

Nedbrydningskemi af $\text{RuLL}(\text{NCS})_2$ -komplekser i farvestofsolcellen

Efter 20 års forskning og udvikling har forbedret forseglingsteknologi og nye elektrolytblendinger øget levetiden af farvestofsolcellen væsentligt. LC-MS-undersøgelser på RUC har kortlagt rutheniumfarvestoffernes nedbrydningskemi og holdbarhed.

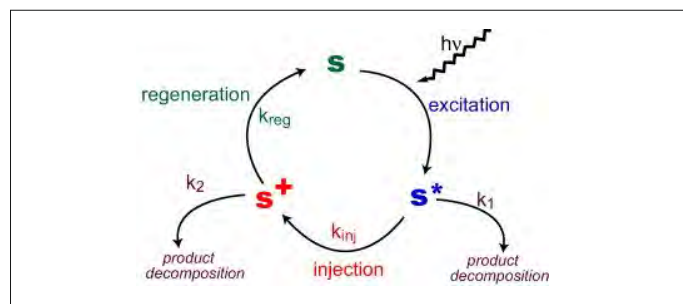
Af Torben Lund, Institut for Natur, Systemer og Modeller, Roskilde Universitet

Den farvestofsensibiliserede solcelle er en spændende relativ ny type solcelle [1-2], hvis opbygning og virkemåde har været omtalt i tidligere indlæg i Dansk Kemi [3-5]. Farvestofsolcellen udmærker sig ved at være billig at fremstille ift. traditionelle siliciumsolceller, og de er særdeles velegnede til bygningsintegration, f.eks. i form af flerfarvede halvtransparente glasfacader, der kan levere strøm, lys/varmereduktion og forskønnelse af bygningen. Efter 20 års intensiv forskning og udvikling er kommercialiseringen af farvestofsolcellen ved at tage fart. Den positive udvikling skyldes bl.a. forbedrede forseglingsteknologier og elektrolytblendinger, som har øget levetiden af farvestofsolcellen væsentligt.

For 10-15 år siden var der imidlertid en del problemer med cellernes holdbarhed. Spørgsmålet var dengang, om problemerne skyldtes fundamentale årsager såsom manglende stabilitet af de anvendte farvestoffer eller mere banale tekniske problemer forårsaget af utilstrækkelig forsegling med heraf følgende lækager af elektrolyt. Farvestoffet eller sensibilisatoren S er en af farvestofsolcellens vigtigste komponenter. Solcellens levetid kan maks. være lig med farvestoffets levetid, som er direkte relateret til farvestoffets nedbrydningskemi og kinetik på overfladen af fotoanodens halvleder materiale af TiO_2 . I 2000 fik RUC installeret sit første LC-MS ion trap massespektrometer, hvilket tidsmæssigt faldt sammen med en opfordring fra Teknologisk Institut om at indgå i et samarbejde omkring udforskningen af den nye farvestofsolcelleteknologi. Det var derfor oplagt at benytte LC-MS-instrumentet til at undersøge farvestofstabilitet, hvilket skulle vise sig at være en ganske god ide. I det følgende præsenteres nogle udvalgte resultater af solcellefarvestofnedbrydningsundersøgelserne på RUC.

Farvestoffets cyklus

Figur 1 viser en cyklus af farvestoffet S i en solcelle som belyses.



Figur 1. Solcellcyklus af farvestoffet S under belysning. Figuren er taget fra [6].

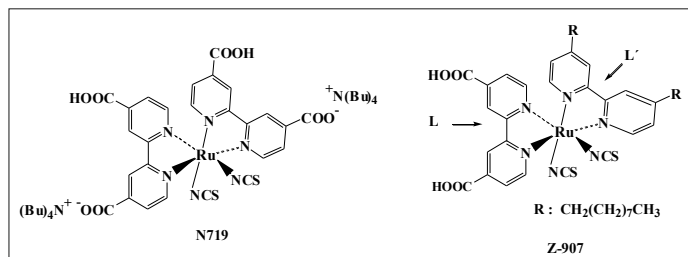
S exciteres af en foton til S^* , som herefter lynhurtigt overfører sin exciterede elektron til ledningsevnebåndet i TiO_2 -halvlederen. Den oxiderede form af farvestoffet S^+ reduceres tilbage til S af red-formen i solcellens redoxpar, f.eks. I^- eller et Co^{2+} -kompleks. Antallet af solcellecykler, som S kan foretage kaldes N, som kan beregnes af ligning (1) [2,6]:

$$1/N = k_1/k_{inj} + k_2/k_{reg} \quad (1)$$

For at kunne forudsige N er det essentielt at kortlægge sidereaktionerne af S^* , S^+ og deres hastigheder. Det er forholdsvis simpelt at beregne, at hvert S-molekyle skal kunne gennemløbe 1×10^8 cykler for at farvestoffet kan have en levetid på 20 år under normale (danske) lysforhold [7].

