo-Aarnio. Eco-design for dye solar cells: From hazardous waste to profitable recovery. *Journal of Cleaner Production*, 320:128743, 2021.
- [20] M. J. de Wild-Scholten and A. C. Veltkamp. Environmental life cycle analysis of large area dye sensitized solar modules; status and outlook. *Presented at: 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 3:3–7, 2007.
- [21] Fabian Schoden, Joscha Detzmeier, Anna Katharina Schnatmann, Tomasz Blachowicz, and Eva Schwenzfeier-Hellkamp. Investigating the Remanufacturing Potential of Dye-Sensitized Solar Cells. *Sustainability (Switzerland)*, 14(9):5670, 2022.
- [22] Brian O’Regan and Michael Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 354:737–740, 1991.
- [23] Ana Belén Muñoz-García, Iacopo Benesperi, Gerrit Boschloo, Javier J. Concepcion, Jared H. Delcamp, Elizabeth A. Gibson, Gerald J. Meyer, Michele Pavone, Henrik Pettersson, Anders Hagfeldt, and Marina Freitag. Dye-sensitized solar cells strike back. *Chemical Society Reviews*, 50(22):12450–12550, 2021.
- [24] Jason B. Baxter. Commercialization of dye sensitized solar cells: Present status and future research needs to improve efficiency, stability, and manufacturing. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 30(2):020801, 2012.
- [25] Nees Jan van Eck and Ludo Waltman. Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping. *Scientometrics*, 84(2):523–538, 2010.
- [26] Jan Lukas Storck, Marius Dotter, Bennet Brockhagen, and Timo Grothe. Evaluation of Novel Glycerol/PEO Gel Polymer Electrolytes for Non-Toxic Dye-Sensitized Solar

- Cells with Natural Dyes Regarding Long-Term Stability and Reproducibility. *Crystals*, 10:1158, 2020.
- [27] DIN German Institute for Standardization. Microbeam analysis – Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry (EDS) for elements with an atomic number of 11 (Na) or above (ISO 22309:2011). November, 2015.
- [28] DIN German Institute for Standardization. Testing of oxidic raw materials and materials for ceramics, glass and glazes – Part 2: Determination of Ag, As, B, ..., W, Y, Yb, Zn, Zr by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP OES). July, 2004.
- [29] Fabian Schoden, Anna Katharina Schnatmann, Emma Davies, Dirk Diederich, Jan Lukas Storck, Dörthe Knefelkamp, Tomasz Blachowicz, and Eva Schwenzfeier-Hellkamp. Investigating the recycling potential of glass based dye-sensitized solar cells – melting experiment. *Materials*, 14(21):6622, 2021.
- [30] Schott Ag. \* DE102010023366B420170921 \* patent, 2017.
- [31] Jiawei Gong, Jing Liang, and K. Sumathy. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8):5848–5860, 2012.
- [32] Norio Sato. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. Elsevier, 1998.