Usporedba aktivnosti solarnih ćelija uz primjenu komercijalnih fotoosjetljivih bojila: rutenijskog N3, rhodamina B te metil plavog

Konjevoda, Andrej

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:405990

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

USPOREDBA AKTIVNOSTI SOLARNIH ĆELIJA UZ PRIMJENU KOMERCIJALNIH FOTOOSJETLJIVIH BOJILA: RUTENIJSKOG N3, RHODAMINA B TE METIL PLAVOG

DIPLOMSKI RAD

ANDREJ KONJEVODA

Matični broj: 218

Split, prosinac 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: MATERIJALI

USPOREDBA AKTIVNOSTI SOLARNIH ĆELIJA UZ PRIMJENU KOMERCIJALNIH FOTOOSJETLJIVIH BOJILA: RUTENIJSKOG N3, RHODAMINA B TE METIL PLAVOG

DIPLOMSKI RAD

ANDREJ KONJEVODA

Matični broj: 218

Split, prosinac 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

STUDY ORIENTATION: MATERIALS

COMPARISON OF SOLAR CELL ACTIVITY USING COMMERCIAL PHOTOSENSITIVE DYES: RUTHENIUM N3, RHODAMINE B AND METHYL BLUE

DIPLOMA THESIS

ANDREJ KONJEVODA

Parent number: 218

Split, December 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta dana 23. studenog 2018.

Mentor: prof. dr. sc. Pero Dabić

USPOREDBA AKTIVNOSTI SOLARNIH ĆELIJA UZ PRIMJENU KOMERCIJALNIH FOTOOSJETLJIVIH BOJILA: RUTENIJSKOG N3, RHODAMINA B TE METIL PLAVOG

Andrej Konjevoda, 218

Sažetak: U radu je ispitivana aktivnost fotoosjetljivih komercijanih bojila N3, rhodamina B i metil plavog te njihovih smjesa za primjenu u solarnim ćelijama na osnovi nanokristaličnog TiO_2 i ZnO. Komercijalno fotoosjetljivo bojilo razvijeno u svrhu primjene u solarnim ćelijama oznake N3 u biti je složeni organometalni spoj s centralnim ionom rutenija, dok su rhodamin B i metil plavo uobičajeni indikatori u kemijskim laboratorijima. Određeni su UV-Vis spektri alkoholnih otopina N3 i odabranih miješanih bojila jednakih udjela (N3+ rhodamin B te N3 + rhodamin B + metil plavo).
Radi dobivanja kompaktnog nanokristaličnog oksidnog sloja priprava pasti nanokristaličnog TiO_2 i ZnO provedena je na isti način uz dodatak neionskog disperganta Triton-X 100 te PEG-a i razrijeđene octene kiseline do potrebne konzistencije paste.
Na vodljivu stranu stakalaca za katode solarnih ćelija sprej tehnikom nanesen je sloj nanografita te su 30 min sušene radi uklanjanja organskog veziva.
Efikasnost pojedinih solarnih ćelija određena je mjerenjem fotoinduciranog napona pri umjetnom osvjetljenju i pri sunčevoj svjetlosti te je zaključeno koja su bojila ili smjesa bojila prikladna za izradu fotonaponskih ćelija.

Ključne riječi: solarna ćelija, DSSC, nanoprah TiO_2 i ZnO, fotoosjetljiva bojila, N3, rhodamin B, metil plavo

Rad sadrži: 59 stranica, 42 slike, 5 tablica, 36 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor – predsjednik
2. doc. dr. sc. Damir Barbir – član
3. prof. dr. sc. Pero Dabić – član - mentor

Datum obrane: 19. prosinca 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty od Chemistry and Technology Split
Graduate Study of Chemical Techology

Scientific area: Technical Sciences
Scientific filed: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 19. from November 23th, 2018

Mentor: Pero Dabić, PhD, full prof.

COMPARISON OF SOLAR CELL ACTIVITY USING COMMERCIAL PHOTOSENSITIVE DYES: RUTHENIUM N3, RHODAMINE B AND METHYL BLUE

Andrej Konjevoda, 218

Abstract: The paper examined the activity of photosensitive commercial dyes N3, rhodamine B and methyl blue and their mixtures which can be applied on the nanocrystalline TiO_2 and ZnO solar cells.
Commercially photosensitive dye N3 is developed for use in solar cells but in essence it is an complex organometallic compound with ruthenium as its central ion, while rhodamine B and methyl blue are common indicators used in chemical laboratories.
The UV-Vis spectra of N3 alcoholic solutions and selected mixed dyes of the same proportions (N3 + rhodamine B and N3 + rhodamine B + methyl blue) were determined.
In order to obtain a compact nanocrystalline oxide layer, the preparation of the nanocrystalline TiO_2 paste and ZnO paste was carried out in the same manner with the addition of non-ionic dispersant Triton-X 100, PEG and diluted acetic acid to obtained required paste consistency.
On the conductive side of solar cell cathode nanographite layer was applied by spray technique and dried for 30 minutes to remove organic binders. Efficiency of individual solar cells was determined by measuring the photoinduced voltage in artificial lighting and in the sunlight, and it was concluded which dye or their mixtures are suitable for preparing photovoltaic cells.

Keywords: solar cell, DSSC, nanopowder TiO_2 and ZnO, photosensitive dyes, N3, rhodamine B, methyl blue

Thesis contains: 59 pages, 42 figures, 5 tables, 36 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Miroslav Labor, associate professor, Ph.D. – chair person
2. Damir Barbir, assistant professor, Ph.D. – member
3. Pero Dabić, full professor, Ph.D. – supervisor

Defence date: December 19th, 2019

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Pere Dabića, u razdoblju od svibnja do listopada 2019. godine.

Prvenstveno se zahvaljujem svom mentoru prof. dr.sc. Peri Dabiću na stručnoj pomoći, savjetima i uloženom trudu pri izradi ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se mag. chem. Azri Đulović na izradi UV – Vis snimki.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji na razumijevanju te pruženoj pomoći i podršci tijekom cijelog studija.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripremiti otopine fotoosjetljivih bojila u etanolu: 0,5 mM N3, 0,5 mM rhodamin B i 0,5 mM metil plavo.
- Od pripravljenih otopina pripraviti smjese N3 + rhodamin B (1:1), N3 + rhodamin B + metil plavo (1:1:1).
- Smjesama pripravljenih bojila odrediti UV-Vis spektre te usporediti sa spektrima čistih bojila.
- Na vodljivoj strani 5 staklenih pločica nanijeti tanki sloj nanokristaličnog ZnO te na tri stakalca sloj nanokristaličnog TiO_2, provesti sušenje i pečenje tankog sloja. Nakon pečenja nanokristaličnog oksidnog sloja na pločice dodati fotoosjetljivo bojilo:

  a) pločice sa ZnO slojem: 1. N3, 2. rhodamin B, 3. metil plavo, 4. N3 + rhodamin B, 5. N3 + metil plavo + rhodamin B

  b) pločice s TiO_2 slojem: 1. N3, 2. N3 + rhodamin B, 3. N3 + metil plavo + rhodamin B (pločice s rhodaminom B i metil plavim ispitivano u prethodnim radovima)

- Na 8 stakalaca na vodljivoj strani nanijeti tanki grafitni sloj, osušiti ga 24 sata u eksikatoru te 30 min pri 200 °C. Formirati solarne ćelije spajanjem staklenih pločica s nanokristaličnim slojem i pločica s ugljičnim slojem te dodati elektrolit.
- Za svaku fotoćeliju nekoliko dana mjeriti inducirani fotonapon uz iste uvjete osvjetljavanja (žarulja i sunčevo svjetlo) te zaključiti o njihovoj efikasnosti s obzirom na vrstu nanokristaličnog praha i primijenjenog fotoosjetljivog bojila.

SAŽETAK

U radu je ispitivana aktivnost fotoosjetljivih komercijanih bojila N3, rhodamina B i metil plavog te njihovih smjesa za primjenu u solarnim ćelijama na osnovi nanokristaličnog TiO_2 i ZnO. Komercijalno fotoosjetljivo bojilo razvijeno u svrhu primjene u solarnim ćelijama oznake N3 u biti je složeni organometalni spoj s centralnim ionom rutenija, dok su rhodamin B i metil plavo uobičajeni indikatori u kemijskim laboratorijima. Određeni su UV-Vis spektri alkoholnih otopina N3 i odabranih miješanih bojila jednakih udjela (N3+ rhodamin B te N3 + rhodamin B + metil plavo).

Radi dobivanja kompaktnog nanokristaličnog oksidnog sloja priprava pasti nanokristaličnog TiO_2 i ZnO provedena je na isti način uz dodatak neionskog disperganta Triton-X 100 te PEG-a i razrijeđene octene kiseline do potrebne konzistencije paste.

Na vodljivu stranu stakalaca za katode solarnih ćelija sprej tehnikom nanesen je sloj nanografita te su 30 min sušene radi uklanjanja organskog veziva.

Efikasnost pojedinih solarnih ćelija određena je mjerenjem fotoinduciranog napona pri umjetnom osvjetljenju i pri sunčevoj svjetlosti te je zaključeno koja su bojila ili smjesa bojila prikladna za izradu fotonaponskih ćelija.

Ključne riječi: solarna ćelija, DSSC, nanoprah TiO_2 i ZnO, fotoosjetljiva bojila, N3, rhodamin B, metil plavo

SUMMARY

The paper examined the activity of photosensitive commercial dyes N3, rhodamine B and methyl blue and their mixtures which can be applied on the nanocrystalline TiO_2 and ZnO solar cells.

Commercially photosensitive dye N3 is developed for use in solar cells but in essence it is an complex organometallic compound with ruthenium as its central ion, while rhodamine B and methyl blue are common indicators used in chemical laboratories.

The UV-Vis spectra of N3 alcoholic solutions and selected mixed dyes of the same proportions (N3 + rhodamine B and N3 + rhodamine B + methyl blue) were determined.

In order to obtain a compact nanocrystalline oxide layer, the preparation of the nanocrystalline TiO_2 paste and ZnO paste was carried out in the same manner with the addition of non-ionic dispersant Triton-X 100, PEG and diluted acetic acid to obtained required paste consistency.

On the conductive side of solar cell cathode nanographite layer was applied by spray technique and dried for 30 minutes to remove organic binders. Efficiency of individual solar cells was determined by measuring the photoinduced voltage in artificial lighting and in the sunlight, and it was concluded which dye or their mixtures are suitable for preparing photovoltaic cells.

Keywords: solar cell, DSSC, nanopowder TiO_2 and ZnO, photosensitive dyes, N3, rhodamine B, methyl blue

SADRŽAJ

UVOD....1

1. OPĆI DIO....3

1.1. Solarne ćelije....4

1.2. Fotonaponski efekt i princip rada solarnih ćelija....5

1.3. Podjela solarnih ćelija....7

1.3.1. Solarne ćelije prve generacije....7

1.3.1.1. Monokristalne silicijske solarne ćelije....8

1.3.1.2. Polikristalne silicijske solarne ćelije....9

1.3.2. Solarne ćelije druge generacije....9

1.3.2.1. Solarne ćelije na bazi amorfnog silicija....10

1.3.2.2. CdTe solarne ćelije....11

1.3.2.3. CIGS solarne ćelije....12

1.3.3. Solarne ćelije treće generacije....13

1.3.3.1. Višeslojne solarne ćelije....13

1.3.3.2. Solarne ćelije na bazi nanokristala (QDSC)....14

1.3.3.3. Polimerne solarne ćelije....15

1.3.3.4. Solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima (DSSC)....16

1.4. Poluvodiči u DSSC-u....20

1.4.1. TiO_2 nanočestice....20

1.4.2. ZnO nanočestice....21

1.5. Bojila....21

1.5.1. N3 (rutenijev (II) cis-bis(izotiocijanat)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilna kiselina))....23

1.5.2. Rhodamin B....24

1.5.3. Metil plavo.....24
1.6. Učinkovitost pretvorbe solarnih ćelija.....25
1.7. UV/Vis spektroskopija.....26
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....29
2.1. Korištene kemikalije i pribor.....30
2.2. Priprava otopina fotoosjetljivih organskih bojila.....31
2.2.1. Priprava otopine sintetskog bojila N3.....32
2.2.2. Priprava otopine sintetskog bojila rhodamina B.....32
2.2.3. Priprava otopine sintetskog bojila metil plavo.....32
2.3. Priprava TiO_2 paste.....32
2.4. Priprava ZnO paste.....33
2.5. Postupak izrade fotonaponskih ćelija.....34
2.6. Mjerenje apsorpcije fotoosjetljivih bojila UV - Vis spektroskopijom.....41
3. REZULTATI I RASPRAVA.....42
3.1. Analiza snimki poroznih filmova TiO_2 i ZnO te grafitnog sloja.....43
3.2. Provjera funkcionalnosti izrađenih solarnih ćelija.....45
3.3. Analiza UV – Vis spektara korištenih fotoosjetljivih bojila.....50
4. ZAKLJUČAK.....54
5. LITERATURA.....56

UVOD

Sunce je glavni izvor elektromagnetskog zračenja te je najveći i neiscrpan izvor energije u Sunčevom sustavu. Količina sunčeve (solarne) energije koja u jednom satu dopre do površine Zemlje može zadovoljiti globalnu potrošnju energije za cijelu godinu. Zbog toga se smatra da će iskorištavanje sunčeve energije u budućnosti uvelike zamijeniti upotrebu fosilnih goriva za dobivanje energije. Postoji više načina iskorištavanja sunčeve energije. Najjednostavniji i najjeftiniji način je grijanje vode ili neke druge tekućine koja se upotrebljava u kućanstvu pomoću solarnih kolektora koji se postavljaju na krovove kuća i zgrada. Drugi način je koncentriranje sunčeve energije pomoću sustava zrcala pri čemu se stvara velika količina toplinske energije koja se kasnije u standardnim generatorima pretvara u električnu energiju.[1]

Fotonaponske (solarne) ćelije su treći i najpoželjniji način iskorištavanja energije Sunca. Međutim, zbog slabe efikasnosti i visoke cijene ne koriste se u velikoj mjeri. Solarne ćelije izravno pretvaraju sunčevu energiju u električnu energiju te se obično koriste na mjestima gdje nema električne mreže, npr. na prometnim znakovima, satelitima i udaljenim objektima koji zahtijevaju dugotrajni izvor električne energije. Također često se koriste za napajanje električnom energijom malih potrošača kao što su npr. džepna računala i slično. Od početka svoje komercijalne primjene sredinom 20. stoljeća do danas, izrada solarnih ćelija je najčešće temeljena na siliciju kao poluvodičkoj komponenti. Razvoj solarnih ćelija prošao je kroz tri generacije. Od 1991. godine razvijaju se solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima (DSSC, prema engl. dye - sensitized solar cell) koje spadaju u kategoriju treće generacije. To su tankoslojne solarne ćelije u kojima se pored nanokristaličnog titanovog (IV) oksida (TiO_2) kao aktivna komponenta koristi fotoosjetljivo organsko bojilo koje apsorbira svjetlost i pretvara je u elektrone.[1]

U ovom radu pripravljene su solarne ćelije na osnovi TiO_2 i ZnO s tri različita komercijalna fotoosjetljiva bojila, a to su: N3, rhodamin B i metil plavo te njihovim smjesama u jednakim udjelima. Na osnovu izmjerenog fotoinduciranog napona zaključeno je koja su bojila ili smjese bojila najpogodnija za izradu solarnih ćelija.

1. OPĆI DIO

1.1. Solarne ćelije

Solarna (fotonaponska) ćelija je poluvodički element koji izravno pretvara svjetlosnu energiju Sunca u električnu energiju pomoću fotonaponskog efekta. Snaga koju proizvodi jedna ćelija je vrlo mala pa se u praksi najčešće više ćelija povezuje u grupu čime se formira solarni modul poznatiji kao solarni panel ili fotonaponska ploča. Više solarnih modula grupira se u solarno polje. Na slici 1 prikazan je tipični solarni panel. Osnovna komponenta solarne ćelije je poluvodič, za što se najčešće koristi silicij. Zbog toga je danas preko 95 % proizvedenih solarnih ćelija napravljeno od silicija.