En populær klasse af sensibilisatorer er rutheniumfarvestofferne med den generelle struktur $\text{cis-RuLL}(\text{NCS})_2$, f.eks. N719,

Z907 (figur 2) og C106 (figur 10) som følge af deres høje effektivitet [8-10]. De bedste farvestofsolceller fremstillet af disse ruthenium-farvestoffer har lys til en elektricitetsomdannelseseffektivitet på 10-11%, hvilket er af samme størrelse som amorfesiliciumsolceller [11].



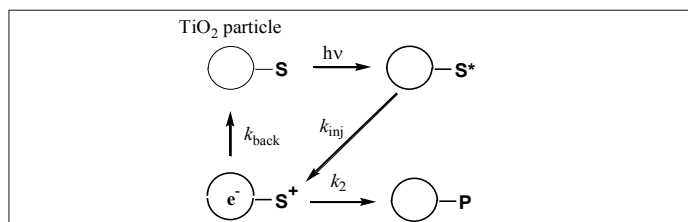
Figur 2. $\text{RuLL}'(\text{NCS})_2$.

Stabilitet af N719 ved belysning

På figur 1 er der angivet tabsreaktionsveje fra både S^* og S^+ . Imidlertid er injektionshastigheden k_{inj} fra S^* til ledningsevnebåndet i TiO_2 så hurtig ($\sim 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$), at potentielle sidereaktioner f.eks. mellem N719^* og iodid ($k_1 \sim 1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ [12]) ikke er hurtige nok til at konkurrere med injektionsprocessen.

Den bestemmende faktor for farvestoflevetiden er derfor konkurrencen mellem nedbrydningen af S^+ , k_2 , og regenereringshastigheden k_{reg} af reaktionen $\text{S}^+ + \text{Red} \rightarrow \text{S} + \text{Ox}$.

Cyklisk voltammetri af N719 i en homogen opløsning viser kun delvis reversibilitet ved høje scanhastigheder (10 V/s). Det betyder, at levetiden af N719^+ i homogen opløsning er i msek.-området svarende til en nedbrydningshastighed $k_2 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$. Indsættes denne værdi i ligning (1) sammen med $k_{\text{reg}} = 2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ af N719^+ med iodid [6] kan N for N719 beregnes til 200 og farvestofsolcellens holdbarhed ville dermed være helt utilstrækkelig. Dette er i klar modsætning til resultater af langtidsbelysningstest af N719 baserede farvestofsolceller. Nedbrydningshastigheden af N719^+ , k_2 blev i stedet bestemt ud fra et simpelt modeleksperiment, hvor en kolloid opløsning af N719-indfarvede TiO_2 -partikler i acetonitril uden tilsætning af iodid blev belyst med grønt laserlys (532 nm) med kendt lysintensitet [13-14]. Modellsystemet er afbildet i figur 3.



Figur 3. Skematisk billede af fotolysesystem. P = nedbrydningsprodukter [13].

Den totale mængde af nedbrydningsprodukter Σn_p , dannet under belysningen af de farvede TiO_2 -partikler, blev kvantitativt bestemt med LC-UV/Vis-MS.

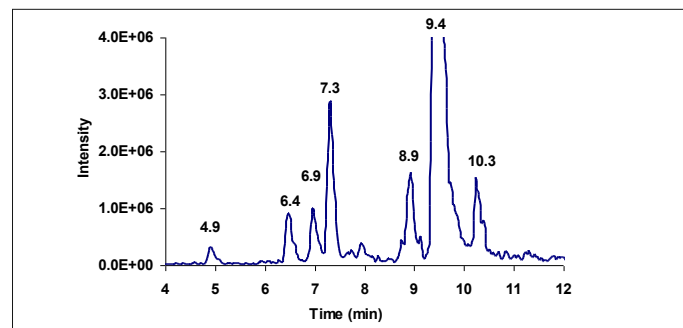
Det samlede kvanteudbytte for alle nedbrydningsprodukter, Φ_p , beregnes af ligning 2, hvor N_a er antal absorberede fotoner. Kvanteudbyttet afhænger af konkurrencen mellem nedbrydningsreaktionen af S^+ og tilbage-elektronoverførslen fra TiO_2 -ledningsevnebåndet til S^+ , og det kan relateres til disse reaktioner via (3):

