Procjena aktivnosti fotoosjetljivih bojila antocijanina, rhodamina B i metil plavog za primjenu u solarnim ćelijama

Šumelj, Ivana

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:167:621762

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

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

PROCJENA AKTIVNOSTI FOTOOSJETLJIVIH BOJILA ANTOCIJANINA, RHODAMINA B I METIL PLAVOG ZA PRIMJENU U SOLARNIM ĆELIJAMA

DIPLOMSKI RAD

IVANA ŠUMELJ
Matični broj: 213
Split, listopad 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: MATERIJALI

PROCJENA AKTIVNOSTI FOTOOSJETLJIVIH BOJILA ANTOCIJANINA, RHODAMINA B I METIL PLAVOG ZA PRIMJENU U SOLARNIM ĆELIJAMA

DIPLOMSKI RAD

IVANA ŠUMELJ
Matični broj: 213
Split, listopad 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: MATERIALS

ACTIVITY ASSESSMENT OF PHOTOSENSITIVE DYES ANTOCYANINE, RODAMINE B AND METHYL BLUE FOR APPLICATION IN SOLAR CELLS

DIPLOMA THESIS

IVANA ŠUMELJ
Parent number: 213
Split, October 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. godine.
Mentor: prof. dr. sc. Pero Dabić
Pomoć pri izradi: mag. inž. kem. inž. Anđela Čović

Procjena aktivnosti fotoosjetljivih bojila antocijanina, rhodamina B i metil plavog za primjenu u solarnim ćelijama

Ivana Šumelj, 213

Sažetak:

U radu je ispitivana aktivnost fotoosjetljivih bojila antocijanina, rhodamina B i metil plavog te njihovih smjesa za primjenu u solarnim ćelijama na osnovi nanostrukturiranih poroznih slojeva TiO_2 i ZnO. Antocijanin je ekstrahiran u etanolu iz suhog cvijeta hibiskusa (lat. *Hibiscus sabdariffa),* a rhodamin B i metil plavo su komercijalne kemikalije. Određeni su UV - Vis spektri ekstrahiranog antocijanina i odabranih kombinacija bojila (rhodamin B + metil plavo te antocijanin + rhodamin B + metil plavo).

Radi dobivanja kompaktnog nanokristaličnog oksidnog sloja na fotoanodi solarne ćelije priprava pasti od nanočestica 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.

Fotoanode su pripravljene nanošenjem oksidnog sloja na osnovi nanočestica TiO_2 i ZnO, a potom su sušene u sušioniku 20 minuta, te pečene u peći 40 minuta.

Na vodljivu stranu stakalaca za katode solarnih ćelija naprskavanjem je nanesen sloj grafita, a potom su katode sušene 30 minuta radi uklanjanja organskog otapala.

Radi usporedbe učinkovitosti pojedinih solarnih ćelija mjeren je fotoinducirani napon 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, fotonaponski efekt, DSSC, antocijanin. rhodamin B, metil plavo

Rad sadrži: 55 stranica, 46 slika, 6 tablica, 2 priloga, 38 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Magdy Lučić Lavčević – predsjednik
2. doc. dr. sc. Damir Barbir – član
3. prof. dr. sc. Pero Dabić – član - mentor

Datum obrane: 30. listopada 2019. godine
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 of Chemistry and Technology Split
Graduate Study of Chemical Technology
Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engeenering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 19. from November 23th, 2018
Mentor: Pero Dabić, full professor, Ph. D.
Technical assistance: Anđela Čović, Master eng. chem. eng.

Activity assesment of photosensitive dyes antocyanin, rhodamine B and methyl blue for application in solar cells

Ivana Šumelj, 213

Abstract:

In this paper the activity of photosensitive dyes of anthocyanin, rhodamine B and methyl blue and their mixtures was analized for use in solar cells based on nanostructured porous TiO_2 and ZnO layers. The anthocyanin was extracted into ethanol from a dry hibiscus flower (lat. *Hibiscus sabdariffa*), and rhodamine B and methyl blue are commercial chemicals. UV - Vis spectra of extracted anthocyanin and selected dye combinations (rhodamine B + methyl blue and anthocyanin + rhodamine B + methyl blue) were determined.