Prva solarna ćelija izrađena je 1883. godine. Izradio ju je Selen Fritts, od selena kao poluvodiča s vrlo tankim slojem zlata. Prvu solarnu silicijsku ćeliju otkrio je Russel Ohl 1941. godine. Ove ranije ćelije imale su učinkovitost pretvorbe energije ispod 1 %. 1954. godine skupina istraživača (Darly Chapin, Calvin Souther i Gerald Pearson) u Bell laboratoriju u New Yorku izradila je silicijsku ćeliju s učinkovitošću od 6 % i prvi solarni modul imena Bellova solarna baterija. Sljedećih godina znanstvenici postižu povećanje električne učinkovitosti solarnih ćelija. Tako je 1956. godine postignuta učinkovitost od 8 %, a 1960. godine 14 %. Prva komercijalna primjena solarnih ćelija započela je 1958. godine, a zbog visoke proizvodne cijene, prvu komercijalnu primjenu solarne ćelije nisu imale na Zemlji, već na satelitima prilikom svemirskih istraživanja. Prvi satelit na solarni pogon bio je Vanguard 1 i proputovao je više od 197 000 okretaja oko Zemlje tijekom 50 godina koliko je bio u orbiti. Veća primjena solarnih ćelija počela se ostvarivati sedamdesetih godina 20. stoljeća kada je nastupila naftna kriza. Tada se uočilo da ne postoje neograničene zalihe fosilnih goriva te da zbog toga treba razvijati nove, obnovljive izvore energije. Tako je 1982. godine tvrtka Arco Solar u Kaliforniji izgradila prvi solarni park koji je generirao 1000 kW/h energije. Posljednjih desetak godina znatno se ulaže u razvoj fotonaponske tehnologije, ali je cijena fotonaponskih sustava i dalje visoka i zbog toga su oni komercijalno konkurentni drugim uobičajenim izvorima električne struje samo u određenim područjima primjene, odnosno tamo gdje nema električne mreže. Međutim, vodeći svjetski energetičari procjenili su da će fotonaponska tehnologija u 21. stoljeću dominirati u zadovoljenju potreba za električnom energijom zbog smanjenja raspoloživih zaliha konvencionalnih goriva. Stoga je posljednjih desetak godina došlo do velikog godišnjeg porasta u

proizvodnji solarnih ćelija i modula preko 60 %. Većina današnjih solarnih ćelija ima učinkovitost pretvorbe sunčeve u električnu energiju od 15 do 20 %.[2]

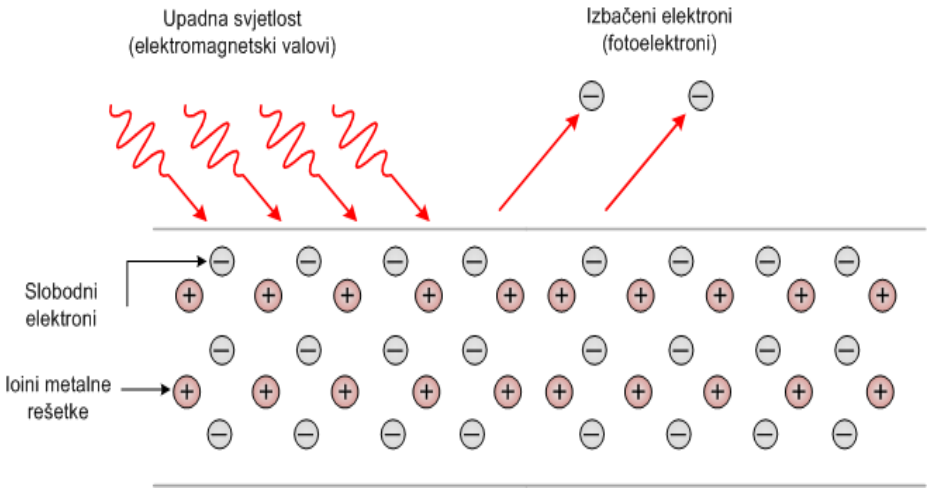


Slika 1. Solarni panel[3]

1.2. Fotonaponski efekt i princip rada solarnih ćelija

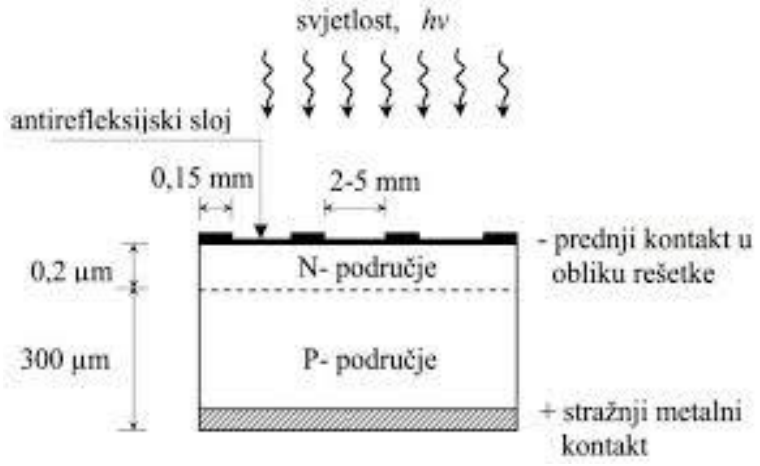
Fotonaponski efekt (slika 2), odnosno generiranje napona u poluvodičkom materijalu prilikom njegovog izlaganja svjetlosti, predstavlja osnovu proizvodnje električne energije iz energije sunčevog zračenja te osnovu rada fotonaponskih sustava. Otkrio ga je 1839. godine francuski fizičar Alexandre-Edmond Becquerel. To je fizikalna pojava kod koje djelovanjem elektromagnetskog zračenja, dovoljno kratke valne duljine, dolazi do izbijanja elektrona iz materijala izloženog svjetlosti. Da bi se elektron emitirao s površine materijala, frekvencija upadnog zračenja, odnosno frekvencija fotona, mora biti veća od granične frekvencije materijala. Fotoni padaju na površinu materijala, sudaraju se s elektronima i predaju im svoju cjelokupnu energiju. Ako elektron apsorbira energiju fotona čija je frekvencija veća od granične frekvencije materijala, te nakon toga njegova energija postane veća od izlaznog rada materijala, on će biti izbačen iz materijala. Izlazni rad materijala predstavlja energiju vezanja elektrona za atom ili molekulu. Prema tome ulazni foton svjetlosti mora imati dovoljno veliku energiju da bi elektron mogao biti izbačen iz materijala. Povećanjem jakosti energije ulaznog elektromagnetskog zračenja povećava se broj izbačenih elektrona, ali se ne

povećava energija pojedinog elektrona. Energija izbačenog elektrona ovisi samo o frekvenciji ulaznih fotona s kojom je proporcionalna. Prema tome fotonaponski efekt je interakcija dviju čestica, ulaznog fotona i izbačenog elektrona.[4]



Slika 2. Prikaz fotonaponskog efekta[5]

Rad solarnih ćelija zasnovan je na fotonaponskom efektu. Solarna ćelija je po strukturi PN-spoj poluvodiča. Sastoji se od 2 sloja s različitim električnim svojstvima. To su negativni sloj, odnosno N-područje u kojem prevladavaju slobodni elektroni te pozitivni sloj, odnosno P-područje u kojem prevladavaju šupljine. Građa silicijske solarne ćelije prikazana je na slici 3. Kada se solarna ćelija osvijetli, tj. kada apsorbira Sunčevo zračenje, fotoni predaju svoju energiju ćeliji i elektroni se počinju oslobađati od svojih jezgara u atomima. Na taj način stvaraju se parovi elektron-šupljina kao nosioci naboja. Unutrašnje električno polje koje postoji u osiromašenom području PN-spoja odvaja nastale elektrone i šupljine. Zatim se elektroni gibaju prema N-području, a šupljine prema P-području. Zbog skupljanja elektrona i šupljina na suprotnim stranama PN-spoja dolazi do pojave elektromotorne sile (napona) na krajevima ćelije te se generira električna struja.[4]



Slika 3. Građa silicijske solarne ćelije[4]

1.3. Podjela solarnih ćelija

S obzirom na materijal koji se koristi za njihovu izradu te tehnologije primijenjene u proizvodnji, solarne ćelije se dijele u tri generacije. Prva generacija solarnih ćelija temelji se na kristalnom siliciju. U drugu generaciju spadaju ćelije u obliku tankih filmova. Osnovni materijali za izradu ovih ćelija su: amorfni silicij (a-Si), kadmij telurid (CdTe) i bakar-indij-galij selenid (CIGS). Solarne ćelije treće generacije temelje se na nanokristalima i nanoporoznim materijalima. U treću generaciju svrstavaju se: solarne ćelije na bazi nanokristala (QD – prema engl. quantum dots), višeslojne ćelije od kojih su najznačajnije galij arsenidne ćelije (GaAs), polimerne solarne ćelije i solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima (DSSC, prema engl. dye – sensitized solar cell).[6]

1.3.1. Solarne ćelije prve generacije

Solarne ćelije prve generacije proizvode se od kristalnog silicija. Ova vrsta solarnih ćelija prevladava na tržištu. Kristalni silicij je osnovni materijal za izradu solarnih ćelija gdje apsolutno dominira s udjelom oko 98%. Prednosti ove vrste su dobra izvedba i stabilan rad, ali im je proizvodnja prilično skupa i zahtijeva puno energije uz učinkovitost pretvorbe (od 15 do 20%). Najveći tehnološki nedostatak kristalnog silicija je svojstvo da je poluvodič s tzv. neizravnim zabranjenim pojasom

zbog čega su potrebne prilično velike debljine aktivnog sloja kako bi se u najvećoj mjeri iskoristila energija Sunčevog zračenja.[7]

Prema vrsti i veličini kristala silicija solarne ćelije prve generacije dijele se u 2 kategorije:

1) Monokristalne silicijske solarne ćelije,

2) Polikristalne silicijske solarne ćelije.

1.3.1.1. Monokristalne silicijske solarne ćelije

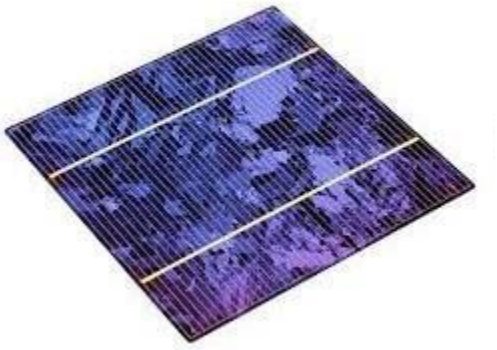
Monokristalne silicijske solarne ćelije (slika 4) proizvode se iz pojedinačnih kristala silicija najčešće procesom koji se zove Czochralski proces. Za proizvodnju ovih ćelija potreban je apsolutno čisti silicij. Proizvode se tako da se iz rastaljenog silicija vade monokristalni ingoti koji su u obliku cilindara. Ingoti se zatim režu na tanke ploče. Budući da se dobivaju iz ingota cilindričnog oblika ove ćelije imaju karakterističan izgled, odnosno ne pokrivaju potpuno solarni modul. Zato solarni paneli s ovim ćelijama imaju nepokrivene praznine u kutovima. Budući da se izrađuju od najkvalitetnijeg silicija, monokristalni solarni paneli imaju najveću učinkovitost koja iznosi od 15 do 20 %. Također to je najdugotrajnija vrsta solarnih panela, a obično imaju trajnost od 20 i više godina. Osnovni nedostatak im je složenost i visoka cijena proizvodnog postupka monokristalnog silicija.[8]



Slika 4. Monokristalna silicijska solarna ćelija[9]

1.3.1.2. Polikristalne silicijske solarne ćelije

Polikristalne silicijske solarne ćelije (slika 5) sastoje se od međusobno povezanih različitih kristala silicija. To su trenutno najpopularnije solarne ćelije u svijetu. Proizvode se tako da se rastaljeni silicij ulijeva u kalupe koji se nakon hlađenja i skrućivanja silicija režu u kvadratne pločice. Hlađenjem i skrućivanjem materijala stvaraju se kristalne strukture različitih veličina i oblika. Proizvodnja ovih ćelija je jeftinija od monokristalnih, ali im je učinkovitost manja, stupnja pretvorbe od 12 do 14 %. Naime, nastajanjem kristalnih struktura na njihovim granicama pojavljuju se greške, i zbog toga ove ćelije imaju manju učinkovitost. Također, polikristalne solarne ćelije imaju manju toleranciju na toplinu nego monokristalne solarne ćelije, što znači da pri visokim temperaturama slabije rade u odnosu na monokristalne ćelije. Poseban oblik polikristalnih ćelija su ćelije od trakastog silicija. Trakasti silicij se proizvodi izvlačenjem ravnih tankih filmova iz rastaljenog silicija. Posebnost ćelija od trakastog silicija je što je količina nastalog silicijskog otpada tijekom proizvodnje mnogo manja u odnosu na monokristalne ćelije jer njihova proizvodnja ne zahtijeva rezanje iz blokova.[10]



Slika 5. Polikristalna silicijska solarna ćelija[9]

1.3.2. Solarne ćelije druge generacije

Druga generacija solarnih ćelija obuhvaća solarne ćelije na bazi tankog filma. Osnova proizvodnje solarnih ćelija u obliku tankih filmova je slaganje iznimno tankih slojeva fotoosjetljivog materijala na jeftinu podlogu kao što je staklo, nehrđajući čelik ili plastika. U tehnologiji priprave ovih solarnih ćelija primjenjuju se poluvodiči s tzv.

izravnim zabranjenim pojasom tako da su njihove debljine znatno manje u odnosu na ćelije na osnovi kristalnog silicija i kreću se od 1 do 10 μm. Zbog toga se za proizvodnju ovih ćelija koristi mnogo manje materijala u odnosu na ćelije prve generacije. To omogućava nisku cijenu izrade uz učinkovitost od 10-15 % ovisno o vrsti ćelije te mogućnost proizvodnje velikih količina ćelija. Ograničavajući faktor u njihovoj proizvodnji je rijetkost elemenata na kojima se temelji njihova izrada. Osnovni tipovi ovih ćelija su: a-Si ćelije (na bazi amorfnog silicija), CdTe ćelije (na bazi kadmijevog telurida) i CIGS ćelije (na bazi bakar-indij-galij selenida).[11]

1.3.2.1. Solarne ćelije na bazi amorfnog silicija

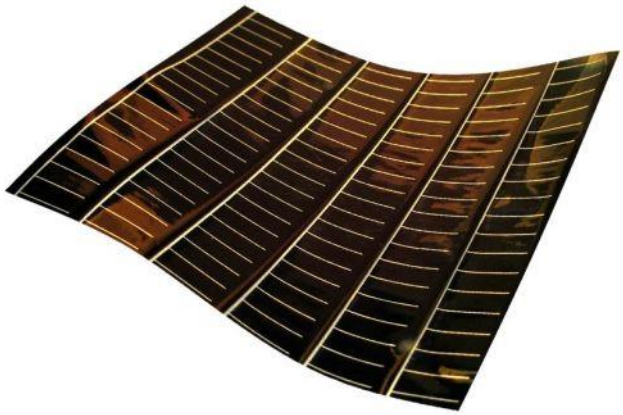
Solarne ćelije na bazi amorfnog silicija (a-Si) (slika 6) proizvode se nanošenjem tankog sloja silicija u amorfnom stanju na staklo ili neku drugu glatku podlogu. Amorfna struktura ima viši postotak apsorpcije svjetlosti od kristalne strukture pa se cjelokupni svjetlosni spektar može apsorbirati vrlo tankim slojem aktivnog materijala. Zbog toga debljina nanesenog sloja amorfnog silicija iznosi manje od 1 μm pa su troškovi proizvodnje ovih ćelija manji u skladu s niskom cijenom materijala. Međutim, učinkovitost amorfnih Si ćelija je od 6 do 8 % što je znatno manje od drugih vrsta solarnih ćelija. Prikladne su za promjenjive klimatske uvjete, a koriste se najčešće u opremi gdje je potrebna mala snaga kao što su satovi, džepna računala i sl. ili kao element fasade na zgradama. Sloj amorfnog silicija se može kombinirati s jednim ili više slojeva kristalnog silicija (tzv. tandem tehnologija) što omogućava veću učinkovitost i veću dugotrajnost solarnih ćelija.[12]



Slika 6. Solarna ćelija na bazi amorfnog silicija[13]

1.3.2.2. CdTe solarne ćelije

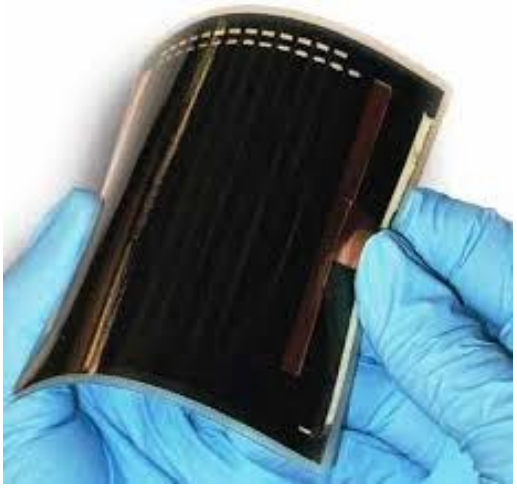
CdTe solarne ćelije (slika 7) su tankoslojne solarne ćelije na bazi kadmijevog telurida. Nakon ćelija na bazi kristalnog silicija ovo je druga najzastupljenija vrsta solarnih ćelija na svjetskom tržištu s trenutnim udjelom oko 5 %. Zbog jeftinih tehnologija izrade, CdTe solarne ćelije su vodeći kandidat za razvoj fotonaponskih uređaja konkurentnih tehnologijama na bazi kristalnog silicija. Učinkovitost pretvorbe ovih solarnih ćelija kreće se od 7 do 18 %. Ove ćelije primjenjuju tanki film kadmijevog telurida kao poluvodički sloj za apsorpciju i pretvorbu Sunčevog svjetla u elektricitet. CdTe kao poluvodič ima energijski procjep od ~ 1,5 eV, što skoro optimalno odgovara solarnom spektru za fotonaponsku pretvorbu energije, te visoki apsorpcijski koeficijent. Ova svojstva čine ga pogodnim materijalom za izradu tankoslojnih solarnih ćelija.[14] Unatoč navedenim prednostima, upotreba CdTe solarnih ćelija može izazvati ekološke probleme vezano uz kadmij kao jednu od komponenti tih solarnih ćelija. Kadmij je teški metal i toksično sredstvo koje se može akumulirati u živim organizmima i okolišu. Zbog toga zbrinjavanje i recikliranje otrovnih spojeva na bazi kadmija mogu izazvati štetne posljedice kako za zdravlje ljudi, tako i za čitav okoliš. Upravo to ograničava veću uporabu CdTe solarnih ćelija.