$$\Phi_p = \Sigma n_p / N_a \quad (2)$$

$$\Phi_p = \frac{k_2}{k_2 + k_{\text{back}}} \sim k_2 / k_{\text{back}}; \quad k_{\text{back}} \gg k_2 \quad (3)$$

Hastigheden af tilbageelektronoverførslen blev målt med fotoinduceret absorptionspektroskopi (PIA) med samme lysintensiteter og eksperimentelle betingelser som anvendt ved fotolyseeksperimenterne.

Figur 4 viser et typisk LC-MS-kromatogram af farvestofekstrakt fra et fotolyseeksperiment. Nedbrydningsprodukterne er vist i figur 5.



Figur 4. LC-MS-kromatogram af farvestofekstrakt efter fotolyse ($\lambda = 532 \text{ nm}$) af $\sim 12 \text{ mg}$ af en kolloid opløsning af N719-indfarvede nanokrystallinske TiO_2 -partikler i acetonitril med tilsætning af 4-tert-butylpyridin (0.5 M). Anvendt lysintensitet = 6.3 mW/cm^2 og samlet dosis absorberede fotoner = $2.7 \times 10^{-4} \text{ mol}$ [14].

En tilordning af toppene i figur 4 er givet i figur 5.

X	Y	Retention/min
N719	NCS	9.4
2	SCN	8.8
3	NCS	7.3
4	NCS	6.9
5	NCS	10.3
6	NCS	6.4
7	CN	4.9

Figur 5. Molekylstrukturer og retentionstider af fotolysenedbrydningsprodukterne af N719 [14].

Vores foreslåede mekanisme for fotolysenedbrydningen af $\text{RuLL}'(\text{NCS})_2$ -farvestoffer er vist i figur 6 [13,14]. Alle produkterne dannes via det fælles intermediet $\text{Ru}^{\text{III}}\text{L}_2(\text{NCS})(\text{NCS})^+$ ved en indledende elektronoverførsel fra en thiocyanaligand til Ru^{III} -centeret. NCS-radikalet er løst bundet til ruthenium og kan let substituere af nukleofiler i elektrolytblendingen, f.eks. vand, acetonitril eller 4-tert-butylpyridin (4-TBP) [14]. Intermediet kan endvidere omdannes til oxidationsproduktet $\text{RuL}_2(\text{NCS})(\text{CN})$ ved eliminering af svovl. Dannelse af disse produkter ses også ved direkte oxidation af N719 i en electrolyscelle [15].

Pipettecenteret

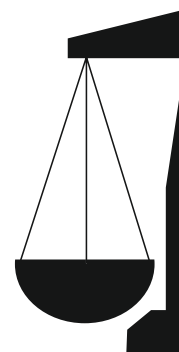
Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

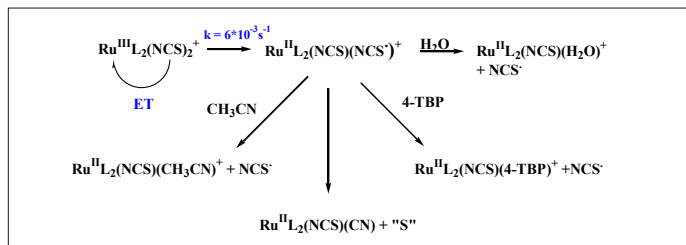
Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.



Pipettecenteret
Skovkanten 41 · 4700 Næstved
Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49
Email. nielslindgaard@stofanet.dk
www.pipettecenteret.dk





Figur 6. Nedbrydningsmekanisme af $\text{TiO}_2 | \text{RuL}_2(\text{NCS})_2^+$. Bindingerne mellem ruthenium-komplekserne og TiO_2 -overfladen er ikke vist i figuren.

En værdi for hastigheden af nedbrydningen af N719⁺, $k_2 = 6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, kunne bestemmes ved at kombinere kvanteudbyttet Φ_p med den tilhørende tilbageelektronoverførselshastighed k_{back} [14].