To obtain a compact nanocrystalline oxide layer on the photoanode of the solar cell, the preparation of nanocrystalline TiO_2 and ZnO was carried out in the same manner with the addition of nonionic dispersion of Triton - X 100 and PEG and dilute acetic acid to the required paste consistency.

Photoanodes were prepared by applying an oxide layer based on TiO_2 and ZnO nanoparticles and the photoanodes were dried in drier for 20 minutes and baked in furnace for 40 minutes.

The graphite layer was applied to the conductive side of solar cells by spraying and the cathodes were dried for 30 minutes to remove the organic solvent.

For comparison of the efficiency of individual solar cells, photo-induced voltage was measured in artificial light and in the sunlight, and it was concluded which dyes or dye combinations are suitable for photovoltaic cells.

Keywords: solar cell, photovoltaic effect, DSSC, antocyanin, rhodamine B, methyl blue

Thesis contains: 55 pages, 46 figures, 6 tables, 2 supplements, 38 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: October 30th, 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 ožujka do listopada 2019. godine.

Ovim putem želim se zahvaliti svom mentoru prof. dr. sc. Peri Dabiću na velikoj pomoći, strpljenju, savjetima i uloženom trudu pri osmišljavanju i izradi ovog Diplomskog rada.

Veliko hvala i višem laborantu Zavoda za anorgansku tehnologiju, ing. Stipi Ćubeliću za pomoć, savjete i odličnu radnu atmosferu tijekom izvedbe eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem se mag. chem. Azri Đulović na izradi UV – Vis snimki, kao i doc. dr. sc. Ivani Generalić Mekinić na kromatografskoj analizi.

Hvala mojim dragim prijateljima i kolegama na podršci, ljubavi, prijateljstvu i svim lijepim trenucima koji su studiranje učinili neponovljivim životnim iskustvom.

Na kraju, najveće hvala mojoj obitelji, mami, tati i sestrama, na svim odricanjima, podršci i beskrajnoj ljubavi koja me pratila tijekom cjelokupnog školovanja. Hvala vam što ste bili uz mene onda kad je bilo najteže i uvijek gurali naprijed sve ove godine.

„Budućnost pripada onima koji vjeruju u ljepotu svojih snova.“

E. Roosevelt

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- U etanolu ekstrahirati fotoosjetljivo bojilo iz suhog cvijeta hibiskusa (lat. *Hibiscus sabdariffa)*. Pripraviti otopine sintetskih bojila rhodamina B i metil plavog. Odrediti UV - Vis spektre ekstrahiranog antocijanina i odabranih kombinacija bojila (rhodamin B + metil plavo te antocijanin + rhodamin B + metil plavo).
- Na vodljivoj strani pet staklenih pločica nanijeti tanki sloj nanokristaličnog TiO_2 te na dvije pločice sloj nanokristaličnog ZnO. Provesti sušenje i pečenje tankih slojeva. Nakon pečenja na oksidne slojeve dodati ekstrahirano fotoosjetljivo organsko bojilo, i to:

  a) na pločice s TiO_2 slojem: 1. antocijanin, 2. metil plavo, 3. rhodamin B, 4. rhodamin B + metil plavo i 5. rhodamin B + metil plavo + antocijanin

  b) na pločice s ZnO slojem: 1. antocijanin, 2. rhodamin B + metil plavo
- Na sedam stakalaca na vodljivoj strani nanijeti tanki grafitni sloj. Spojiti staklene pločice s TiO_2 ili ZnO slojem i pločice s ugljičnim slojem te dodati elektrolit.
- Za tako izrađene fotoćelije kroz nekoliko dana mjeriti inducirani fotonapon uz iste uvjete osvjetljavanja (žaruljom i sunčevim svjetlom) te analizirati njihovu učinkovitost obzirom na vrstu nanokristaličnog sloja i primijenjenog fotoosjetljivog bojila.