Slika 7. CdTe solarna ćelija[15]

1.3.2.3. CIGS solarne ćelije

CIGS je višeslojni poluvodič koji se sastoji od četiri elementa: bakra, indija, galija i selena. CIGS solarne ćelije (slika 8) imaju najveću učinkovitost među tankoslojnim solarnim ćelijama, a ona može dosegnuti do 20 %. Većina komercijalnih CIGS ćelija postiže učinkovitost oko 14 %. Metode za izradu ovih ćelija obuhvaćaju procese u vakuumu koji uključuju umjetno isparavanje i raspršivanje. Jedna od tehnika isparavanja je da se bakar, indij i galij redom nanose na metalnu podlogu, a zatim se u daljnjem postupku nanosi sloj selenove prašine što dovodi do konačne CIGS strukture. Drugi proizvodni postupak obuhvaća zajedničko isparavanje bakra, indija, galija i selena na vrućoj podlozi. CIGS solarne ćelije mogu se izrađivati na raznim podlogama kao što su: staklo, čelik, aluminij, različite polimerne podloge itd.[16] U usporedbi s drugim tehnologijama tankog filma CIGS solarne ćelije pokazuju najveću učinkovitost, duži vijek trajanja bez značajne degradacije, a također sadrže manje toksičnih tvari u odnosu na CdTe solarne ćelije. Sa CIGS tehnologijom došlo je do razvoja hibridnog modela solarnih ćelija koji imaju veću razinu učinkovitosti od tankoslojnih ćelija, ali se loše ponašaju u visokotemperaturnim uvjetima kao kristalne ćelije.



Slika 8. CIGS solarna ćelija[17]

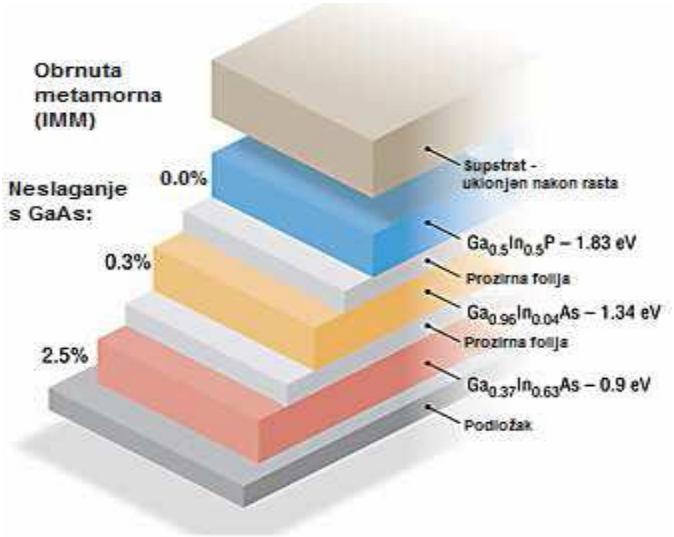
1.3.3. Solarne ćelije treće generacije

Solarne ćelije treće generacije temelje se na novim tehnologijama koje nemaju značajnu komercijalnu primjenu, ali su obećavajuće za veću primjenu u budućnosti te su zbog toga predmet mnogih istraživanja. Uglavnom se temelje na nanokristalima i nanoporoznim materijalima, a mogu se podijeliti na:

- višeslojne solarne ćelije,
- solarne ćelije na bazi nanokristala (QD),
- polimerne solarne ćelije,
- solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima (DSSC).

1.3.3.1. Višeslojne solarne ćelije

Višeslojne solarne ćelije sastavljene su od više slojeva različitih vrsta poluvodiča. Ove ćelije imaju učinkovitost pretvorbe veću od 40 %, a tako visoka učinkovitost temelji se na obuhvaćanju većeg dijela sunčeva spektra. U tipičnoj višeslojnoj strukturi, ćelije s različitim energijskim procjepima poslagane su jedna iznad druge tako da sunčeva svjetlost prvo pada na materijal s najvećim energijskim procjepom. Fotoni, koji nisu apsorbirani u prvoj ćeliji, prenose se na drugu ćeliju koja upija visoko-energetski dio preostalog sunčevog zračenja i propušta nisko-energetske fotone koji idu na sljedeću ćeliju. Ovakav selektivni proces apsorbiranja se nastavlja do zadnje ćelije koja ima najmanji energijski procjep. Prilikom projektiranja višeslojne strukture, ćelije se mogu spajati mehaničkim putem ili se polažu u slojevima te zatim spajaju u kaskadnu strukturu. Primjer ovakve vrste ćelija je tip InGaP/GaAs/InGaAs s učinkovitošću od 42,3 % čija je struktura shematski prikazana na slici 9. Solarne ćelije temeljene na galijevom arsenidu (GaAs) su do sad najučinkovitije višeslojne solarne ćelije. Cijene takvih ćelija su vrlo visoke zbog čega se koriste samo u svemirskim programima i u sustavima s koncentriranim zračenjem gdje se štedi na ćelijama.[18]

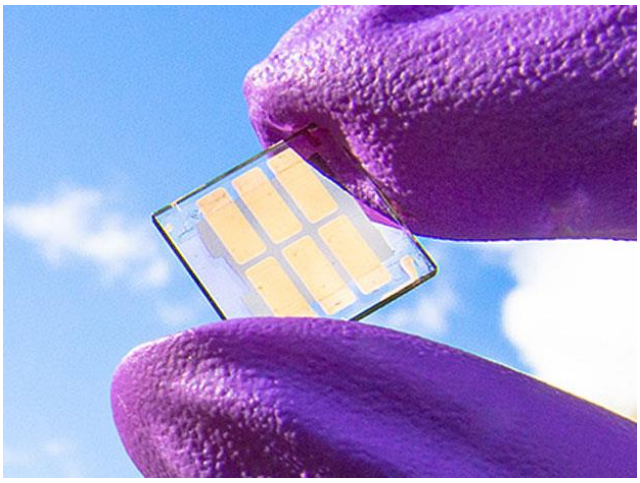


Slika 9. Shematski prikaz InGaP/GaAs/InGaAs solarne ćelije[18]

1.3.3.2. Solarne ćelije na bazi nanokristala (QDSC)

Solarne ćelije na bazi nanokristala poznate su pod kraticom QDSC (prema engl. quantum dots solar cells). Kvantne točke (QD) su nanokristali izrađeni od poluvodičkih materijala reda veličine 2-10 nm. Najčešće se sastoje od kombinacija kemijskih elemenata sljedećih perioda: II-VI, III-V i IV-VI. Dakle, QDSC se sastoje od kvantnih točaka koje uglavnom čine poluvodiči prijelaznih metala nanometarskih veličina čestica. QD solarna ćelija prikazana je na slici 10. Posljednjih godina QDSC su predmet brojnih istraživanja jer se smatra da imaju velike izglede za povećanje učinkovitosti (~ 42 %) u usporedbi s tradicionalnim silicijskim solarnim ćelijama. Energetske razine elektrona u kvantnom poluvodiču ovise o veličini kvantne točke. Što je manja kvantna točka, to je više energije potrebno za prijenos elektrona. Kvantne točke mogu se, mijenjanjem veličine, podesiti da apsorbiraju različite valne duljine svjetlosti i zbog toga se u ovim solarnim ćelijama koriste kvantne točke različitih veličina.[19] QD-ovi se u solarne ćelije mogu integrirati na više načina, a tri najčešće konfiguracije su:

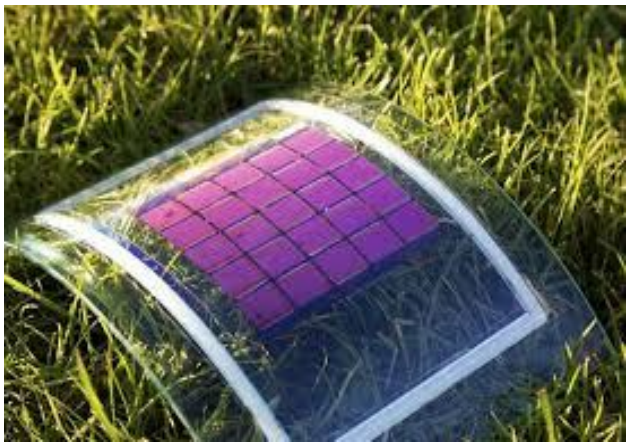
- metal - poluvodički spoj (schottky solarne ćelije),
- poluvodičke nanostrukturirane polimerne solarne ćelije,
- senzibilirajuće solarne ćelije.



Slika 10. QD solarna ćelija[20]

1.3.3.3. Polimerne solarne ćelije

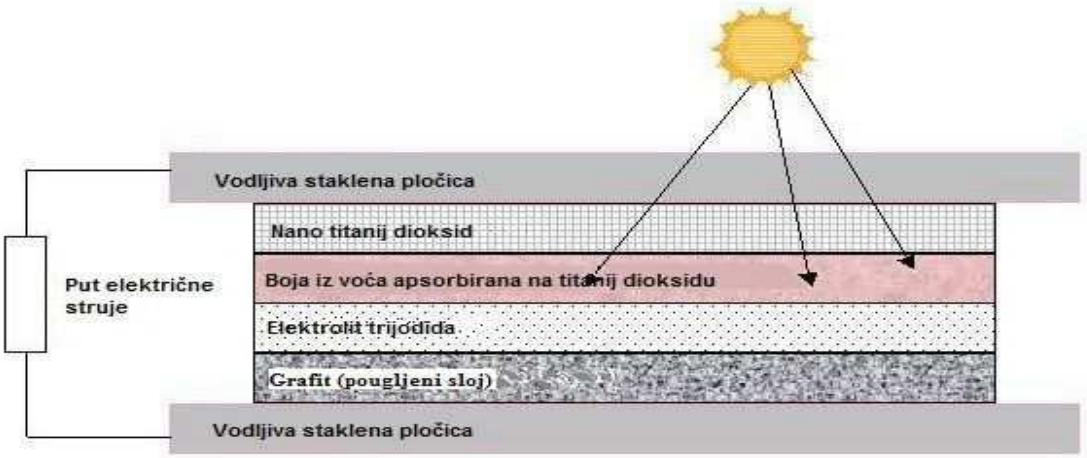
Polimerne solarne ćelije (PSC, prema engl. polimer solar cell) su općenito fleksibilne solarne ćelije s polimernom podlogom. U tu skupinu spadaju i organske solarne ćelije. Ove solarne ćelije primjenjuju različite vrste polimera za apsorpciju sunčeve svjetlosti, a to su najčešće provodni polimeri (konjugirani polimeri). Sastoje se od serijskih povezanih tankih filmova aktivnog polimera koji djeluje kao elektron donor i fulerena ili derivata fulerena koji djeluju kao elektron akceptori. Filmovi elektron donora i akceptora su smješteni između električnih kontakata i obloženi polimernom folijom ili vrpcom. Kontinuiranim istraživanjima polimernih solarnih ćelija te uvođenjem novih materijala, poput polimera niskih energijskih razina, novih derivata fulerena i drugih akceptorskih spojeva, došlo je do velikog porasta učinkovitosti ovih solarnih ćelija sa 6 na 17 %. Polimerne solarne ćelije (slika 11) su danas dobra alternativa silicijskim solarnim ćelijama zbog brojnih prednosti kao što su: manja težina, fleksibilnost, niži troškovi proizvodnje, mogućnost jednokratne uporabe, lakša integracija s drugim proizvodima, manje su štetne za okoliš itd. Osnovni nedostatak im je relativna nestabilnost prilikom fotokemijske razgradnje.[21]



Slika 11. Polimerna solarna ćelija[22]

1.3.3.4. Solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima (DSSC)

Solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima, DSSC (eng. dye sensitized solar cell) su posebna vrsta tankoslojnih solarnih ćelija gdje se pored nanokristaličnog titanovog (IV) oksida ili nekog drugog nanokristaličnog poluvodičkog materijala primjenjuje i fotoosjetljivo organsko bojilo. Polazni materijali za pripravu ovih ćelija su relativno jeftini, postupak priprave je jednostavan, ne zahtijeva skupu i složenu opremu te posebne uvjete. Zbog toga se DSSC solarne ćelije mogu vrlo lako napraviti u laboratorijskim uvjetima. Imaju manju učinkovitost od tradicionalnih Si solarnih ćelija, ali su konkurentna zamjena za proizvodnju električne energije iz fosilnih goriva. Učinkovitost pretvorbe sunčeve u električnu energiju kod ovih ćelija iznosi oko 12 %. Također efikasnije rade od Si solarnih ćelija pod umjetnim osvjetljenjem jer bojilo jednako dobro apsorbira fluorescentno umjetno osvjetljenje kao i difuznu sunčevu svjetlost. DSSC solarne ćelije razvili su 1991. godine prof. Michael Grätzel i suradnici pa je razvijen poseban oblik ovih ćelija nazvan Grätzelove solarne ćelije koje uz nanokristalični TiO_2 sadrže i fotoosjetljivo organsko bojilo iz bobičastog voća. Grätzelova solarna ćelija shematski je prikazana na slici 12.



Slika 12. Shematski prikaz Grätzelove solarne ćelije[18]

Solarna ćelija s fotoosjetljivim bojilima sastoji se od dvije staklene ploče prekrivene slojem prozirnog vodljivog oksida, najčešće SnO_2. Jedna staklena ploča prekrivena je tankim slojem poluvodičkog materijala, a to je najčešće porozni nanokristalični TiO_2 ili ZnO. Na poluvodičkom materijalu apsorbirano je organsko bojilo koje može biti sintetsko, dobiveno u laboratoriju ili prirodno, dobiveno najčešće iz nekog voća. Poluvodički materijal s apsorbiranim bojilom djeluje kao fotoanoda, tj. radna elektroda. Ima važnu ulogu u pretvaranju fotona u električnu energiju. Druga staklena ploča prekrivena je grafitnim slojem i ona djeluje kao katoda, tj. protuelektroda. Prostor između elektroda ispunjen je elektrolitom, obično redoks par jodid/trijodid, koji služi kao vodič koji električki spaja dvije elektrode.[23]

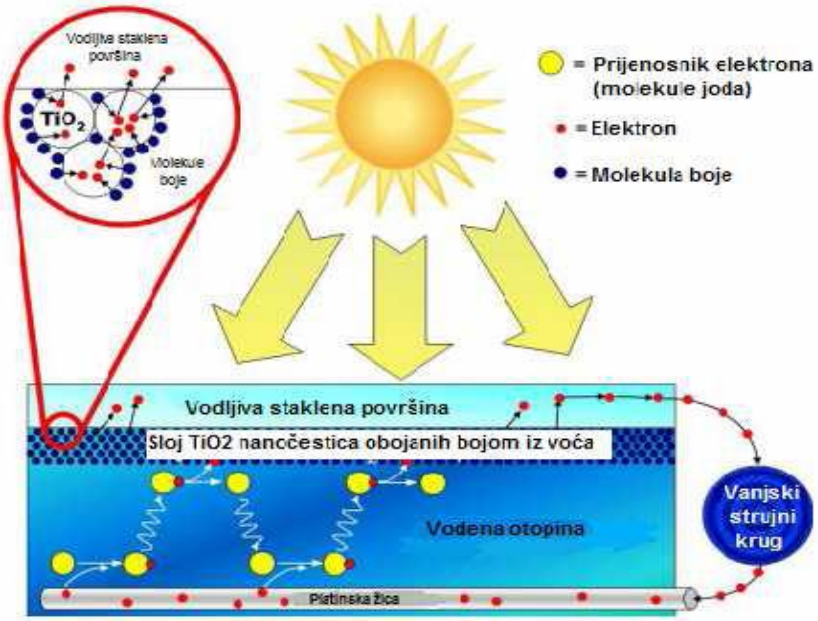
Molekule bojila imaju sposobnost apsorpcije određenih valnih duljina vidljivog dijela spektra elektromagnetskog zračenja. Prilikom upada vidljive svjetlosti na DSSC dolazi do apsorpcije fotona i prijelaza boje iz osnovnog u pobuđeno stanje. Javlja se fotonaponski efekt te dolazi do oslobađanja pobuđenih elektrona iz bojila. Oslobođeni elektroni difundiraju kroz TiO_2 nanozrna i preko njih dolaze do vodljivog stakla, odnosno do elektrode. Javlja se tok struje te elektroni putuju kroz vanjski krug do protuelektrode. Regeneracija izgubljenog elektrona iz fotoosjetljivog organskog bojila vrši se redoks procesom u otopini elektrolita. Elektrolit je najčešće smjesa jodid/trijodid

i u kontaktu je s bojilom. Mehanizam pretvorbe sunčeve svjetlosti u elektricitet prikazan je na slici 13, a može se objasniti preko pet osnovnih stupnjeva procesa:

1) $D + h\nu \rightarrow D^*$;
2) $D^* \rightarrow D^+ + e^-$;
3) $D^+ + I^- \rightarrow I_3^- + D$;
4) I_3^- difundira do suprotne elektrode;
5) $I_3^- \rightarrow I^-$, difundira do molekule organskog bojila,

gdje je:

- D - organsko bojilo (antocijanini ili slični spojevi)
- D* - pobuđeno bojilo
- D^+ - oksidirano bojilo
- hν - energija fotona (h - Planckova konstanta i ν - valna duljina fotona).[18]



Slika 13. Mehanizam djelovanja DSSC solarne ćelije[18]

Sunčeva svjetlost, odnosno fotoni pobuđuju elektrone iz organskog bojila na površini TiO_2 nanozrna (1), a zatim se elektroni oslobađaju i kroz radnu elektrodu

(poluvodič od TiO_2 nanozrna) dolaze do vodljivog stakla (2). Organsko bojilo nadoknađuje elektron preko jodidnog iona prisutnog u elektrolitu (3), a nastali trijodid difundira do suprotne elektrode (4), gdje se reducira, odnosno prelazi u jodidni ion (5).[18]

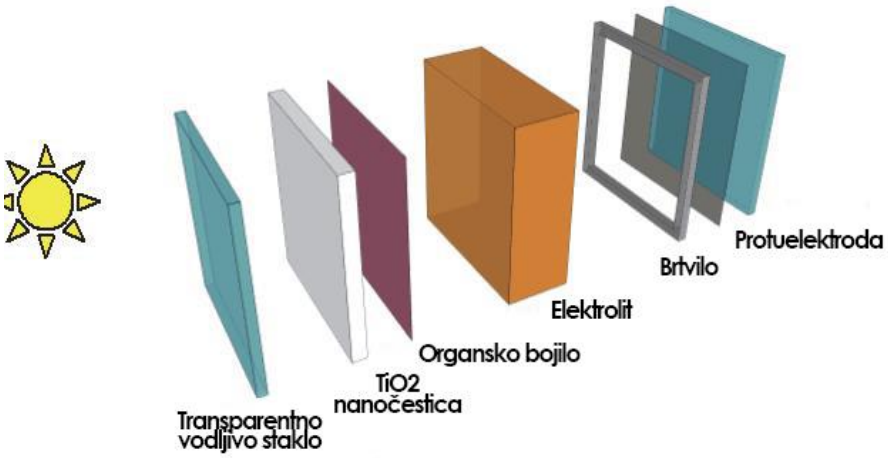
Također u mehanizmu rada DSSC-a mogući su i neželjeni procesi koji štetno utječu na rad solarnih ćelija. To su sljedeći procesi:

a) pobuđena molekula boje može se raspasti prije nego što preda elektrone,

b) elektroni unutar fotoanode mogu se rekombinirati s oksidiranom molekulom boje prije nego što se boja regenerira,

c) redoks par elektrolita može reagirati s elektronima s fotoanode prije nego što su elektroni sakupljeni na radnoj elektrodi.

Učinkovitost pretvorbe sunčeve u električnu energiju kod ovih ćelija ovisi o samom načinu priprave ćelija. Važni parametri koji određuju učinkovitost DSSC solarnih ćelija su kvaliteta i debljina sloja TiO_2 nanesenog na površinu vodljivog stakla, viskoznost pripravljene paste TiO_2, kao i vezanje fotoosjetljivog bojila na porozni sloj TiO_2 nanočestica. Mnogi neželjeni procesi mogu dovesti do narušavanja kvalitete površine filma TiO_2 kao što su formiranje mikropukotina na površini filma, stvaranje aglomerata nanočestica TiO_2 prilikom priprave paste, te slabo međudjelovanje između čestica TiO_2 i površine vodljivog stakla. Mikropukotine na površini filma nastaju uslijed smanjenja čvrstoće vezanja nanočestica TiO_2, a njihovo nastajanje može se spriječiti dodatkom određenih tvari koje imaju sposobnost povezivanja tih nanočestica. Do aglomeracije nanočestica može doći prilikom priprave paste TiO_2 uslijed nedovoljnog miješanja. Aglomeracija nanočestica sprječava se dodatkom različitih neionskih disperganata.[24] Tipična konfiguracija DSSC solarnih ćelija uključuje niz različitih komponenata, a prikazana je na slici 14.



Slika 14. Tipična konfiguracija DSSC-a[25]

1.4. Poluvodiči u DSSC-u

Kod DSSC-a poluvodiči imaju ulogu sakupljanja elektrona oslobođenih iz fotoosjetljivog bojila te prijenosa elektrona na vodljivi oksid. Poluvodički slojevi moraju imati dovoljno veliku unutarnju površinu da se u nju smjesti dovoljno bojila te veliku brzinu prijenosa naboja kako bi se osigurala visoka učinkovitost pretvorbe solarne energije u električnu. Zbog toga se upotrebljavaju u obliku mezoporoznih nanokristaličnih slojeva koji imaju veliku unutarnju površinu (1000 – 2000 puta veću od površine glatke elektrode).[26] U konstrukciji solarnih ćelija koriste se poluvodiči koji imaju široko zabranjeno područje između valentnog i vodljivog pojasa: titanov (IV) oksid (TiO_2) i cinkov oksid (ZnO).

1.4.1. TiO_2 nanočestice

Nanokristalični titanov (IV) oksid, TiO_2 najčešće se upotrebljava kao poluvodički materijal DSSC solarnih ćelija. Budući da ove solarne ćelije imaju relativno nisku učinkovitost, kao anodni materijal (fotoanoda) koristi se porozni sustav povezanih nanočestica TiO_2, koji ima veliku unutarnju površinu. Učinkovitost DSSC solarne ćelije ovisi o svojstvima TiO_2 sloja, posebice o njegovoj morfologiji, veličini i povezanosti čestica, sastavu faza te drugim svojstvima. Prednosti TiO_2 su: visoka osjetljivost, sposobnost apsorpcije velike količine bojila, izuzetna otpornost na fotokoroziju, niska

cijena, inertan je i bezopasan. Također ima široko područje prijelaza elektrona te samim time dobru sposobnost prijenosa elektrona oslobođenih iz bojila prilikom apsorpcije svjetlosti. Tipična veličina čestica je 8-10 nm, a debljina TiO_2 filmova je 2-20 μm. Istraživanja su pokazala da se maksimalna učinkovitost pretvorbe dobije uz debljinu sloja TiO_2 od 12-24 μm, a to također ovisi o korištenom fotoosjetljivom bojilu i vrsti elektrolita. Novija istraživanja bave se korištenjem TiO_2 nanočestica u obliku nanocjevčica te modifikacijom TiO_2 dopiranjem. Time se doprinosi povećanju učinkovitosti DSSC solarnih ćelija.[27]

1.4.2. ZnO nanočestice

Cinkov (II) oksid (ZnO) je drugi poluvodički materijal koji se upotrebljava u DSSC solarnim ćelijama. Nanočestice ZnO su dobra alternativa za TiO_2 nanočestice, zbog dobrih optičkih, električnih i drugih svojstava, ali i niže cijene. ZnO ima sličnu vrijednost širine vodljivog pojasa kao TiO_2, ali pokazuje veću pokretljivost elektrona što je pogodno za brži prijenos naboja. Zbog bržeg prijenosa i sakupljanja naboja korištenjem ZnO nanočestica kao materijala fotoanode smanjuje se mogućnost rekombinacije elektrona. Osnovni nedostatak ZnO je taj što nije kemijski stabilan poput TiO_2 te se lako otapa u kiselinama i lužinama. Naime, prilikom priprave njegove paste za solarnu ćeliju može doći do otapanja ZnO u kiselini. Nastali ioni Zn^+ lako tvore komplekse s bojilima što za posljedicu ima smanjenje učinkovitosti solarne ćelije. Zbog toga je potrebno nanošenje bojila provesti u što kraćem vremenu kako bi se spriječilo nastajanje tih kompleksa.[27]

1.5. Bojila

Bojila u DSSC solarnim ćelijama imaju ulogu apsorpcije fotona vidljivog elektromagnetskog zračenja i njihove pretvorbe u električnu energiju. Učinkovitost DSSC solarnih ćelija ponajprije ovisi o molekulskoj strukturi boje i svojstvima boje u čvrstom stanju, a zatim i o vrsti elektrode, veznoj skupini boje i elektrolitu. Bojila moraju zadovoljiti nekoliko parametara kako bi se mogla koristiti u DSSC solarnim ćelijama, a to su:

1) jaka apsorpcija u vidljivom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja,

2) dovoljno visoka razina energije u osnovnom/pobuđenom stanju,

3) konstantna brzina predavanja elektrona,

4) stabilan rad.

Koncentracija bojila na površini poluvodičke elektrode i apsorpcijski koeficijent bojila određuju udio svjetlosti koji će biti apsorbiran. Bojilo treba imati visoki apsorpcijski koeficijent u vidljivom dijelu spektra i visoki afinitet prema poluvodiču kako bi se apsorbiralo što više svjetlosti te kako bi se osigurala dobra pokrivenost površine poluvodiča.[28]

Razina energije pobuđene molekule bojila mora biti oko 0,2 – 0,3 eV iznad razine energije vodljivog pojasa poluvodiča kako bi se osigurao učinkovit prelazak elektrona. Za učinkovit prelazak elektrona potrebno je dobro preklapanje π^*- orbitala vezne skupine bojila i 3d orbitale poluvodiča. Također brzina reakcije rekombinacije pobuđene boje s elektronima unutar fotoanode mora biti puno sporija od brzine reakcije regeneracije molekule boje od strane elektrolita.

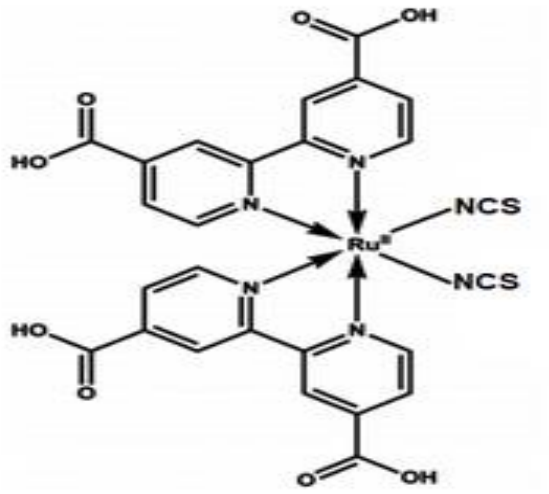
Najčešće korištena te najučinkovitija bojila su sintetska bojila temeljena na rutenijevim (Ru) kompleksima. Ru kompleksi pokazuju izvrsnu stabilnost te intenzivan prijenos naboja metal-ligand u vidljivom području, što je preduvjet za učinkovit prelazak elektrona u poluvodičke slojeve. Nedostatak bojila na bazi Ru je visoka cijena s obzirom da je rutenij rijedak metal te njegova toksičnost. Najčešće korišteni Ru kompleksi su spojevi komercijalnih naziva N3 i N719.

Kao alternativa Ru kompleksima upotrebljavaju se sintetska organska bojila kao npr.: rhodamin B, metil plavo, eosin itd. Ova bojila su jeftina, mogu se lako zbrinuti i ne zahtijevaju dostupnost rijetkog metala rutenija. Imaju visoke koeficijente apsorpcije, ali su solarne ćelije s ovakvim bojilima manje stabilne i manje učinkovite od onih s Ru kompleksima.

Sve se više upotrebljavaju i prirodna organska bojila poput antocijanina, klorofila, flavonoida itd. Ova bojila dobivaju se kao ekstrakti različitih dijelova biljki, npr. lišća, latica, cvjetova itd. Primamljiva su zbog lake dostupnosti sirovina, niske cijene, velikog izbora i manje štetnosti za okoliš, ali se učinkovitošću ne mogu mjeriti sa sintetskim bojilima.[29]

1.5.1. N3 (rutenijev (II) cis-bis(izotiocijanat)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilna kiselina))

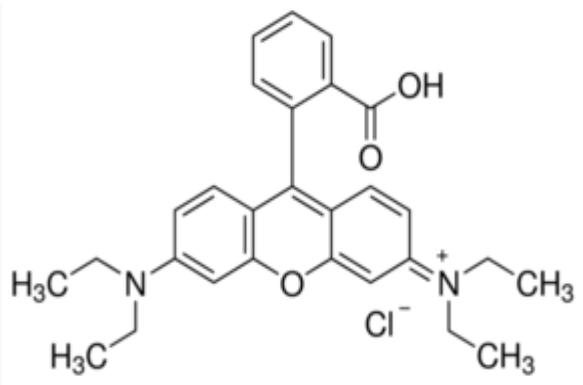
N3 je komercijalni naziv za složeni organometalni spoj s centralnim ionom rutenija kemijske formule $C_{26}H_{16}N_6O_8RuS_2$ čija je struktura prikazana na slici 15. Jedan je od prvih i najčešćih rutenijevih kompleksa koji se upotrebljavaju kao bojila u DSSC solarnim ćelijama. Prvi put je u solarnim ćelijama upotrijebljen 1993. godine i te solarne ćelije su imale učinkovitost 10,3 %. Upotrebljava se u obliku praha, topljiv je u etanolu i daje crveno obojenje. Obojenost ovog spoja uzrokovana je dvjema izotiocijanatnim (NCS) skupinama koje se nalaze u njegovoj strukturi, a karboksilnim skupinama (COOH) se apsorbira na površinu poluvodiča. Analiza UV/VIS spektra pokazala je da N3 apsorbira sunčevo zračenje pri maksimalnoj vrijednosti valne duljine od 536 nm.[29]



Slika 15. Kemijska struktura komercijalnog organskog bojila N3[30]

1.5.2. Rhodamin B

Rhodamin B je organski spoj kemijske formule $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ čija je struktura prikazana na slici 16.

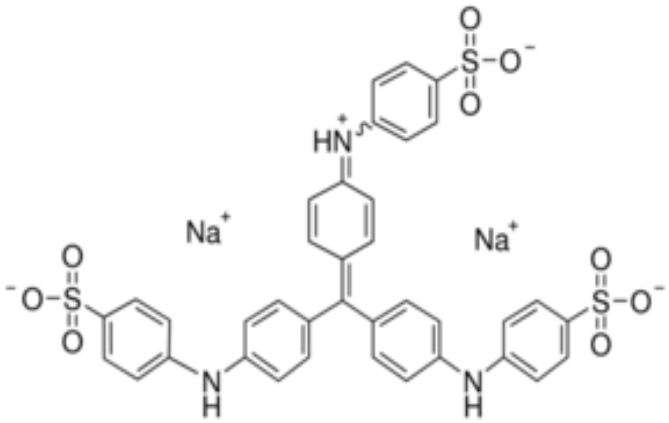


Slika 16. Kemijska struktura rhodamina B[31]

Upotrebljava se u obliku praha, topljiv je u vodi i etanolu te daje ružičasto obojenje. Najčešće se koristi kao uobičajeni indikator u analitičkoj kemiji, u kromatografiji (HPLC), u fluorescencijskoj mikroskopiji i spektroskopiji. Zbog intenzivne ružičaste boje uvelike se koristi kao bojilo u industrijskim svrhama, npr. u tekstilnim proizvodima, kozmetici, lijekovima. Također često se koristi kao sredstvo za praćenje zagađenja voda. Pogodan je za uporabu u u DSSC solarnim ćelijama jer su maksimalne valne duljine zračenja koje može apsorbirati oko 560 nm. Međutim, nakupljanje rhodamina B može uzrokovati dugotrajne štetne posljedice u vodenom okruženju, a također štetno djeluje na kožu ako dođe s njom u kontakt. Zbog toga su razvijene brojne analitičke metode za njegovo uklanjanje i smanjenje štetnih učinaka.[29]

1.5.3. Metil plavo

Metil plavo je triamino-trifenilmetansko bojilo molekulske formule $C_{37}H_{27}N_3Na_2O_9S_3$. Struktura navedenog spoja prikazana je na slici 17.



Slika 17. Struktura metil plavog[32]

Metil plavo se kao bojilo široko koristi u proizvodnji papira, tekstila i kože, a također se koristi i kao marker za β-(1-3)-d-glukane ili kiseli floroglucinol za detekciju kaloze i lignina. U kemiji se upotrebljava kao uobičajeni oksidacijsko/redukcijski indikator te u medicini kao kontrastno sredstvo prilikom operacija i kao antiseptik. Analiza UV/VIS spektra pokazala je da metil plavo apsorbira sunčevo zračenje pri maksimalnoj vrijednosti valne duljine od 650 nm.[29]

1.6. Učinkovitost pretvorbe solarnih ćelija

Učinkovitost pretvorbe solarne energije u električnu energiju je osnovni parametar koji služi za usporedbu jedne solarne ćelije s drugom. Ovisi o spektru i intenzitetu upadne sunčeve svjetlosti te o temperaturi solarne ćelije. Stoga se uvjeti pri kojima se mjeri učinkovitost moraju pažljivo kontrolirati kako bi bilo moguće usporediti performanse jedne solarne ćelije s drugom.[33]

Učinkovitost se definira kao omjer između maksimalne snage koju ćelija može dati P_{max} i snage sunčeva zračenja koje upada na ćeliju P_{in}:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (1)$$

$$P_{max} = V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF \quad (2)$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (3)$$

gdje je:

- P_{max} – maksimalna snaga,
- P_{in} – ulazna snaga,
- V_{OC} – napon otvorenog strujnog kruga,
- I_{SC} – struja kratkog spoja,
- FF – faktor punjenja,
- η – učinkovitost.