Levetiden af N719 i en solcelle på et dansk tag kan beregnes af (4) ved at indsætte værdien for k_2 og $k_{\text{reg}}[\text{I}] = 2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, som er anvendt i en lignende beregning af Grätzel [2,3].

$$N = k_{\text{reg}}[\text{I}]/k_2 = 3.3 \times 10^7 \approx 7.4 \text{ years} \quad (4)$$

Det er bemærkelsesværdigt, at nedbrydningen af N719⁺ bundet til TiO_2 -overfladen ($\text{TiO}_2 | \text{N719}^+$) er ca. 200.000 gange langsommere end nedbrydningen af N719⁺ i en homogen opløsning. Denne overfladestabilisering er helt afgørende for langtidsstabiliteten af farvestofsolceller fremstillet med $\text{RuLL}(\text{NCS})_2$ -farvestoffer. For Z907 er levetiden ca. 10 gange højere end N719.

God holdbarhed

Vores resultater viser, at holdbarheden af $\text{RuLL}(\text{NCS})_2$ -farvestoffer i solcellen under belysning er fremragende. Farvestoflevetider baseret på model eksperimenter kan selvfølgelig kun give et estimat af, om et givet farvestof har langtidsholdbarhedspotentiale. For en fuldstændig evaluering kræves langtidsbelysningsforsøg af intakte farvestofsolceller.

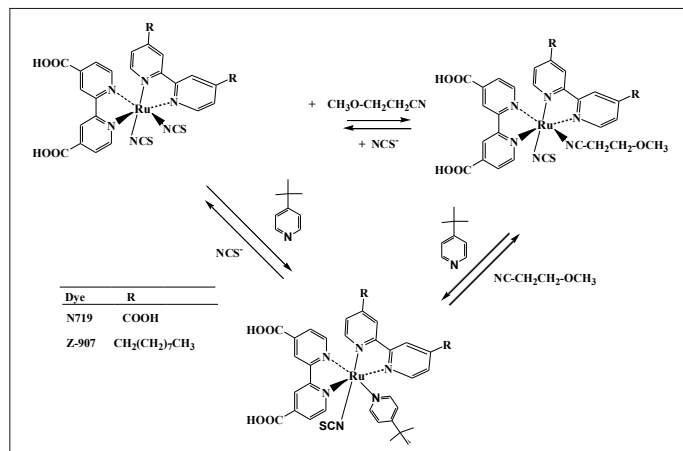
Solcellefirmaet Dyesol har udført langtidsholdbarhedsforsøg af solceller fremstillet med Z907 og en ion-væske-elektrolyt og fundet at solcellernes effektivitet kun blev reduceret med 5% efter 25.000 timers kontinuert lyseksposering med 1000 W/m^2 (1 sol) svarende til en levetid på 30 år under udendørsforhold [16]. Dyesols og en stribe tilsvarende langtidsundersøgelser understøtter konklusionen om, at $\text{RuLL}(\text{NCS})_2$ -farvestofferne er stabile under belysning ved temperaturer under $55\text{-}60^\circ\text{C}$ [10,17].

Termisk stabilitet af $\text{RuLL}(\text{NCS})_2$

For at en solcelle skal kunne sælges, bør den opfylde internationale kvalitetskrav bekrævet i IIEV61646 [18], som bl.a. foreskriver, at en solcelle skal kunne opvarmes til 85°C i mørke i 1.000 timer og herefter kun have tabt mindre en 10% i effektivitet. Ti år gamle forsøg af Sommeling *et al.* viser [19], at effektiviteten falder til lidt over halvdelen efter blot ca. 110 timers opvarmning til 85°C . Sommelings solceller var fremstillet med en organisk opløsningsmiddelbaseret elektrolytblending bestående af redoxparret I^-/I_3^- , et nitrogen-holdigt additiv som f.eks. 4-*tert*-butylpyridin (4-TBP) og Li^+ -ioner opløst i 3-methoxypropionitril (3-MPN), og solcellerne bestod således ikke den termiske holdbarhedstest.