SAŽETAK

U radu je ispitivana aktivnost fotoosjetljivih bojila antocijanina, rhodamina B i metil plavog te njihovih smjesa za primjenu u solarnim ćelijama na osnovi nanostrukturiranih poroznih slojeva TiO_2 i ZnO. Antocijanin je ekstrahiran u etanolu iz suhog cvijeta hibiskusa (lat. *Hibiscus sabdariffa),* a rhodamin B i metil plavo su komercijalne kemikalije. Određeni su UV - Vis spektri ekstrahiranog antocijanina i odabranih kombinacija bojila (rhodamin B + metil plavo te antocijanin + rhodamin B + metil plavo).

Radi dobivanja kompaktnog nanokristaličnog oksidnog sloja na fotoanodi solarne ćelije priprava pasti od nanočestica 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.

Fotoanode su pripravljene nanošenjem oksidnog sloja na osnovi nanočestica TiO_2 i ZnO, a potom su sušene u sušioniku 20 minuta, te pečene u peći 40 minuta.

Na vodljivu stranu stakalaca za katode solarnih ćelija naprskavanjem je nanesen sloj grafita, a potom su katode sušene 30 minuta radi uklanjanja organskog otapala.

Radi usporedbe učinkovitosti pojedinih solarnih ćelija mjeren je fotoinducirani napon 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, fotonaponski efekt, DSSC, antocijanin, rhodamin B, metil plavo

SUMMARY

In this paper the activity of photosensitive dyes of anthocyanin, rhodamine B and methyl blue and their mixtures was analized for use in solar cells based on nanostructured porous TiO_2 and ZnO layers. The anthocyanin was extracted into ethanol from a dry hibiscus flower (lat. Hibiscus sabdariffa), and rhodamine B and methyl blue are commercial chemicals. UV - Vis spectra of extracted anthocyanin and selected dye combinations (rhodamine B + methyl blue and anthocyanin + rhodamine B + methyl blue) were determined.

To obtain a compact nanocrystalline oxide layer on the photoanode of the solar cell, the preparation of nanocrystalline TiO_2 and ZnO was carried out in the same manner with the addition of nonionic dispersion of Triton - X 100 and PEG and dilute acetic acid to the required paste consistency.

Photoanodes were prepared by applying an oxide layer based on TiO_2 and ZnO nanoparticles and the photoanodes were dried in drier for 20 minutes and baked in furnace for 40 minutes.

The graphite layer was applied to the conductive side of solar cells by spraying and the cathodes were dried for 30 minutes to remove the organic solvent.

For comparison of the efficiency of individual solar cells, photo-induced voltage was measured in artificial light and in the sunlight, and it was concluded which dyes or dye combinations are suitable for photovoltaic cells.

Keywords: solar cell, photovoltaic effect, DSSC, antocyanine, rhodamine B, methyl blue

SADRŽAJ

UVOD....2
1. OPĆI DIO....4
1.1. Solarne ćelije....4
1.2. Fotonaponski efekt....5
1.3. Vrste solarnih ćelija....6
1.3.1. Solarne ćelije prve generacije....7
1.3.1.1. Monokristalne silicijske solarne ćelije....7
1.3.1.2. Polikristalne silicijske solarne ćelije....8
1.3.2. Solarne ćelije druge generacije....9
1.3.2.1. Tankoslojne solarne ćelije na bazi amorfnog silicija....9
1.3.2.2. CdTe tankoslojne solarne ćelije....10
1.3.2.3. CIGS tankoslojne solarne ćelije....11
1.3.3. Solarne ćelije treće generacije....12
1.3.3.1. Solarne ćelije na bazi nanokristala (QD)....12
1.3.3.2. Polimerne solarne ćelije....13
1.3.3.3. Višeslojne solarne ćelije....14
1.3.3.4. DSSC solarne ćelije....15
1.3.3.4.1. TiO_2 nanočestice....18
1.3.3.4.2. ZnO nanočestice....18
1.4. Fotoosjetljiva organska bojila....19
1.4.1. Antocijanin....19
1.4.2. Rhodamin B....20
1.4.3. Metil plavo....21
1.5. Učinkovitost pretvorbe solarne ćelije....22
1.6. UV - Vis spektroskopija....22
1.7. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti....24
2. EKSPERIMENTALNI DIO....26
2.1. Korišteni pribor i kemikalije....26
2.2. Priprava fotoosjetljivih organskih bojila....27
2.2.1. Ekstrakcija antocijanina iz suhog cvijeta hibiskusa....27
2.2.2. Priprava otopine sintetskog bojila rhodamina B....28
2.2.3. Priprava otopine sintetskog bojila metil plavog....29