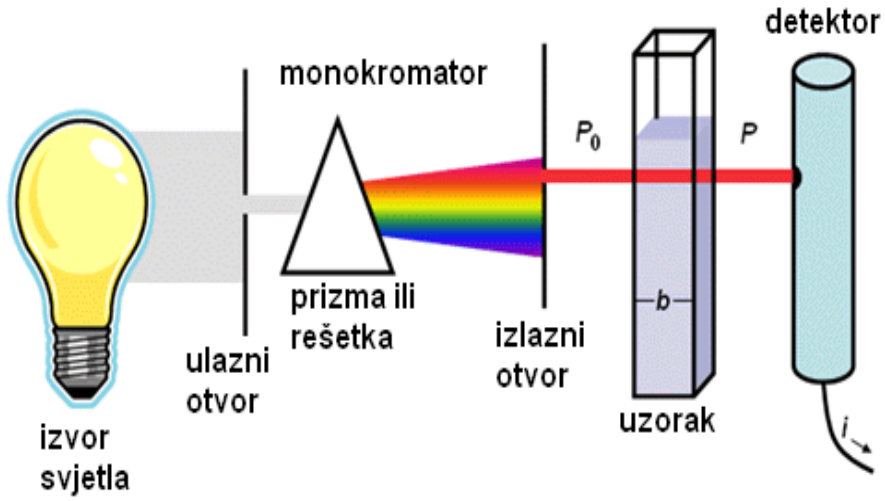
Faktor punjenja, *FF* (prema eng. fill factor) govori o tome koliko se stvarna ćelija približava idealnoj, tj. koliki je utjecaj serijskog i paralelnog otpora same ćelije. Njegova vrijednost obično iznosi oko 0,7 – 0,9. Učinkovitost solarne ćelije je veća što je faktor punjenja bliži jedinici i što je veći iznos struje kratkog spoja. Najveća učinkovitost solarne ćelije je kada ćelija radi u točki maksimalne snage odnosno ako se pri određenom ozračenju i temperaturi na ćeliju spoji optimalni iznos trošila. Korisnost se kreće od nekoliko postotaka do svega 40 %, a ostala energija pretvara se u toplinsku i na taj način grije ćeliju. Porast temperature solarne ćelije utječe na smanjenje učinkovitosti.[33]

1.7. UV/Vis spektroskopija

Spektroskopija je znanost koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i tvari, odnosno proučava efekte vezane za emisiju i apsorpciju elektromagnetskog zračenja. Kao rezultat spektroskopskog istraživanja dobivaju se spektri koji su karakteristični za određenu tvar. UV/Vis spektroskopija proučava efekte vezane za apsorpciju elektromagnetskog zračenja u vidljivom (400-750 nm) ili ultraljubičastom (UV) dijelu spektra (200-400 nm). Spektroskopija se temelji na prijelazu elektrona iz nižeg u više energetsko stanje. Kad se zrake svjetlosti usmjere prema uzorku dolazi do promjene elektronske energije molekule, odnosno dolazi do prijelaza molekule iz osnovnog u pobuđeno stanje na način da elektroni molekule prelaze iz nižeg energetskog stanja u više. Bilježenjem intenziteta zračenja koje je uzorak apsorbirao,

propustio ili reflektirao ovisno o valnoj duljini nastaje spektar. Karakteristične vrpce spektra odgovaraju elektronskim prijelazima u molekuli, odnosno njezinim pobuđenim stanjima. Najintenzivnija apsorpcijska vrpca u UV/Vis spektru predstavlja elektronski prijelaz između najviše popunjene molekulske orbitale i najniže nepopunjene molekulske orbitale, a valna duljina takvog prijelaza označava se s $\lambda_{maks.}$ Ovi elektronski prijelazi su od velike važnosti u identifikaciji organskih molekula.[34]

Analiza spektra elektromagnetskog zračenja provodi se spektrofotometrom koji se sastoji od izvora zračenja, monokromatora i detektora (slika 18).



Slika 18. Shematski prikaz spektrofotometra[3]

Koncentracija analizirane vrste određuje se preko Beer-Lambertovog zakona koji prikazuje ovisnost intenziteta apsorpcije o koncentraciji analita i govori da je intenzitet apsorpcije direktno proporcionalan koncentraciji analita i širini kivete. Beer-Lambertov zakon prikazuje se jednadžbom:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon c L \qquad (4)$$

gdje je: A – apsorbancija,

I_0 – intenzitet upadnog zračenja,

I – intenzitet propuštenog zračenja,

ε – molarni apsorpcijski koeficijent,

c – množinska koncentracija uzorka,

L – debljina kivete (duljina puta zračenja), cm.[34]

UV/Vis spektroskopija se koristi za kvantitativno određivanje prijelaznih metala i nezasićenih konjugiranih organskih spojeva u otopini. Zbog toga je ova tehnika pogodna za određivanje apsorpcijskih spektara fotoosjetljivih bojila u solarnim ćelijama.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Korištene kemikalije i pribor

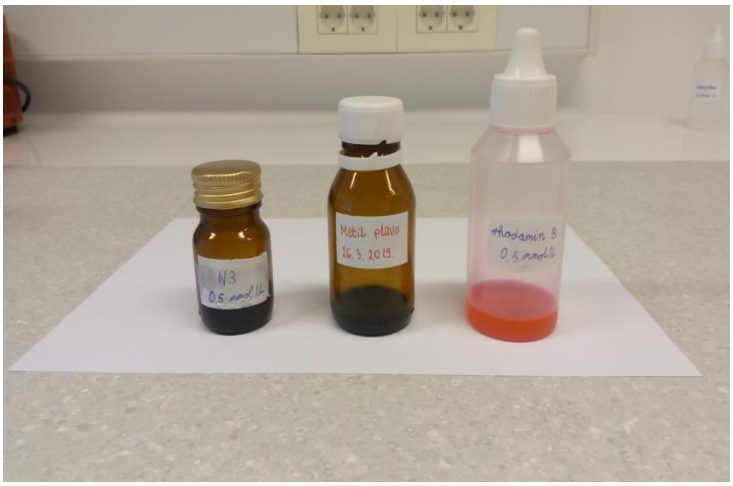
U eksperimentalnom radu su korištene sljedeće kemikalije i pribor:

- N-3, 95 %, proizvođač Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Njemačka
- rhodamin B, proizvođač Alfa Aesar, Kandel, Njemačka
- metil plavo, proizvođač Alfa Aesar, Kandel, Njemačka
- etanol, 96 %-tni, denaturirani, proizvođač GRAM-MOL d.o.o., Zagreb, Hrvatska
- nanokristalični TiO_2 – oznake P25, proizvođač Degussa, Njemačka
- nanokristalični ZnO, promjera čestica <50 nm, proizvođač Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Njemačka
- octena kiselina, 0,1M, proizvođač GRAM-MOL d.o.o., Zagreb, Hrvatska
- polietilen glikol, PEG, proizvođač Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Njemačka
- neionski dispergant Triton X-100, proizvođač Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Njemačka
- KI_3 ($KI + I_2$) u etilen glikolu, Institute for Chemical Education, Madison, SAD
- destilirana voda provodnosti 2,45 $\mu S\ cm^{-1}$
- grafit u spreju, Graphit 33, proizvođač Kontakt Chemie, Njemačka
- ultrazvučna kupelj, Digital Ultrasonic Cleaner, proizvođač Venneman.eu, Nizozemska
- UV-VIS spektrofotometar, Specord 200 Plus, proizvođač Analityk Jena AG, Njemačka
- sušionik
- laboratorijska peć za žarenje
- multimetar
- vodljiva stakalca (25 x 25 mm)

Pomoćni pribor: ahatni tarionik i tučak, eksikator, ljepljiva traka, stezaljke za spajanje stakalaca, satno staklo, boca ispiralica s vodom, vateni štapić, izvor svjetlosti (električna žarulja ili sunčeva svjetlost).

2.2. Priprava otopina fotoosjetljivih organskih bojila

U ovom radu pripravljene su tri otopine fotoosjetljivih organskih bojila: N3, rhodamina B i metil plavog (slika 19) te dvije smjese bojila: N3 + rhodamin B u omjeru 1:1 i N3 + rhodamin B + metil plavo u omjeru 1:1:1 (slika 20).



Slika 19. Pripravljene otopine bojila N3, rhodamina B i metil plavog



Slika 20. Pripravljene smjese bojila: N3 + rhodamin B i N3 + rhodamin B + metil plavo

2.2.1. Priprava otopine sintetskog bojila N3

Pripravljeno je 20 mL 0,5 mM alkoholne otopine N3 otapanjem 7,05 mg uzorka N3 u 20 mL otopine 96 % - tnog etanola. Izvagana količina uzorka dodana je u laboratorijsku čašu s 20 mL otopine etanola te miješana staklenim štapićem dok se sav uzorak nije otopio. Dobivena otopina, crvene boje, prenesena je u odgovarajuću staklenu ambalažu te stavljena na hladno i mračno mjesto do korištenja.

2.2.2. Priprava otopine sintetskog bojila rhodamina B

Pripravljeno je 20 mL 0,5 mM alkoholne otopine rhodamina B otapanjem 4,79 mg uzorka rhodamina B u 20 mL otopine 96 % - tnog etanola. Izvagana količina uzorka dodana je u laboratorijsku čašu s 20 mL otopine etanola te miješana staklenim štapićem dok se sav uzorak nije otopio. Dobivena otopina, ružičaste boje, prenesena je u odgovarajuću plastičnu ambalažu te stavljena na hladno i mračno mjesto do korištenja.

2.2.3. Priprava otopine sintetskog bojila metil plavo

Pripravljeno je 50 mL 0,5 mM otopine metil plavog na način da je 3,32 mg uzorka metil plavog dodano u laboratorijsku čašu s 50 mL 96 % - tnog etanola te miješano staklenim štapićem dok se sav uzorak nije otopio. Dobivena je otopina intenzivno plave boje, koja je bez prethodne filtracije prenesena u odgovarajuću ambalažu te pohranjena na hladno i mračno mjesto do korištenja.

2.3. Priprava TiO_2 paste

Za pripravu TiO_2 paste korištene su sljedeće kemikalije: nanokristalični TiO_2, 0,1 M octena kiselina, polietilen glikol (PEG) za sprječavanje stvaranja aglomerata čestica TiO_2, neionski dispergant, Triton 100-X, kao sredstvo za kvašenje i destilirana voda. 0,4 g PEG-a je otopljeno u 1 mL 0,1 M octene kiseline i razrijeđeno s 2 mL destilirane vode te je tako pripravljena kiselina korištena za pripravu paste. U ahatni tarionik prenesen je

prethodno izvagan 1 g nanokristaličnog TiO_2 i dodano nekoliko kapi prethodno pripravljene kiseline te intenzivno miješano pomoću tučka. Uz intenzivno miješanje, u više navrata dodavano je nekoliko kapi kiseline dok se nije dobila jednolična koloidna suspenzija konzistencije slične pasti za zube (slika 21). Također tijekom miješanja dodano je i 0,2 mL, otprilike 4 kapi neionskog disperganta Triton 100-X. Radi lakšeg prenošenja paste na stakalce može se koristiti šprica. Ukoliko se pasta osuši potrebno je dodati još par kapi kiseline.



Slika 21. Priprava TiO_2 paste

2.4. Priprava ZnO paste

ZnO pasta pripravljena je na sličan način kao i TiO_2 pasta. Prvo je 0,4 g PEG-a otopljeno u 1 mL 0,1 M octene kiseline i razrijeđeno s 2 mL destilirane vode te je tako pripravljena kiselina korištena za pripravu paste. Prethodno izvaganih 1 g ZnO preneseno je u ahatni tarionik i dodano nekoliko kapi prethodno pripravljene kiseline te intenzivno miješano pomoću tučka. U više navrata, uz intenzivno miješanje tučkom, dodano je po nekoliko kapi kiseline kao i 0,2 mL neionskog disperganta Tritona 100 – X dok se nije dobila jednolična koloidna suspenzija.

2.5. Postupak izrade fotonaponskih ćelija

Izrađena je serija od osam fotonaponskih ćelija; pet s poroznim slojem ZnO i tri s poroznim slojem TiO_2. Postupak njihove izrade sastoji se od 4 osnovne faze:

1. izrada stakalaca s poroznim slojem TiO_2 i ZnO;
2. izrada stakalaca s vodljivim grafitnim slojem;
3. spajanje stakalaca uz dodatak elektrolita KI_3;
4. provjera funkcionalnosti pripravljenih ćelija.

1. faza: Izrada stakalaca s poroznim slojem TiO_2 i ZnO

Stakalca se najprije dobro isperu etanolom i destiliranom vodom te se osuše. Zatim je određena vodljiva strana stakalaca pomoću multimetra s kojim je izmjeren otpor koji bi trebao iznositi oko 20 - 30 Ω cm^{-1} (slika 22).

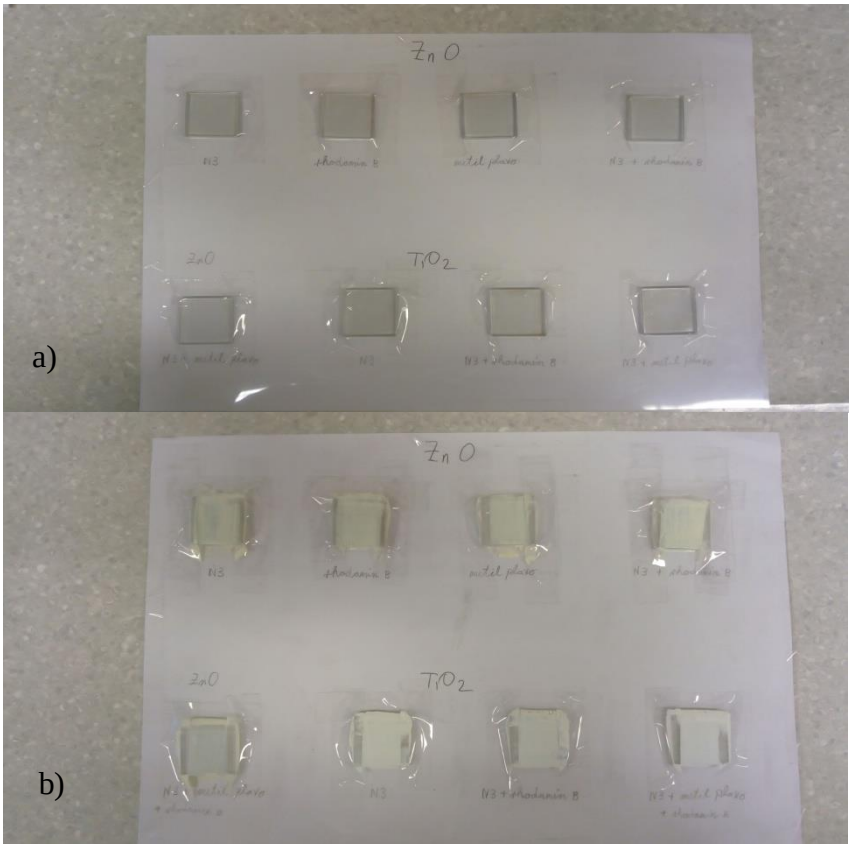


Slika 22. Određivanje vodljive strane stakalca pomoću multimetra

Stakalca se s tri strane zalijepe ljepljivom trakom (2-3 mm od ruba), a slobodna strana stakalca koja nije zalijepljena služi kao spojno mjesto (slika 23 a). Prije nanošenja paste slobodna površina stakalca je obrisana vatenim štapićem namočenim u etanol kako bi se uklonile eventualne nečistoće.

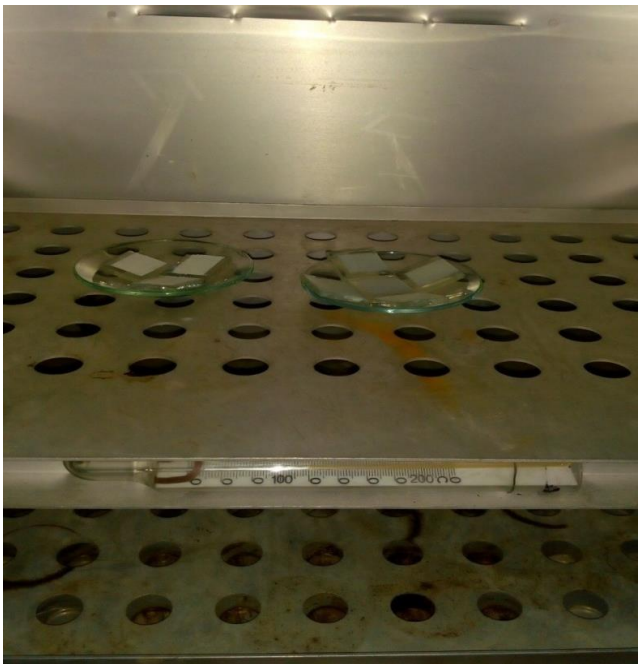
Na slobodnu površinu stakalaca dodana je mala količina TiO_2, odnosno ZnO paste te se pomoću staklenog štapića ravnomjerno rasporedila po cijeloj površini prije nego se

pasta osušila (slika 23 b). Tako pripravljena stakalca ostavljena su neko vrijeme na zraku kako bi se naneseni sloj pasti stabilizirao, a prije sušenja u sušioniku, odnosno pečenja u peći potrebno je odstraniti ljepljivu traku s rubova stakalaca.