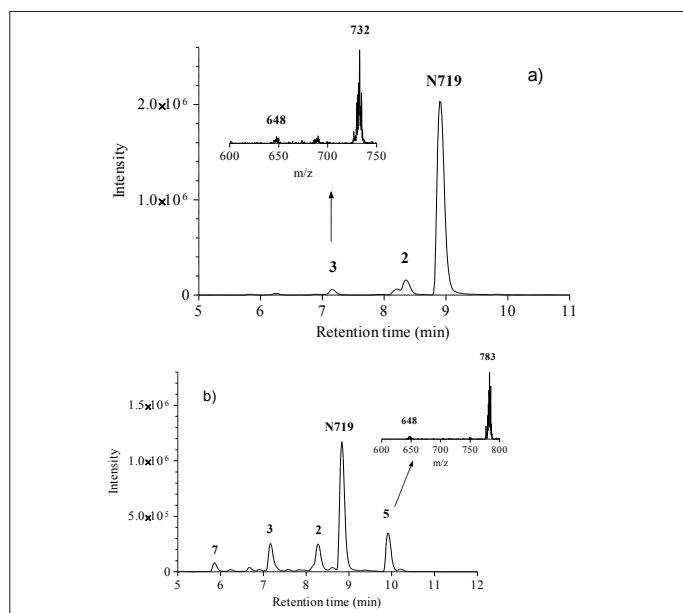
For at kunne designe termisk stabile farvestofsolceller på en rationel måde, er det vigtigt at forstå de underliggende termiske nedbrydningsmekanismer. Vores undersøgelser viser, at $\text{RuLL}(\text{NCS})_2$ -farvestoffer nedbrydes langsomt ved forhøjede temperaturer ($t > 80^\circ\text{C}$) på overfladen af TiO_2 -nanopartikler,

og det kan forklare en væsentlig del af Sommelings tidligere observerede reduktion i solcelleeffektiviteten som følge af opvarmning til $t > 80^\circ\text{C}$. Nedbrydningen foregår via reversible ligandudvekslingsreaktioner af thiocyanat med solventmolekyler og nitrogenadditivmolekyler som vist i figur 7 [20-24]. Nedbrydningen foregår i øvrigt væsentligt hurtigere, når elektrolytten indeholder Li^+ [24].



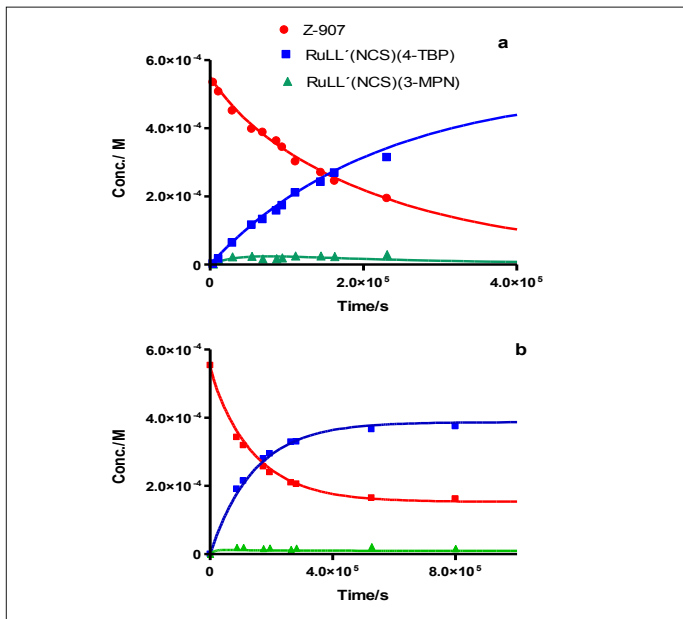
Figur 7. Termisk nedbrydningsmekanisme for $\text{RuLL}(\text{NCS})_2^-$ -komplekser i nitrilbaserede opløsningsmidler (f.eks. 3-methoxypropionitril) og 4-*tert*-butylpyridin.

Figur 8 viser en HPLC-analyse af et farvestofekstrakt af en friskfremstillet farvestofsolcelle og fra en celle, der er blevet opvarmet til 85°C i 120 timer. Begge solcellers elektrolytter indeholdt 3-methoxypropionitril (3-MPN) og 4-*tert*-butylpyridin (4-TBP). Dannelse af det solventsstuerede produkt $\text{RuL}_2(\text{NCS})(3\text{-MPN})^+$ (**3**) og 4-*tert*-butylpyridin-substitutionsproduktet $\text{RuL}_2(\text{NCS})(4\text{-TBP})^+$ (**5**) ses klart i kromatogrammet efter opvarmning.