2.3. Priprava TiO_2 paste 29
2.4. Priprava ZnO paste 30
2.5. Postupak izrade fotonaponskih ćelija 30
2.6. Mjerenje apsorpcije fotoosjetljivih bojila UV - Vis spektroskopijom 36
2.7. Identifikacija komponenti otopine antocijanina korištenjem HPLC uređaja 36
3. REZULTATI I RASPRAVA 39
3.1. Provjera funkcionalnosti izrađenih solarnih ćelija 39
3.2. Analiza UV - Vis spektara pripravljenih fotoosjetljivih bojila 43
3.3. HPLC analiza otopine antocijanina 46
4. ZAKLJUČAK 48
5. LITERATURA 50
6. PRILOG 54

UVOD

UVOD

Sunce je najveći izvor energije u sunčevom sustavu. Količina sunčeve energije koja svake minute dopire na površinu Zemlje zadovoljila bi godišnje energetske potrebe čovječanstva, ali unatoč prednostima, korištenje sunčeve energije pokriva vrlo mali postotak energetskih potreba čovječanstva. Jedan od razloga je slaba razvijenost tehnologija koje služe za iskorištavanje sunčeve energije, ali je najveći problem njihova trenutna cijena.

Postoji više načina iskorištavanja sunčeve energije. Najjednostavniji i najjeftiniji način je grijanje vode ili neke druge tekućine koja se upotrebljava u domaćinstvu, korištenjem elemenata koji se nazivaju solarnim kolektorima i najčešće se postavljaju na krovove kuća i zgrada. Još jedan od načina je koncentriranje solarne energije pomoću sustava zrcala gdje se stvara velika količina toplinske energije koja se kasnije u standardnim generatorima pretvara u električnu energiju. Ovakvi sustavi mogu biti vrlo veliki, te se najčešće grade u pustinjama, a služe za komercijalnu proizvodnju električne energije.

Fotonaponske (solarne) ćelije su treći i najpoželjniji način iskorištavanja sunčeve energije. Međutim, zbog slabe učinkovitosti te visoke cijene trenutno se ne koriste u dovoljno velikoj mjeri. Fotonaponske ćelije direktno pretvaraju sunčevu energiju u električnu energiju. Uobičajeno se koriste tamo gdje nisu mogući neki drugi izvori energije, npr. na satelitima, cestovnim znakovima, itd. Također se koriste za napajanje energijom malih potrošača, kao što su npr. džepni kalkulatori i slično. Fotonaponske ćelije izgrađene su od dva sloja, pozitivnog i negativnog, a razlika potencijala između ta dva sloja ovisi o intenzitetu sunčevog zračenja. Sunčeva energija na površinu Zemlje stiže u obliku fotona. Prilikom pada na površinu panela s fotonaponskim ćelijama, fotoni predajući svoju energiju panelu izbijaju negativno nabijene elektrone iz atoma. Izbijeni elektroni kreću se prema drugoj strani panela te dolazi do razlike potencijala, odnosno generira se električna struja.

1. OPĆI DIO

1. OPĆI DIO

1.1. Solarne ćelije

Solarne ili fotonaponske ćelije su poluvodički uređaji koji služe za izravnu pretvorbu sunčeve energije u električnu pomoću fotonaponskog efekta. Grupe ćelija tvore solarne module, poznate i kao solarni paneli ili fotonaponske ploče.