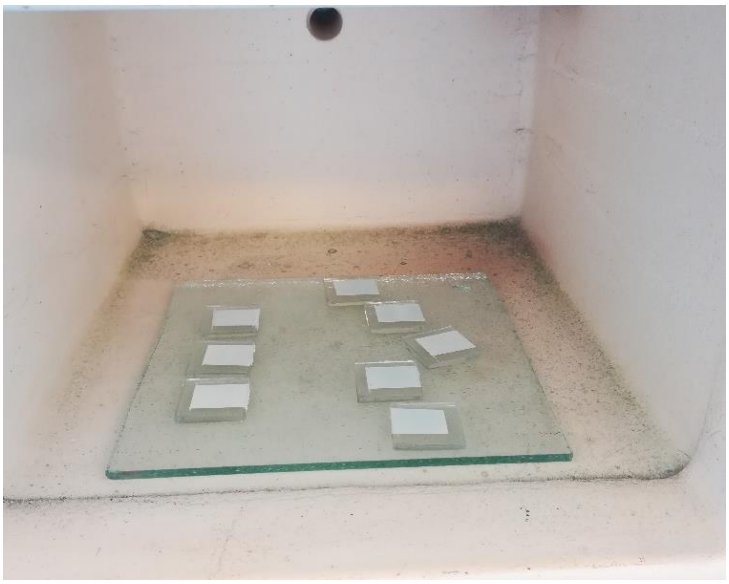
Slika 23. Stakalca fiksirana ljepljivom trakom (a); stakalca s nanesenim slojem paste (b)

Nakon sušenja na zraku vodljiva stakalca s poroznim slojem TiO_2, odnosno ZnO sušena su u sušioniku 20 minuta pri temperaturi od 60 ^oC, a zatim 20 min pri temperaturi od 130 ^oC (slika 24).



Slika 24. Sušenje oksidnog sloja u laboratorijskom sušioniku

Osušena stakalca prenesena su u električnu peć zagrijanu na temperaturu od 300 ^{o}C, te su pečena pri 300 ^{o}C u trajanju od 30 minuta, a potom pri 500 ^{o}C u trajanju od 30 minuta (slika 25). Ukupno vrijeme pečenja iznosilo je 60 minuta. Nakon pečenja stakalca su ostavljena u peći dok se nisu ohladila do sobne temperature, a zatim su prenesena u eksikator do korištenja.



Slika 25. Pečenje oksidnog sloja u laboratorijskoj peći

Na ohlađena stakalca s poroznim slojem TiO_2 i ZnO nanesena su bojila pomoću kapaljke. Višak bojila na stakalcima je pažljivo obrisan te su sva stakalca zatim ostavljena na zraku do korištenja.

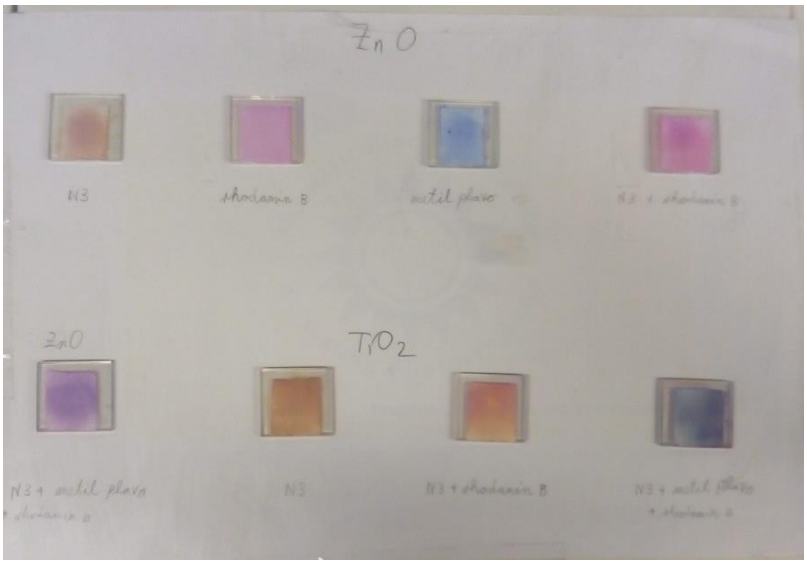
Na stakalca sa ZnO slojem nanesena su sljedeća bojila:

1. N3,
2. rhodamin B,
3. metil plavo,
4. N3 + rhodamin B,
5. N3 + rhodamin B + metil plavo.

Na stakalca s TiO_2 slojem nanesena su sljedeća bojila, odnosno smjese bojila:

1. N3,
2. N3 + rhodamin B,
3. N3 + rhodamin B + metil plavo.

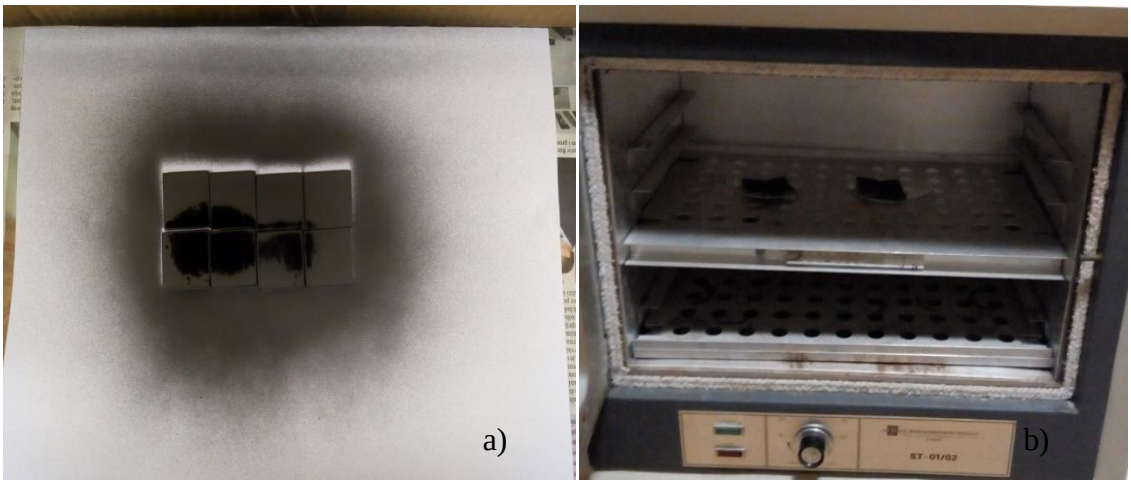
Osušena stakalca s oksidnim slojem i nanesenim bojilom prikazana su na slici 26.



Slika 26. Osušena stakalca s oksidnim slojem i nanesenim bojilom

2. faza: Izrada stakalaca s vodljivim grafitnim slojem

Osam preostalih stakalaca služe kao katode solarnih ćelija. Na vodljivu stranu preostalih stakalaca tehnikom naprskavanja nanesen je tanki grafitni sloj (slika 27 a). Kako bi se uklonili ostaci organskog veziva, stakalca s nanesenim grafitnim slojem su najprije 24 sata sušena u eksikatoru, a nakon toga su sušena u sušioniku pri temperaturi od 200 ^{o}C u trajanju od 30 minuta (slika 27 b).



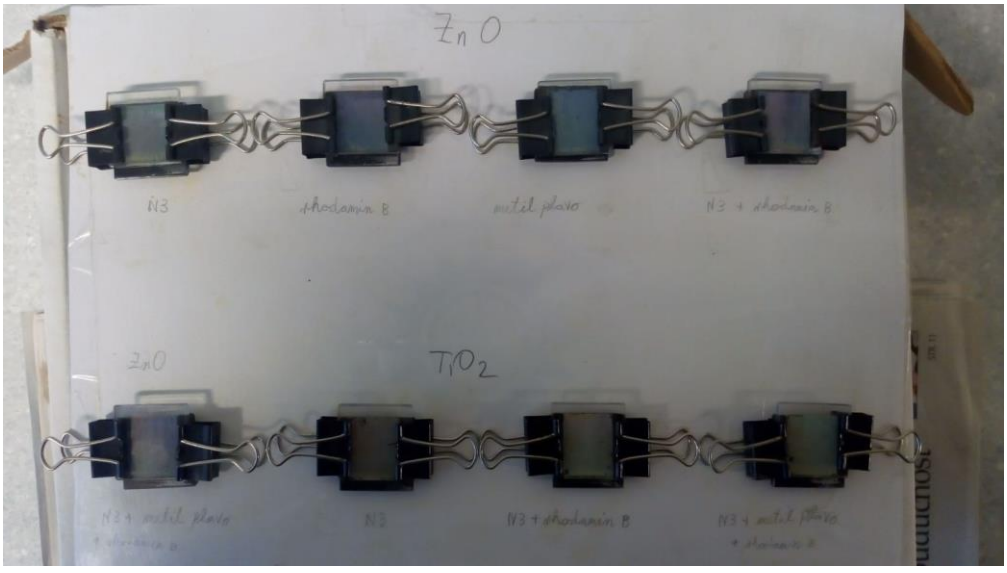
Slika 27. Stakalca s nanesenim grafitnim slojem (a) i sušenje grafitnog sloja (b)

3. faza: Spajanje stakalaca uz dodatak elektrolita KI_3

Stakalca s poroznim slojem TiO_2, odnosno ZnO i apsorbiranim bojilima te stakalca s grafitnim slojem sastavljena su sa slojevima prema unutra, ali djelomično smaknuta (oko 0,5 cm) te su pričvršćena stezaljkama. Stakalca se ne smiju pomicati da se ne oštete slojevi. Na suprotnim stranama stakalaca dodana je mala količina otopine elektrolita KI_3 (slika 28). Otopina elektrolita se jednoliko rasporedila kroz porozni sloj radi kapilarnih sila. S površine stakalaca, koja je mjesto za kontakt, pomoću vatenog štapića pažljivo su uklonjeni ostaci otopine elektrolita. Na slici 29 prikazane su pripravljene solarne ćelije.



Slika 28. Dodatak otopine elektrolita



Slika 29. Izrađene solarne ćelije

4. faza: Provjera funkcionalnosti pripravljenih ćelija

Nakon izrade solarnih ćelija provedena je provjera njihove efikasnosti mjerenjem fotoinduciranog napona pri umjetnom osvjetljenju i pri sunčevoj svjetlosti u trajanju od devet dana pomoću multimetra (slika 30). Stakalca s poroznim slojem ZnO, odnosno TiO_2, predstavljala su anode, a stakalca s vodljivim grafitnim slojem katode. Pri umjetnom osvjetljenju devet dana mjeren je fotoinducirani napon, a od šestog do devetog dana mjerenja su provedena i pri sunčevoj svjetlosti.



Slika 30. Mjerenje fotoinduciranog napona pri umjetnom osvjetljenju pomoću multimetra

U tablici 1. prikazane su pripravljene solarne ćelije na temelju vrste oksidnog sloja i korištenog fotoosjetljivog bojila.

Tablica 1. Pripravljene solarne ćelije s različitim oksidnim nanoslojevima i fotoosjetljivim bojilima

Oznaka solarne ćelije	Oksidni sloj	Fotoosjetljivo bojilo
1	ZnO	N3
2	ZnO	rhodamin B
3	ZnO	metil plavo
4	ZnO	N3 + rhodamin B
5	ZnO	N3 + rhodamin B + metil plavo
6	TiO_2	N3
7	TiO_2	N3 + rhodamin B
8	TiO_2	N3 + rhodamin B + metil plavo

2.6. Mjerenje apsorpcije fotoosjetljivih bojila UV - Vis spektroskopijom

U svrhu određivanja valnog područja apsorpcije pripravljenih otopina fotoosjetljivih bojila provedeno je mjerenje apsorpcije ultraljubičastog i vidljivog zračenja pripravljenih bojila pomoću UV - Vis spektrofotometra prikazanog na slici 31. Mjerenja su provedena u području valnih duljina od 250 – 750 nm.

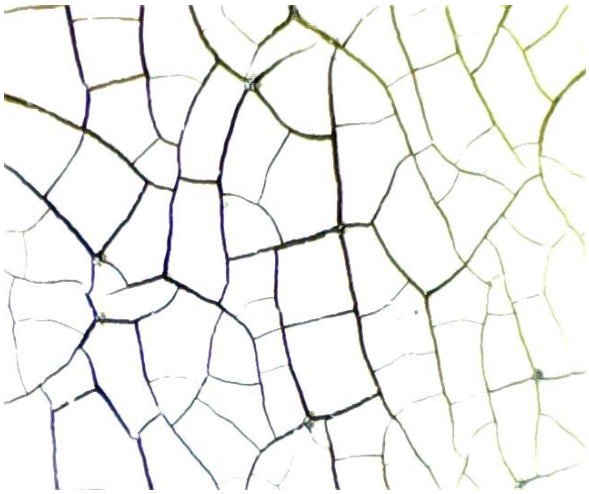


Slika 31. UV – Vis spektrofotometar, Specord 200 Plus

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Analiza snimki poroznih filmova TiO_2 i ZnO te grafitnog sloja

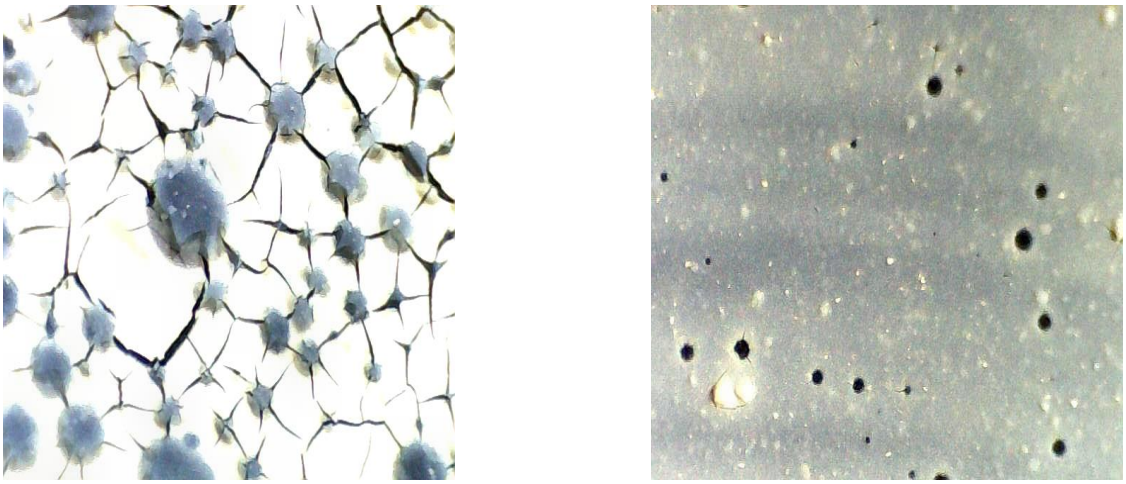
Pomoću digitalnog mikroskopa snimljeni su dobiveni filmovi pečenog nanokristaličnog TiO_2 i ZnO na stakalcima te se na temelju snimki može procijeniti njihova kompaktnost. Na snimkama je vidljivo da TiO_2 filmovi (slika 32) nemaju kompaktnu površinu već je došlo do pucanja površine filma. Nastale pukotine posljedica su skupljanja nanokristaličnog filma TiO_2 uslijed procesa sušenja i pečenja do temperature od 500 ^oC. Također na nekim mjestima mogu se uočiti nakupine TiO_2 zrna koje upućuju na nedovoljno vrijeme mehaničke obrade paste. Pasta je prije nanošenja na stakalca izgledala vrlo dobro pripravljena i nisu bile uočljive nakupine TiO_2, ali nakon snimanja pod povećanjem uočen je veći broj nakupina koje nisu homogeno raspoređene u pasti. Ta činjenica upućuje na to da treba popraviti proceduru priprave paste, odnosno potrebno je duže vrijeme mehaničke obrade TiO_2 paste.