Figur 8. a) LC-UV/Vis-kromatogram af en ekstraktionsblanding af en friskfremstillet solcelle med indsat elektrolyt og massespektrometer (ESI-MS) af $\text{RuL}_2(\text{NCS})(3\text{-MPN})^+$ (**3**), som viser ruthenium isotopmønster omkring $m/z = 732$ (M^+) og et fragmentmønster ved $m/z = 648$ ($M-3\text{MPN}$)⁺. b) Efter opvarmning af en farvestofsolcelle i mørke i 115 timer ved 85°C . ESI-MS-spektrummet af $\text{RuL}_2(\text{NCS})(4\text{-TBP})^+$ (**5**) er indsat på figuren. $m/z = 783$ (M^+) er molekylvægt af **5**.

Med kendskab til mekanismen er det ved benyttelse af Le Chateliers princip oplagt at foreslå addition af et thiocyanatsalt til elektrolytten for at modvirke nedbrydningen af $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ -farvestoffet. Denne ide er testet i forsøget vist i figur 9, der viser koncentrationsprofilerne af Z907 farvestoffet ved 100°C med og uden tilsætning af 0,2 M guanidin thiocyanat (GuSCN) til elektrolytblandingen. Som forventet ses i figur 9b en ligevægts-situation, som indstiller sig efter ca. 100 timer.



Figur 9.
a) Koncentrationsprofiler af Z907 i en opløsning af 4-TBP og 3-me thoxypropionitril ved 100°C
b) Ligesom i a) men nu med tilsætning af thiocyanatsalt GuNCS (200 mM) [21].

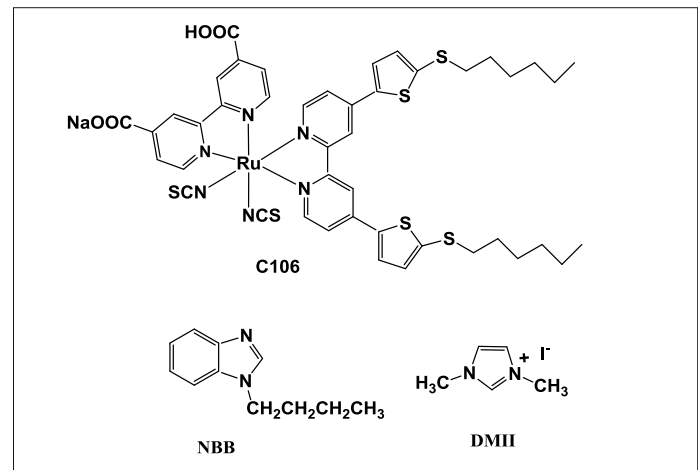
Resultater for tilsætning af thiocyanat

I et samarbejdsprojekt med M. Grätzel og hans Lausanne-gruppe har vi undersøgt den termiske stabilitet af rutheniumfarvestoffet C106 (figur 10) i en "robust" elektrolytblanding baseret på en elektrolyt med ionvæsken dimethylimidazoliumiodid (1,0 M) i 3-MPN med tilsætning af 0,1 M GuSCN og 0,5 M N-butylbenzimidazol (NBB) [10,25].

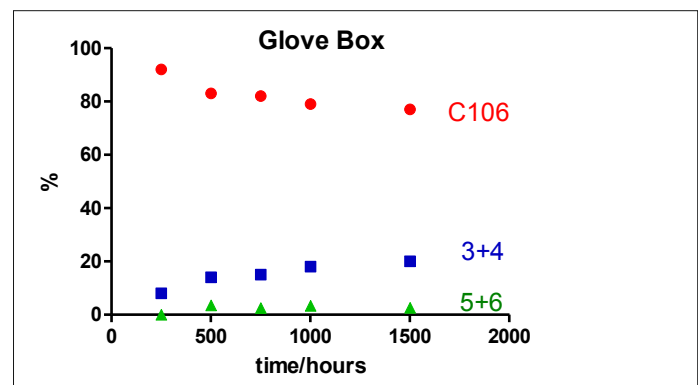
Stabilitetsforsøgene er udført som modeleksperimenter, hvor kolloide blandinger af C106-indfarvede TiO_2 -partikler blev opvarmet til 80°C i lukkede ampuller fremstillet i handskeboks, så vanddampe m.m. kan undgås. Det ses (figur 11), at C106 henfalder til ca. 80% af startkoncentrationen efter ca. 1.000 timers opvarmning, hvorefter koncentrationen er uændret. De ca. 20% substitutionsprodukt $\text{RuLL}'(\text{NCS})(\text{NBB})^+$ kan også fungere som en sensibilisator med ca. 40% af start C106 rutheniumforbindelsens effektivitet [23]. Det betyder, at en solcelle med den ovennævnte termiske ligevægtsblanding forventes at have en effektivitet på 88%, såfremt tab af start farvestof er den eneste termiske nedbrydningsmekanisme.