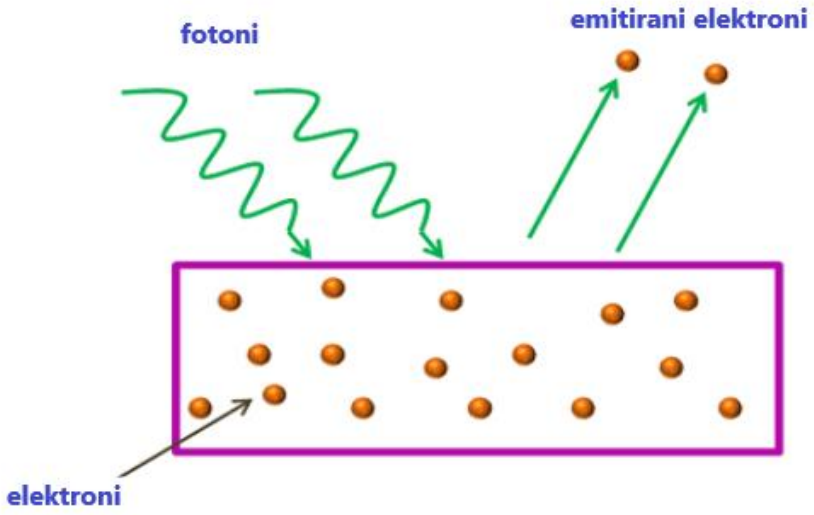
Do otkrića solarnih ćelija došlo je zahvaljujući francuskom znanstveniku Edmondu Becquerelu koji je 1839. godine otkrio fotonaponski efekt, koji se događa kada neki materijal apsorbira svjetlost i pri tome stvara električni napon. Na temelju toga američki izumitelj Charles Fritts je 1883. godine stvorio prvu solarnu ćeliju oblaganjem selena s tankim slojem zlata. Takva ćelija postigla je učinkovitost pretvorbe sunčeve u elekričnu energiju od 1 - 2%, dok većina današnjih solarnih ćelija daje učinkovitost od 15 - 20%. 1953. godine fizčari u Bell Laboratories u New Yorku otkrili su da silicij ima veću učinkovitost nego selen, te su stvorili prvu praktičnu solarnu ćeliju čija je učinkovitost iznosila oko 6%. Ovo otkriće dovelo je do stvaranja prvog solarnog modula sposobnog za napajanje električne opreme nazvanog Bellova solarna baterija. Nakon nekoliko godina istraživanja, 1958. godine počinje prva komercijalna primjena solarnih ćelija na satelitima prilikom svemirskih istraživanja. Prvi satelit na solarni pogon, Vanguard 1, proputovao je više od 197 000 okretaja oko Zemlje tijekom 50 godina koliko je bio u orbiti. Nadalje, Arco Solar je 1982. godine u Kaliforniji izgradio prvi solarni park koji je generirao 1000 kV/h energije dok je radio punom snagom. Tolika količina energije može napajati žarulju od 100 kV tijekom 10 sati.[1] Kako se tehnologija i učinkovitost solarnih ćelija povećavaju, tako i korištenje solarne energije u kućanstvu postaje sve popularnije, te danas postoji mnogo načina za izradu vlastitih solarnih panela. Na slici 1 prikazan je primjer solarnih panela. Danas se pomoću industrijskih pisača mogu proizvesti solarne ćelije tanke poput papira, te ugraditi u proizvode kao što su npr. crijepovi. Imaju učinkovitost od oko 20%, a jedna traka može proizvesti i do 50 W energije po m^2, što utrošak energije čini nižim nego ikad.[1]



Slika 1. Solarni paneli[2]

1.2. Fotonaponski efekt

Otkriće fotonaponskog efekta, odnosno generiranje napona u poluvodičkom materijalu prilikom izlaganja svjetlosti predstavlja osnovu današnjeg korištenja fotonaponskih sustava kao i proizvodnje električne energije iz energije sunčevog zračenja.



Slika 2. Fotonaponski efekt[3]

Fotonaponski efekt (slika 2) može se definirati kao fizikalna pojava prilikom koje djelovanjem elektromagnetskog zračenja dovoljno kratke valne duljine, dolazi do izbijanja