Slika 32. Izgled nanokristaličnog TiO_2 filma uz povećanje 200X

Na slici 33 prikazani su deblji ZnO film te najtanji ZnO film nakon procesa sušenja i žarenja. Može se uočiti da je kod debljeg ZnO filma došlo do pucanja površine i da struktura filma nije kompaktna. Također vidljiv je veliki broj sivih nakupina između pojedinih ploha ZnO filma. Sive nakupine predstavljaju produkte nastale otapanjem sloja ZnO u kiselini s kojom je pripravljena pasta što kasnije može dovesti do stvaranja kompleksa otopljenog ZnO i nanesenog bojila. Na slici 33. b) može se uočiti da je došlo do izdvajanja mjehurića zraka na površini najtanjeg ZnO filma. Zbog toga ovaj film nije

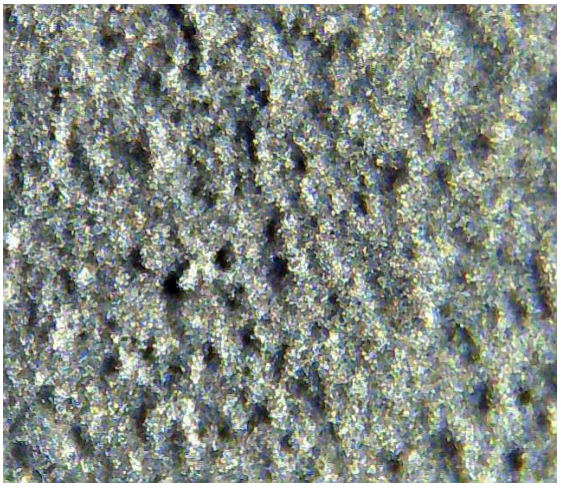
dobro prekrivao površinu stakalca te se tijekom vremena skidao sa stakalca. Također uočljiv je velik broj nakupina ZnO zrna bijele boje koja upućuju na nedovoljno vrijeme mehaničke obrade paste. Prema analiziranim snimkama može se reći da je kvaliteta površine ZnO filmova lošija od kvalitete površine TiO_2 filmova.



a) b)

Slika 33. Izgled nanokristaličnih ZnO filmova uz povećanje 200X: a) deblji film, b) najtanji film

Na slici 34 prikazan je izgled grafitnog sloja nanesenog na stakalce. Grafitni sloj je kompaktan, dobro pokriva cjelokupnu površinu stakalca te je naizgled fino zrnate strukture. Dobro prijanja na površinu stakalca i ne skida se dodirom.



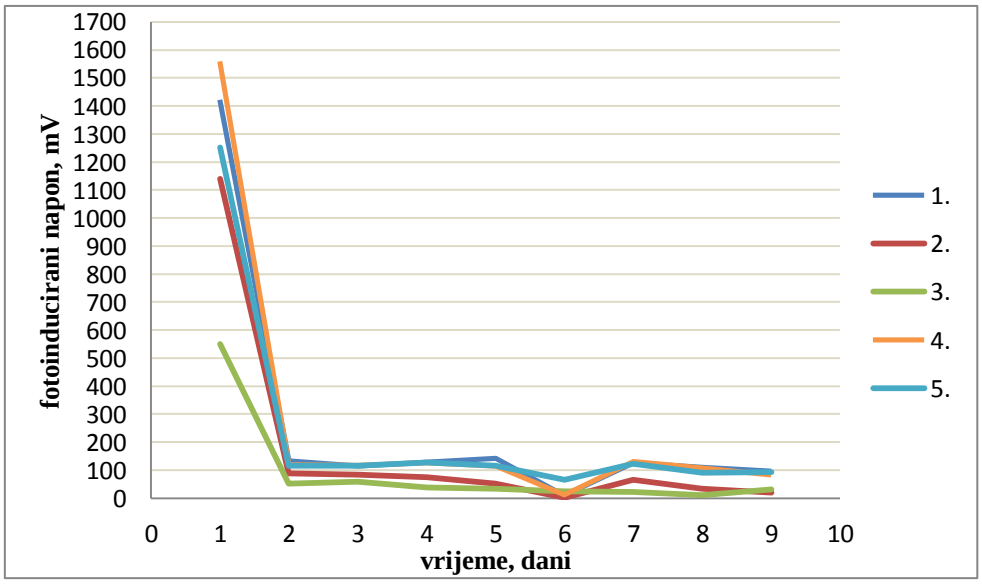
Slika 34. Izgled grafitnog sloja uz povećanje 200X

3.2. Provjera funkcionalnosti izrađenih solarnih ćelija

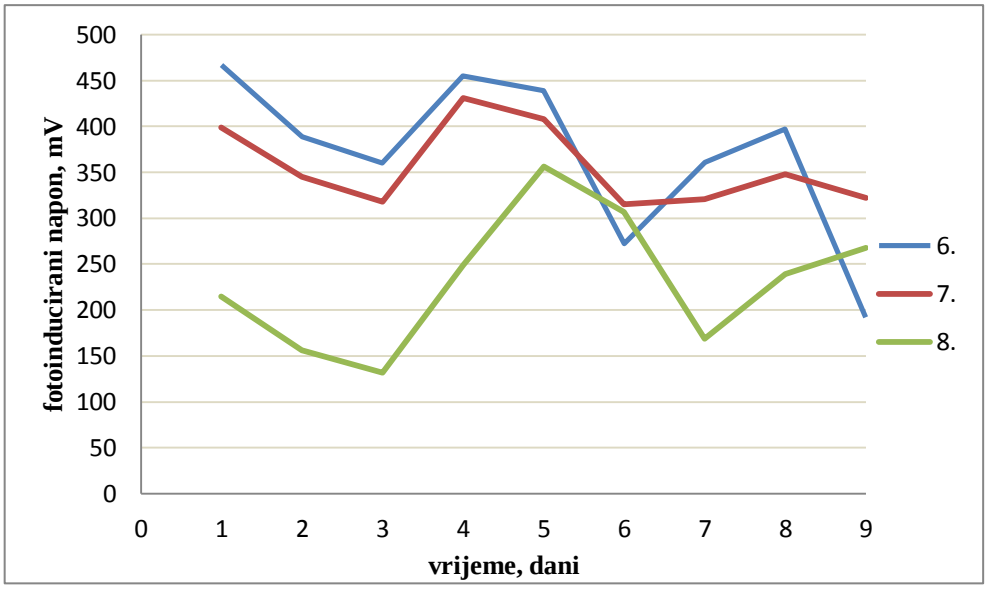
Izrađenim solarnim ćelijama mjeren je fotoinducirani napon pri umjetnom osvjetljenju u trajanju od 9 dana. Nakon 6 dana mjerenja izrađenim ćelijama dodana je nova količina otopine elektrolita, te su mjerenja nastavljena još 3 dana. Rezultati mjerenja prikazani su tabelarno u tablici 2 te grafički na slikama 35 i 36.

Tablica 2. Vrijednosti fotoinduciranog napona solarnih ćelija tijekom 9 dana mjerenja

Solarna ćelija	**1. dan**	**2. dan**	**3. dan**	**4. dan**	**5. dan**	**6. dan**	**7. dan**	**8. dan**	**9. dan**
	Fotoinducirani napon, mV								
1	1422	133	115	128	143	10	126	111	96
2	1140	89	83	75	51	1	66	33	20
3	550	52	58	38	33	24	23	11	31
4	1560	120	116	126	114	11	130	109	82
5	1252	117	116	127	117	66	123	92	93
6	467	389	360	455	439	272	361	397	192
7	399	345	318	431	408	315	321	348	322
8	215	156	132	244	356	307	169	239	268



Slika 35. Ovisnost fotoinduciranog napona o vremenu pri umjetnom osvjetljenju za solarne ćelija sa slojem nanokristaličnog ZnO



Slika 36. Ovisnost fotoinduciranog napona o vremenu pri umjetnom osvjetljenju za solarne ćelija sa slojem nanokristaličnog TiO_2

Vrijednosti fotoinduciranog napona iz tablice 2, mjerenog prvi dan, nakon otprilike 2 sata od izrade solarnih ćelija, kreću se u rasponu od 215 – 1560 mV te se može reći da su sve solarne ćelije dale zadovoljavajuće vrijednosti. Solarne ćelije u kojima se kao oksidni sloj koristio porozni sloj ZnO (oznaka 1 – 5), prvog dana mjerenja dale su vrlo visoke vrijednosti fotoinduciranog napona koje se kreću u rasponu od 550 mV do 1560 mV. Međutim, već drugog dana mjerenja došlo je do velikog pada vrijednosti napona kod svih ćelija s oksidnim slojem ZnO. Tako su se vrijednosti napona drugog dana mjerenja kretale u rasponu od 52 mV za solarnu ćeliju 3 do 133 mV za solarnu ćeliju 1 te su se tako niske vrijednosti napona zadržale sve do zadnjeg dana mjerenja. Tako veliki pad napona može se objasniti činjenicom da ZnO ima sklonost otapanja u kiselim sredinama i mogućom reakcijom ZnO sloja sa svježe dodanim elektrolitom. Za pripravu ZnO paste koristila se octena kiselina te se tijekom vremena sloj ZnO otapao u kiselini, a nastali ioni Zn^+ su stvorili komplekse s nanesenim bojilom te je zbog toga došlo do pada vrijednosti fotoinduciranog napona. Također, moguće je da je ZnO sloj reagirao sa svježe dodanim elektrolitom pri čemu su nastali novi spojevi koji su uzrokovali poremećaje u radu solarnih ćelija što se odrazilo na niske vrijednosti napona. Među solarnim ćelijama sa ZnO slojem, najviše vrijednosti napona tijekom devet dana mjerenja pokazale su solarna ćelija 4 s bojilom u kombinaciji N3 i rhodamina B (1556 mV) i solarna ćelija 1 s bojilom N3 (1481

mV). Iste ćelije pokazale su i najmanji pad napona tijekom svih dana mjerenja. Slične vrijednosti napona zabilježene su i kod solarne ćelije 5 sa smjesom N3, rhodamina B i metil plavog kao bojilom uz nešto veći pad napona. Najmanje vrijednosti napona tijekom devet dana mjerenja pokazala je solarna ćelija 3 s metil plavim kao bojilom uz minimalnu vrijednost napona od 11 mV. Izrazito niske vrijednosti te velik pad napona pokazala je i solarna ćelija 2 s rhodaminom B kao bojilom, uz izuzetak prvog dana kad je zabilježena vrijednost od 1030 mV.

Za razliku od solarnih ćelija sa ZnO slojem, solarne ćelije s poroznim slojem TiO_2 (6, 7 i 8), prvog dana mjerenja dale su niže vrijednosti fotoinduciranog napona (467 mV, 399 mV i 215 mV), koje su također zadovoljavajuće. Kod ovih solarnih ćelija drugog dana mjerenja došlo je samo do blagog pada vrijednosti napona te su nove vrijednosti iznosile 389 mV, 345 mV i 156 mV. Također tijekom ostalih dana nije došlo do značajnog pada vrijednosti napona kod tih ćelija. Iz ovih rezultata vidljivo je da učinkovitost solarnih ćelija ovisi o vrsti, debljini i kvaliteti oksidnog sloja kao i načinu njegove priprave. Nanokristalični TiO_2 je kemijski stabilniji od nanokristaličng ZnO i zbog toga su solarne ćelije s TiO_2 slojem imale relativno visoke vrijednosti napona tijekom svih mjerenja. Zbog toga je oksidni sloj TiO_2 u ovom slučaju bolji izbor od oksidnog sloja ZnO. Uz promjenu načina priprave paste i primjereniji elektrolit ZnO bi također bio dobar izbor za uporabu u solarnim ćelijama, a posebno pri izlaganju fotoćelija sunčevoj svjetlosti.

Među solarnim ćelijama s TiO_2 slojem, najbolji rezultati tijekom devet dana mjerenja zabilježeni su kod solarne ćelije 6 s N3 kao bojilom uz maksimalnu vrijednost fotoinduciranog napona od 467 mV. Solarna ćelija 7 sa smjesom N3 i rhodamina B kao bojilom dala je zadovoljavajuće rezultate uz maksimalnu vrijednost napona od 431 mV. Solarna ćelija 8 sa smjesom N3, rhodamina B i metil plavog kao bojilom pokazala je najniže vrijednosti napona s minimalnom vrijednošću od 132 mV. Navedeni rezultati upućuju na činjenicu da učinkovitost solarnih ćelija osim o oksidnom sloju, također ovisi o karakteristikama korištenog fotoosjetljivog bojila.

Od drugog do petog dana mjerenja vrijednosti fotoinduciranog napona blago su padale, a razlog tome je sušenje i hlapljenje elektrolita. Šestog dana mjerenja došlo je do velikog pada napona kod svih solarnih ćelija. To je posebno uočeno kod solarnih ćelija 1, 2 i 4 kod kojih je zabilježen pad napona na vrlo niske vrijednosti (10 mV, 1 mV i 11 mV). Zbog toga je svim ćelijama dodana nova količina otopine elektrolita te su uspoređene

vrijednosti fotoinduciranog napona prije i poslije dodatka otopine elektrolita (tablica 3). Iz rezultata mjerenja, prikazanih u tablici 3, može se uočiti da novi dodatak male količine otopine elektrolita dovodi do porasta vrijednosti fotoinduciranog napona kod svih ćelija osim kod ćelije 8. Najveći porast napona uočljiv je kod solarne ćelije 1 kod koje je vrijednost napona porasla s 10 mV na 153 mV. Ti rezultati potvrđuju ulogu elektrolita u solarnim ćelijama, a to je regeneracija solarnih ćelija i dobar prijenos elektrona unutar ćelije. Zbog toga se dodatkom elektrolita zapravo produžuje vijek trajanja solarnih ćelija. Pad napona uslijed sušenja elektrolita može se u praksi riješiti hermetičkim zatvaranjem solarne ćelije i korištenjem elektrolita u obliku gela. Iznimku od ovih rezultata pokazuje solarna ćelija 8 kod koje je nakon dodatka otopine elektrolita došlo do pada vrijednosti fotoinduciranog napona. To odstupanje je posljedica oštećivanja i mehaničkog miješanja slojeva TiO_2 i grafitnog sloja u solarnoj ćeliji uslijed pada ćelije na pod laboratorija.

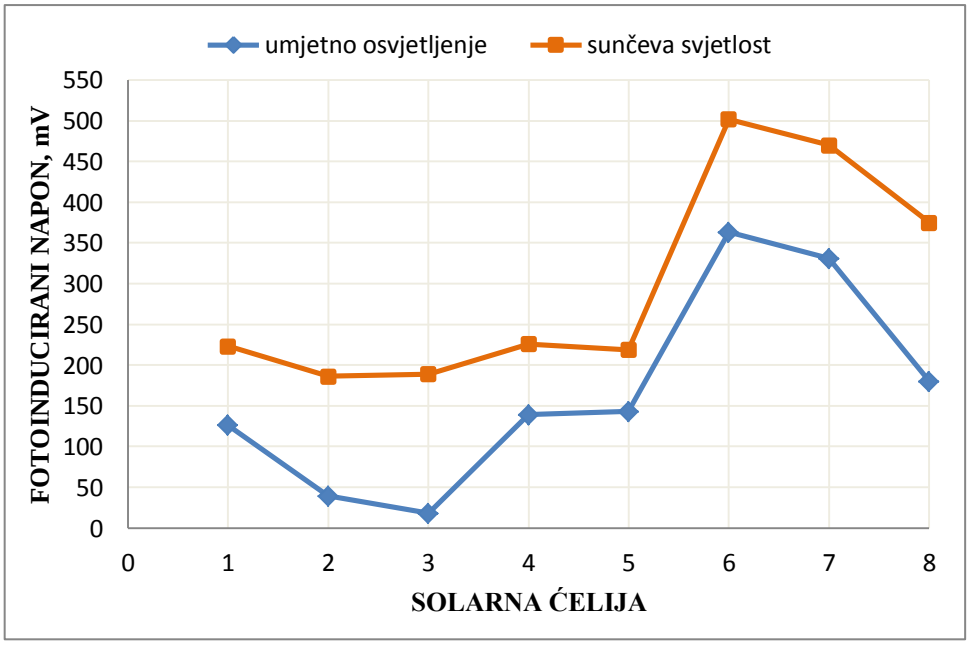
Tablica 3. Usporedba vrijednosti fotoinduciranog napona nakon šest dana prije i poslije dodatka nove količine otopine elektrolita

Solarna ćelija	**Prije dodatka elektrolita**	**Nakon dodatka elektrolita**
	Fotoinducirani napon, mV	
1	10	153
2	1	72
3	24	25
4	11	143
5	66	138
6	272	357
7	315	328
8	307	162

Nakon šest dana mjerenja provedeno je mjerenje fotoinduciranog napona pri sunčevoj svjetlosti te su dobivene vrijednosti uspoređene s vrijednostima fotoinduciranog napona dobivenim pri umjetnom osvjetljenju. Rezultati su prikazani tabelarno u tablici 4 i grafički na slici 37.