Tilsætning af thiocyanat til elektrolytblandingen er altså essentielt for at opnå høj termisk holdbarhed af $\text{RuLL}'(\text{NCS})_2$ -farvestofferne. Anvendes endvidere elektrolytter baseret på 100% ionvæsker, der ikke har noget damptryk, undgås fordampning fra cellen gennem de polymerforseglinger, som de fleste laboratorier og firmaer anvender i dag. (De rene ionvæskeelektrolytter har dog højere viskositet end de opløsnings-baserede, hvilket giver en lidt lavere effektivitet af solcellen). Farvestofsolceller fremstillet med $\text{RuLL}'(\text{NCS})_2$ -komplekser kan således med anvendelse af rigtigt designede elektrolytblandinger og forseglingsteknologi opnå meget lange holdbarheder

både ved belysning og ved høje temperaturer ($80\text{--}85^\circ\text{C}$), så de kan klare 20 år på taget og den internationale varmestress-test [16,26,27]. Farvestofundersøgelserne på RUC har været med til at give en mekanistisk forklaring på vigtigheden af thiocyanat-tilsætningen til elektrolytten i solceller baseret på $\text{RuLL}'(\text{NCS})_2$ farvestoffer.



Figur 10.



Figur 11. Koncentrationsprofiler (%) af C106 som funktion af opvarmningstiden ved 80°C . ● C106 = $\text{RuLL}'(\text{NCS})_2$
■ $\text{RuLL}'(\text{NCS})(\text{NBB})^+$ ▲ $\text{RuLL}'(\text{NCS})(3\text{-MPN})^+$.

Tak til: Kollegaer i Grøn Energi gruppe på RUC: Poul Erik Hansen, Thomas Ruhland, Jens-Spanget Larsen, Jacob Krake, ph.d.-studerende Phuong Tuyet Nguyen, Hoang T. Nguyen, Farahnaz Nour- Mohhamadi og Rikke Degn samt til STVF, DANIDA og RUC for finansiel støtte.