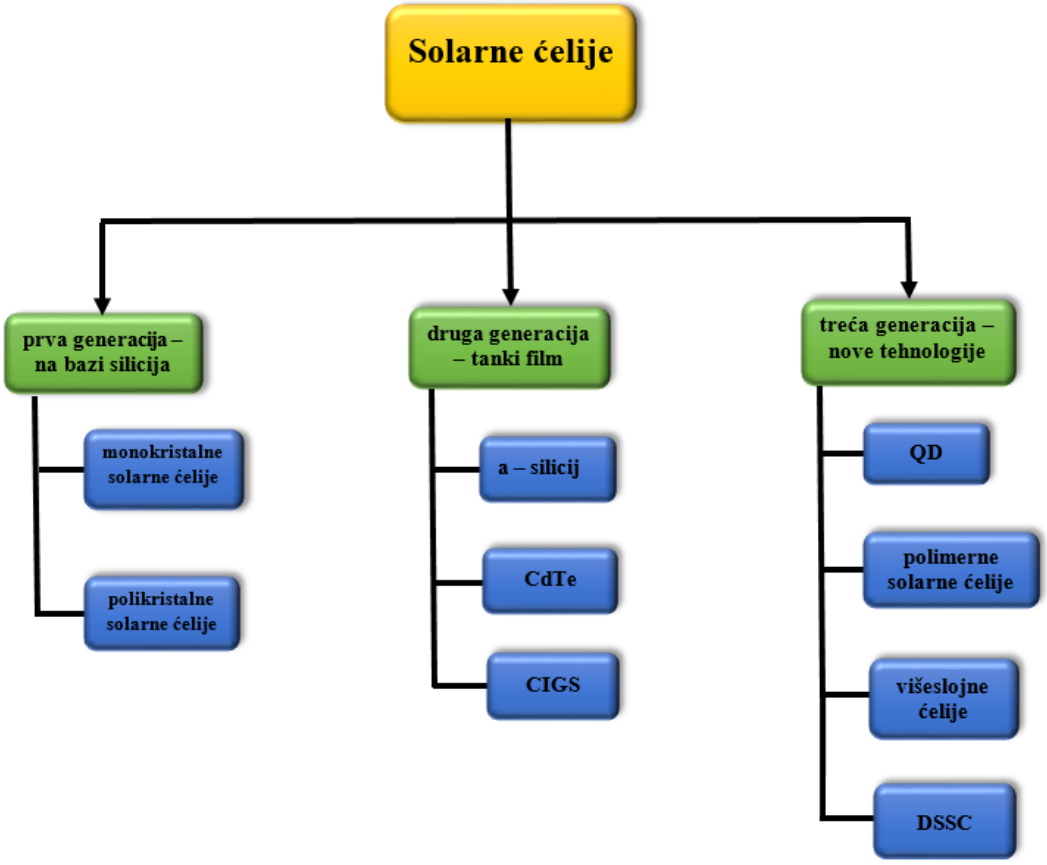
elektrona iz materijala izloženog svjetlosti. Elektroni se emitiraju s površine materijala ukoliko je frekvencija upadnog zračenja, odnosno frekvencija fotona, veća od granične frekvencije materijala. Ako elektron u materijalu apsorbira cjelokupnu energiju visokofrekventnog fotona (veću od granične frekvencije) te nakon toga njegova energija postane veća od izlaznog rada materijala, on izlazi iz materijala. Dakle, kada fotoni (svjetlo) udare u površinu materijala s frekvencijom većom od granične, elektroni u materijalu dobivaju dovoljno energije i emitiraju se s površine metala.[4]

Fotonaponske ćelije izgrađene su od dva sloja, pozitivnog i negativnog, a razlika potencijala između ta dva sloja ovisi o intenzitetu svjetlosnog zračenja. Sunčeva energija na površinu stiže u obliku fotona, te prilikom pada na površinu fotonaponske ćelije, fotoni predaju svoju energiju panelu i na taj način izbijaju negativno nabijene elektrone iz atoma. Izbijeni elektroni potom se kreću prema drugoj strani panela, stvara se razlika potencijala, odnosno dolazi do generiranja električne energije.

1.3. Vrste solarnih ćelija

Od otkrića solarnih ćelija, pa sve do danas, napretkom tehnologije i raznim otkrićima, razvio se čitav niz različitih vrsta solarnih ćelija. Općenito, na temelju različitih tehnologija primijenjenih u proizvodnji, solarne ćelije može se podijeliti na solarne ćelije prve, druge i treće generacije. Na slici 3 shematski je prikazana podjela solarnih ćelija.