Tablica 4. Vrijednosti fotoinduciranog napona pri umjetnom osvjetljenju i pri sunčevoj svjetlosti nakon šest dana mjerenja od priprave solarnih ćelija

Solarna ćelija	Umjetno osvjetljenje	Sunčeva svjetlost
	Fotoinducirani napon, mV	
1	126	223
2	39	186
3	18	189
4	139	226
5	143	219
6	363	502
7	331	470
8	180	375



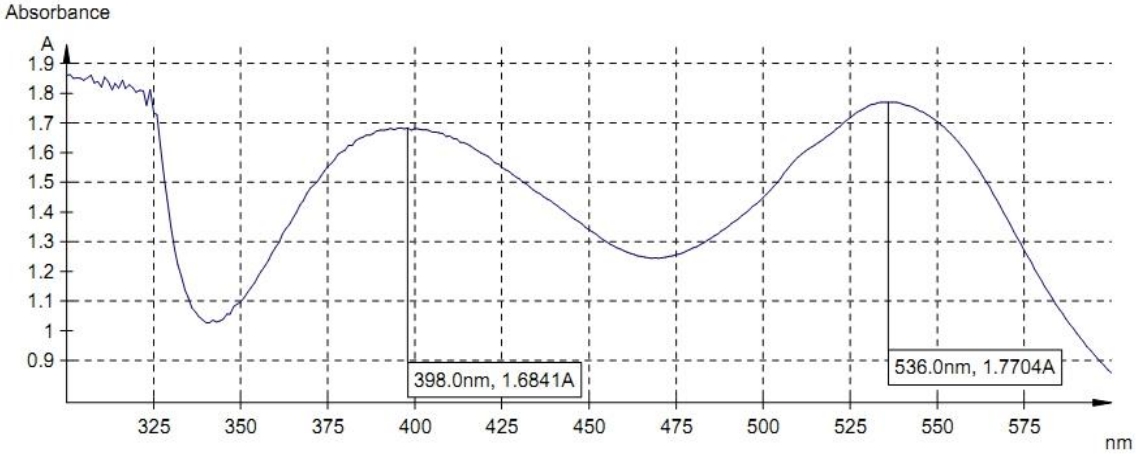
Slika 37. Vrijednosti fotoinduciranog napona pri umjetnom osvjetljenju i pri sunčevoj svjetlosti nakon šest dana mjerenja

Na temelju dobivenih vrijednosti može se uočiti da su kod svih solarnih ćelija vrijednosti fotoinduciranog napona mjerenog pri sunčevoj svjetlosti veće od vrijednosti fotoinduciranog napona mjerenog pri umjetnom osvjetljenju. Najveća razlika u

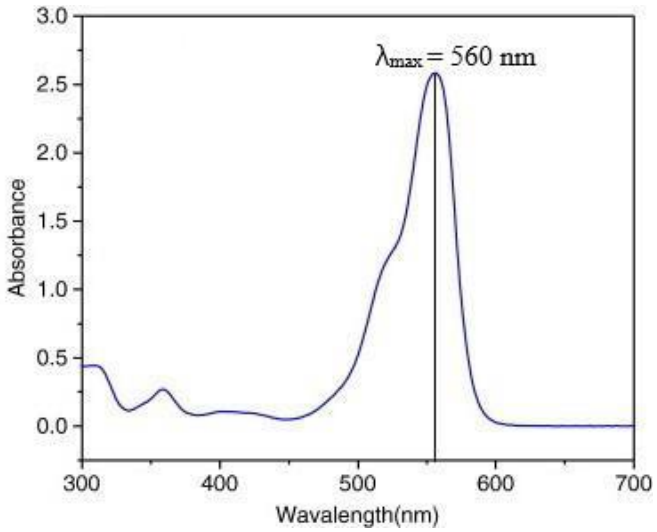
vrijednostima napona uočena je kod solarne ćelije 3 kod koje je vrijednost fotoinduciranog napona pri sunčevoj svjetlosti (189 mV) oko 10 puta veća od vrijednosti napona pri umjetnom osvjetljenju (18 mV). Ovakvi rezultati su očekivani jer spektar sunčevog zračenja obuhvaća šire područje valnih duljina, nego spektar umjetnog osvjetljenja. Osim toga intenzitet sunčevog zračenja veći je nego intenzitet umjetnog osvjetljenja.

3.3. Analiza UV – Vis spektara korištenih fotoosjetljivih bojila

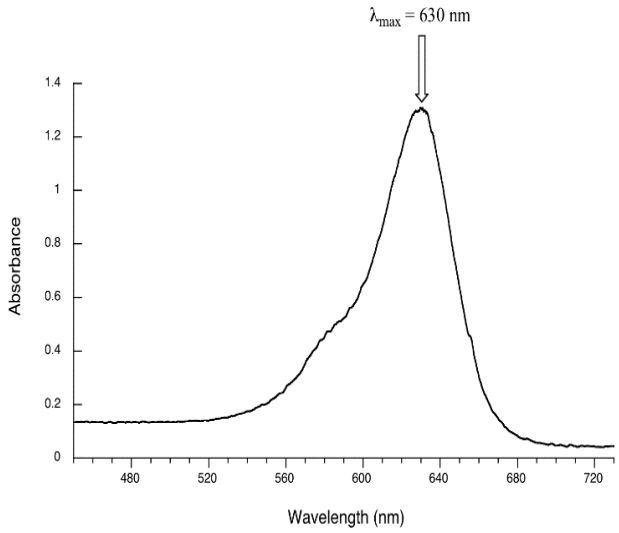
Analizirani su snimljeni UV – Vis spektri pripravljenih fotoosjetljivih bojila i smjesa bojila. Snimljeni UV – Vis spektri prikazani su na sljedećim slikama: slika 38 (N3), slika 41 (N3 + rhodamin B), slika 42 (N3 + rhodamin b + metil plavo). UV – Vis spektri rhodamina B i metil plavog preuzeti su iz literature i prikazani na slikama 39, odnosno 40.[35, 36]



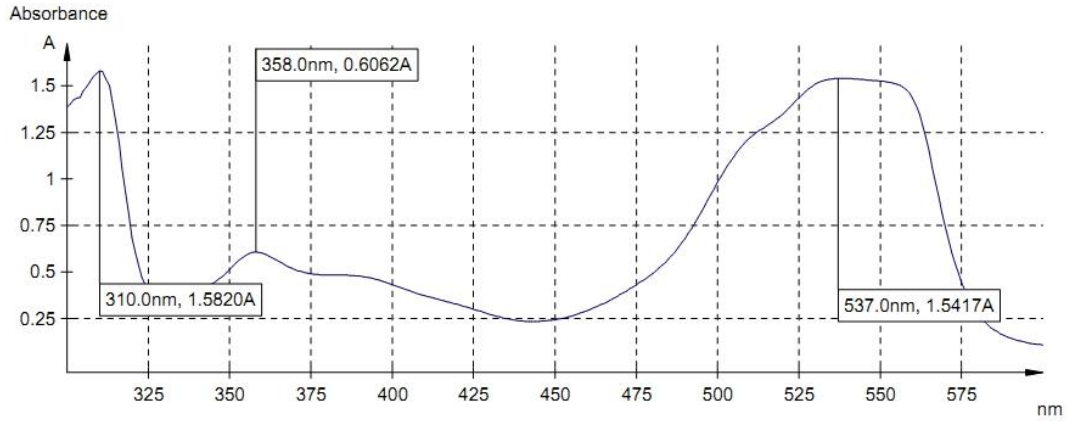
Slika 38. UV – Vis spektar N3



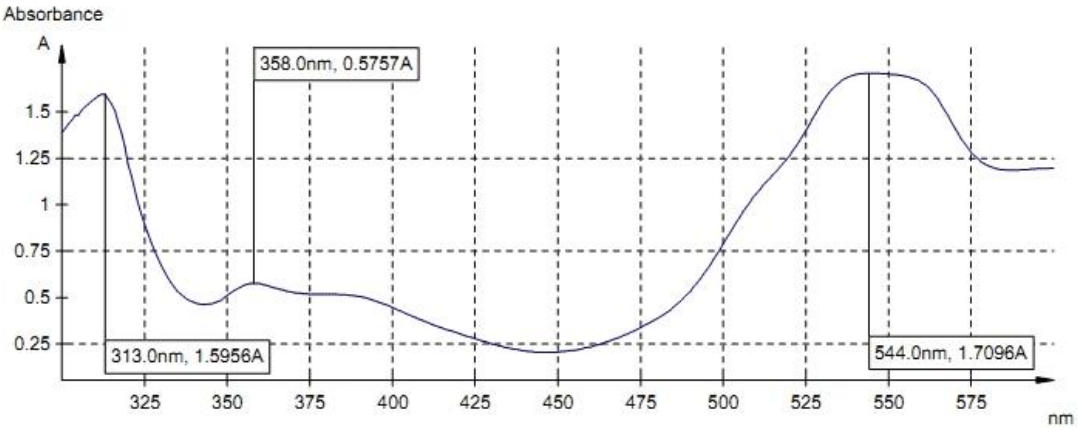
Slika 39. UV – Vis spektar rhodamina B[35]



Slika 40. UV – Vis spektar metil plavog[36]



Slika 41. UV – Vis spektar smjese N3 i rhodamina B



Slika 42. UV – Vis spektar smjese N3, rhodamina B i metil plavog

Tablica 5. Vrijednosti λ_{max} pri apsorpcijskim maksimumima korištenih fotoosjetljivih bojila

Fotoosjetljivo bojilo	**λ_{max}, nm**
N3	536
rhodamin B	560
metil plavo	630
N3 + rhodamin B	537
N3 + rhodamin B + metil plavo	544

U tablici 5 prikazane su vrijednosti valnih duljina λ_{max} pri apsorpcijskim maksimumima korištenih fotoosjetljivih bojila. Najšire valno područje apsorpcije ima otopina N3 čije se vrijednosti valnih duljina kreću od 400 nm do 600 nm, s apsorpcijskim maksimumom na valnoj duljini od 536 nm (slika 38). Najuže valno područje apsorpcije ima otopina metil plavog čije se vrijednosti valnih duljina kreću od 560 nm do 680 nm s apsorpcijskim maksimumom pri valnoj duljini od 630 nm. (slika 40). Otopina rhodamina B ima usko valno područje apsorpcije (480 - 600 nm), a apsorpcijski maksimum postiže pri valnoj duljini od 560 nm (slika 39). Budući da N3 ima šire valno područje apsorpcije od metil plavog i rhodamina B te apsorpcijski maksimum pri nižoj valnoj duljini, apsorbirat će veću količinu energije. Zbog toga je i učinkovitost pretvorbe solarnih ćelija s N3 veća, a to potvrđuju i rezultati mjerenja fotoinduciranog napona. Prema tome otopina N3 je prikladnije bojilo za primjenu u solarnim ćelijama u odnosu na metil plavo i rhodamin B.

Iako rhodamin B ima usko valno područje apsorpcije, pokazao se boljim bojilom za primjenu u solarnim ćelijama u odnosu na metil plavo jer apsorpcijski maksimum postiže pri nižoj valnoj duljini.

Smjese bojila N3 i rhodamina B te N3, rhodamina B i metil plavog imaju široka valna područja apsorpcije te apsorpcijske maksimume pri 537 nm, odnosno 544 nm. Prema tim karakteristikama vrlo su slični bojilu N3. Unatoč tome N3 je prikladnije bojilo za primjenu u solarnim ćelijama jer apsorbira zračenje pri većim intenzitetima nego navedene smjese bojila.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih mjerenja i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Nanokristalični TiO_2 je prikladniji za uporabu u solarnim ćelijama od nanokristaličnog ZnO. Nanokristalični ZnO bi bio dobar izbor za primjenu u solarnim ćelijama uz promjenu načina priprave paste te primjereniji elektrolit.
- N3 je prikladnije bojilo za primjenu u solarnim ćelijama od rhodamina B i metil plavog.
- Solarna ćelija na osnovi nanokristaličnog TiO_2 s bojilom N3 ima najveću učinkovitost.
- Kombinacijom bojila N3 i rhodamina B te kombinacijom bojila N3, rhodamina B i metil plavog uz oksidni sloj na osnovi nanokristaličnog TiO_2, također je moguća izrada učinkovitih solarnih ćelija.
- Solarna ćelija uz metil plavo kao bojilo pokazala je najniže vrijednosti fotoinduciranog napona koje nisu bile zadovoljavajuće. Stoga, metil plavo kao samostalno bojilo nije prikladno za primjenu u solarnim ćelijama. Međutim, metil plavo u smjesi s N3 i rhodaminom B kao bojilo daje zadovoljavajuće rezultate te se može primijeniti u solarnim ćelijama.
- Dodatak nove količine otopine elektrolita (KI_3) nakon prvotnog pada napona, dovodi do regeneracije DSSC solarnih ćelija te im produžuje vijek trajanja.

5. LITERATURA

1. M. Aparicio, A. Jitianu, L. C. Klein, *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy*, Springer Science & Business Media, New York, 2012.
2. S. Abid, *Properties of TiO_2 and dye in enhacement of dye-sensitized solar cells efficiency,* School of science & engineering – Al Akhawayn University, 2017.
3. https://www.shutterstock.com/video/clip-7520002-solar-panel (30. rujan 2019.)
4. Lj. Majdandžić, *Fotonaponski sustavi*, Tehnička škola Ruđera Boškovića u Zagrebu, Zagreb, 2013.
5. https://www.thoughtco.com/the-photoelectric-effect-2699352 (30. rujan 2019.)
6. M. A. Green, *Solar cells: Operating principles, technology and system applications,* Prentice Hall, New Yersey, 1981.
7. T. Soga, *Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production*, NPG Asia Materials, 2 (2010) 96 – 102.
8. L. A. Dobrzański, A. Drygala, M. Giedroc, M. Macek, *Monocrystalline silicon solar cells applied in photovoltaic system*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 53 (2013) 7 – 13.
9. http://www.tindosolar.com.au/learn-more/poly-vs-mono-crystalline (3. listopad 2019.)
10. U. Stutenbaeumer, B. Mesfin, *Equivalent model of monocrystalline, polycristalline and amorphous silicon solar cells*, Renewable Energy, 18 (1999) 501 – 512.
11. K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta, *Thin film solar cells: an overview*, Progress in photovoltaics, 12 (2004) 69 – 92.
12. Y. Ichikawa, T. Yoshida, T. Hama, H. Sakai, K. Harashima, *Production technology for amorphous silicon-based flexible solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 66 (2001) 107 – 115.
13. https://www.goingsolar.com.au/what-we-do/brands-and-products/uni-solar-flexible-thin-film-solar-panel (15. listopad 2019.)
14. T. L. Chu, S. S. Chu, *Recent progress in thin-film cadmium telluride solar* cells, Progress in photovoltaics, 1 (1993) 31 – 42.
15. https://phys.org/news/2011-06-efficiency-flexible-cdte-solar-cell.html (12. studeni 2019.)
16. F. Kessler, D. Rudmann, *Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules*, Solar energy, 77 (2004) 685 – 695.
17. https://www.appropedia.org/File:AscentCIGS_Solar_Cell.jpg (12. studeni 2019)

18. P. Dabić, D. Barbir, *Novi anorganski materijali*, Laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013.
19. https://www.altenergymag.com/article/2018/05/quantum-dot-solar-cells-are-coming/28547 (14. studeni 2019.)
20. https://newatlas.com/quantum-dot-solar-cell-record-efficiency/32277/ (14. studeni 2019.)
21. M. Prudenziati, J. Hormadaly, *Printed films*, Elsevier Inc, Amsterdam, 2012.
22. https://www.thecivilengineer.org/news-center/latest-news/item/926-fullerene-free-polymer-solar-cells-exhibiting-great-efficiency-and-stability-have-been-invented (15. studeni 2019.)
23. D. Susanti, M. Nafi, H. Purwaningsih, R. Fajarin, G. E. Kusuma, *The preparation of Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) from TiO_2 and Tamarillo Extract*, Procedia Chemistry, 9 (2014) 3 – 10.
24. J. P. Correa – Baena, *Doped-Tin Oxide Aerogels in Dye-Sensitized Solar Cells*, University of Connecticut, Connecticut, 2014.
25. https://www.researchgate.net/figure/Typical-configuration-of-a-DSSC_fig1_221929561 (17. studeni 2019.)
26. J. Lei, S. Liu, K. Du, S. Lv, C. Liu, L. Zhao, *ZnO@TiO_2 architectures for a high efficient dye-sensitized solar cell*, Electrochimica Acta, 171 (2015) 66 – 71.
27. S. Kurajica, S. Lučić Blagojević, *Uvod u nanotehnologiju*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017.
28. H. Hug, M. Bader, P. Mair, T. Glatzel, *Natural pigments in dye-sensitized solar cells*, Applied Energy, 115 (2014) 216 – 225.
29. S. Shalini, R. Balasundaraprabhu, T. Satish Kumar, N. Prabavathy, S. Senthilarasu, S. Prasanna, *Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review*, International journal of energy research, 40 (2016) 1303 – 1320.
30. https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/organic-electronics/dye-solar-cells.html (21. studeni 2019.)
31. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/234141 (21. studeni 2019.)
32. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/m6900 (21. studeni 2019.)

33. S. Kantesaria, *Optimization of dye-sensitized solar cells (DSSCs) through co-adsorption and tri-adsorption of organic dyes*, Chronicle of The New Researcher, 1 (2014) 13 – 18.
34. Nj. Radić, L. Kukoč Modun, *Uvod u analitičku kemiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2016.
35. R. Nagaraja, N. Kottam, C. R. Girija, B. M. Nagabhushana, *Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route*, Powder Technology, 215 (2012) 91 – 97.
36. https://courses.lumenlearning.com/suny-mcc-organicchemistry/chapter/interpreting-uv-spectra/ (3. prosinac 2019.)