E-mail
Torben Lund: tlund@ruc.dk

Referencer

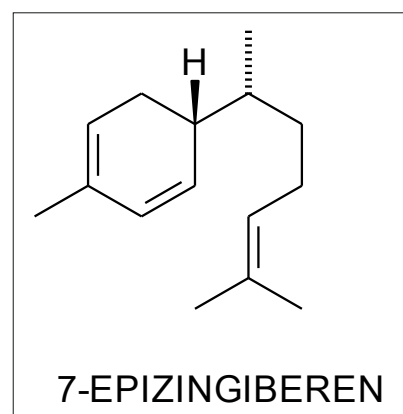
1. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L.C. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 6595-6663.
2. M. Grätzel, The advent of mesoscopic injection solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 14 (2006) 429-442.
3. T. Lund, En ny solcelletype, *Dansk Kemi*, 80, nr. 5 1999
4. B. Seger, S. Teuber Henriksen, Nye anvendelser af solenergi, *Dansk Kemi*, 91, nr. 12 2010
5. T. Lund, Farvestofsensibiliserede solceller og farvestofstabilitet, *Dansk Kemi*, 93, nr. 9 2012
6. M. Grätzel, Photovoltaic performance and long-term stability of dye-sensitized mesoscopic solar cells, *Comptes Rendus Chimie*, 9 (2006) 578-583.
7. A. Hagfeldt, M. Grätzel, Molecular photovoltaics, *Accounts of Chemical Research*, 33 (2000) 269-277.
8. M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphrybaker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl, Br, I, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes, *Journal of the American Chemical Society*, 115 (1993) 6382-6390.
9. P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E. Moser, R. Humphry-Baker, P. Comte, V. Aranyos, A. Hagfeldt, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Stable new sensitizer with improved light harvesting for nanocrystalline dye-sensitized solar cells, *Advanced Materials*, 16 (2004) 1806-+.
10. F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M.K. Wang, X.Y. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 10720-10728.
11. T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya, Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects, *Solar Energy*, 85 (2011) 1580-1608.
12. M. Bauer og T. Lund, upublicerede resultater.
13. F. Nour-Mohammadi, S.D. Nguyen, G. Boschloo, A. Hagfeldt, T. Lund, Determination of the light-induced degradation rate of the solar cell sensitizer N719 on TiO₂ nanocrystalline particles, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 22413-22419.
14. F. Nour-Mohammadi, H.T. Nguyen, G. Boschloo, T. Lund, An investigation of the photosubstitution reaction between N719-dyed nanocrystalline TiO₂ particles and 4-tert-butylpyridine, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 187 (2007) 348-355.
15. G. Hansen, B. Gervang, T. Lund, Products of the electrochemical oxidation of cis-L₂Ru(II)(NCS)₂ in dimethylformamide and acetonitrile determined by LC-UV/Vis-MS, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 5545-5550.
16. R. Harikisun, H. Desilvestro, Long-term stability of dye solar cells, *Solar Energy*, 85 (2011) 1179-1188.
17. N. Kato, K. Higuchi, H. Tanaka, J. Nakajima, T. Sano, T. Toyoda, Improvement in long-term stability of dye-sensitized solar cell for outdoor use, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 301-305.
18. IEC, Thin-film terrestrial photovoltaic (PV) modules- Design qualification and type approval, International Standard 61646, (1996-11).
19. P.M. Sommeling, M. Spath, H.J.P. Smit, N.J. Bakker, J.M. Kroon, Long-term stability testing of dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 164 (2004) 137-144.
20. H.T. Nguyen, H.M. Ta, T. Lund, Thermal thiocyanate ligand substitution kinetics of the solar cell dye N719 by acetonitrile, 3-methoxypropionitrile, and 4-tert-butylpyridine, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (2007) 1934-1942.
21. P.T. Nguyen, R. Degn, H.T. Nguyen, T. Lund, Thiocyanate ligand substitution kinetics of the solar cell dye Z-907 by 3-methoxypropionitrile and 4-tert-butylpyridine at elevated temperatures, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009) 1939-1945.
22. P.T. Nguyen, A.R. Andersen, E.M. Skou, T. Lund, Dye stability and performances of dye-sensitized solar cells with different nitrogen additives at elevated temperatures-Can sterically hindered pyridines prevent dye degradation?, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (2010) 1582-1590.
23. P.T. Nguyen, X.T.L. Binh, A.R. Andersen, P.E. Hansen, T. Lund, Photovoltaic Performance and Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells Prepared with the N719 Thermal Degradation Products Ru(LH)₂(NCS)(4-tert-butylpyridine) N(Bu)₃ and Ru(LH)₂(NCS)(1-methylbenzimidazole) N(Bu)₃, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2011) 2533-2539.
24. P. T. Nguyen, P. E. Hansen, T. Lund, The effect of 4-tert-butylpyridine and Li⁺ on the thermal degradation of TiO₂ bound ruthenium dye N719, *Solar Energy* 88 (2013), 23-30.
25. T. Lund, P. T. Nguyen, H. M. Tran, P. Pechy, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Thermal stability of the C106 dye in robust electrolytes, manuskript under udarbejdelse.
26. N. Kato, K. Higuchi, H. Tanaka, J. Nakajima, T. Sano, T. Toyoda, Improvement in long-term stability of dye-sensitized solar cell for outdoor use, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 301-305.
27. A. Hinsch, W. Veurman, H. Brandt, R. L. Aguirre, K. Bialecka, F. Jensen, Worldwide first fully up-scaled fabrication of 60 × 100 cm² dye solar module prototypes, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2012; 20:698-710

Nyt om ...

... Tomaterne går til angreb



Tomatavlerne har været ekstremt effektive til at forbedre kvalitet og kvantitet af de avlede tomater. Man har imidlertid været mindre effektive til at forøge resistensen overfor skadedyr. Vilde tomater er langt mere resistente overfor skadedyrene, som foruden de direkte skader, de forvolder, kan bringe stor skade ved at sprede virus sygdomme, der kan ødelægge hele produktionen. De vilde tomater beskytter sig ved produktion af terpen, bl.a. 7-epizingiberen. Det er nu lykkedes i dyrkede tomater at indføre det gen, som står for syntesen af 7-epizingiberen i vilde tomater.



Carl Th.

Improved herbivore resistance in cultivated tomato with sesquiterpene biosynthetic pathway from a wild relative. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2012, **109**, side 20124