Solarne ćelije prve generacije temelje se uglavnom na pločicama od silicija, s učinkovitošću od oko 15 - 20%, a trenutno su te solarne ćelije najviše zastupljene na tržištu. Solarne ćelije druge generacije temeljene su na tehnologiji tankog filma koristeći amorfni silicij, kadmij telurid (CdTe), te bakar, indij i galij diselenid (CIGS). Njihova učinkovitost (10 - 15%) manja je od učinkovitosti solarnih ćelija prve generacije, ali uz značajno smanjenje troškova. Solarne ćelije treće generacije temelje se na nanokristalima i nanoporoznim materijalima. Razlikuju se četiri vrste solarnih ćelija treće generacije: solarne ćelije na bazi nanokristala (QD - prema engl. quantum dots), polimerne solarne ćelije, višeslojne ćelije i solarne ćelije sa fotoosjetljivim bojilima (DSSC, prema engl. dye - sensitized solar cell).[5]



Slika 3. Podjela solarnih ćelija

1.3.1. Solarne ćelije prve generacije

Kao što je već spomenuto, solarne ćelije prve generacije proizvode se od silicijskih pločica. To je najstarija i najpopularnija tehnologija proizvodnje obzirom na veliku energetsku učinkovitost. Tehnologija proizvodnje temeljena na pločicama od silicija dalje je kategorizirana u dvije podskupine: → monokristalne silicijske solarne ćelije i

→ polikristalne silicijske solarne ćelije.

1.3.1.1. Monokristalne silicijske solarne ćelije

Monokristalne silicijske solarne ćelije, kao što im i samo ime kaže, proizvedene su iz pojedinačnih kristala silicija procesom koji se zove Czochralski proces. Tijekom proizvodnog procesa Si monokristali se režu od velikih ingota cilindričnog oblika što solarnim panelima s ovim ćelijama daje karakterističan izgled. Monokristalni solarni paneli imaju najveću

učinkovitost, budući da su izrađeni od najkvalitetnijeg silicija. Njihov stupanj učinkovitosti obično iznosi od 15 - 20%.[6] SunPower danas proizvodi solarne ploče s najvećom učinkovitošću na američkom tržištu. Njihova serija E20 osigurava učinkovitost pretvorbe do 20,1%. Budući da ovi solarni paneli daju najveće izlazne snage, oni također zahtijevaju najmanje prostora u usporedbi s bilo kojim drugim vrstama solarnih panela. Monokristalni solarni paneli proizvode do četiri puta veću količinu električne energije od tankoslojnih solarnih panela, a u uvjetima slabog osvjetljenja imaju tendenciju boljeg djelovanja od polikristalnih solarnih panela sa sličnim učinkom. Također, monokristalni solarni paneli su ujedno i najdugotrajniji, te većina proizvođača solarnih panela stavlja 25 - godišnje jamstvo na svoje monokristalne solarne panele. Na slici 4 prikazana je monokristalna solarna ćelija.



Slika 4. Monokristalna solarna ćelija[7]

1.3.1.2. Polikristalne silicijske solarne ćelije

Polikristalni solarni moduli općenito se sastoje od ćelija unutar kojih se nalaze međusobno povezani različiti kristali silicija. Proizvodnja polikristalnih solarnih ćelija je ekonomičnija, a proizvodi se hlađenjem grafitnog kalupa koji sadrži rastaljeni silicij. Tijekom skrućivanja rastaljenog silicija nastaju različite kristalne strukture. Rastaljeni silicij se nakon hlađenja reže u obliku kvadratnih pločica. Polikristalne solarne ćelije (slika 8) su trenutno najpopularnije solarne ćelije, te se smatra da zauzimaju 48% proizvodnje solarnih ćelija u svijetu. Iako su nešto jeftiniji u usporedbi s monokristalnim solarnim panelima, ipak su manje učinkoviti, stupnja pretvorbe od 12 - 14%. Polikristalni solarni paneli imaju nešto nižu toleranciju na toplinu nego monokristalni solarni paneli. To tehnički znači da pri visokim temperaturama slabije rade u

odnosu na monokristalne.[8] No, proces koji se koristi za njihovu izradu je jednostavniji i jeftiniji, a također je i količina silicijskog otpada nastala tijekom proizvodnje manja u usporedbi s monokristalnim.



Slika 5. Polikristalna solarna ćelija[7]

1.3.2. Solarne ćelije druge generacije

Većina tankoslojnih solarnih ćelija i ćelije na bazi amorfnog silicija (a - Si) su solarne ćelije druge generacije i ekonomičnije su u usporedbi sa solarnim ćelijama prve generacije. Ćelije na bazi pločica od amorfnog silicija imaju slojeve debljine do 350 μm koji apsorbiraju svjetlost, dok su odgovarajući slojevi u tankoslojnim solarnim ćelijama vrlo tanki, uglavnom debljine oko 1 μm. Osnova proizvodnje tankoslojnih solarnih ćelija je nanošenje jednog ili više tankih slojeva fotonaponskog materijala na podlogu. Tankoslojne solarne ćelije su klasificirane kao:

→ a - Si (na bazi amorfnog silicija)

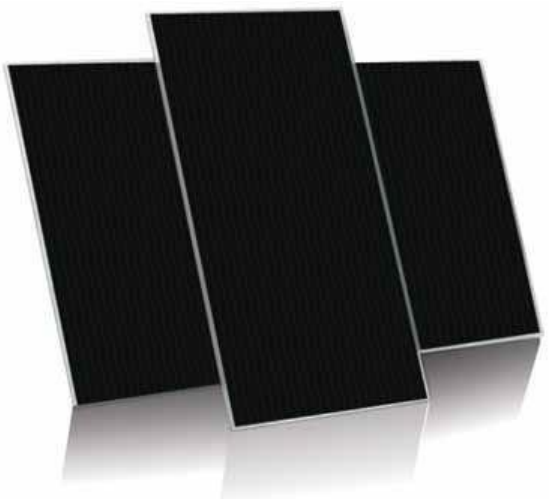
→ CdTe (na bazi kadmija i telurija)

→ CIGS (na bazi bakra, indija, galija i selena).

1.3.2.1. Tankoslojne solarne ćelije na bazi amorfnog silicija

Kod tankoslojnih solarnih ćelija na bazi amorfnog silicija u silicijskom materijalu nedostaje određen raspored atoma u kristalnoj rešetki, odnosno struktura atoma je nekristalična. Amorfne (a - Si) solarne ćelije se mogu proizvesti pri niskoj temperaturi obrade, čime se dopušta korištenje raznih jeftinih polimera i drugih fleksibilnih podloga, a takve podloge zahtijevaju manju količinu energije za obradu. Stoga je a - Si amorfna solarna ćelija, prikazana na slici 6,

relativno jeftinija i široko dostupna. Ove solarne ćelije su općenito tamno smeđe boje na reflektirajućoj strani, a srebrnaste na provodnoj strani. Prikladne su za promjenjive klimatske uvjete, no imaju relativno nizak stupanj pretvorbe koji varira od 4 - 8%. Budući da je izlaz električne energije nizak, solarne ćelije bazirane na amorfnom siliciju tradicionalno se koriste samo za napajanje uređaja kao što su džepna računala.[9]



Slika 6. Solarna ćelija na bazi amorfnog silicija[10]

1.3.2.2. CdTe tankoslojne solarne ćelije

Među tankoslojnim solarnim ćelijama, kadmij telurid (CdTe) je jedan od vodećih kandidata za razvoj jeftinijih, ekonomski održivih fotonaponskih uređaja, te je tehnologija tankoslojnih solarnih ploča s CdTe jedina koja je nadmašila ekonomičnost solarnih panela kristalnog silicija u značajnom dijelu tržišta, a to je i prva fotonaponska tehnologija po niskoj cijeni. CdTe kao poluvodič ima energijski procjep od ~ 1.5 eV kao i visok koeficijent optičke apsorpcije i kemijsku stabilnost. Ta svojstva čine ga najatraktivnijim materijalom za projektiranje tankoslojnih solarnih ćelija. Proizvodni proces počinje tako da se solarne ćelije na bazi CdTe sintetiziraju iz polikristalnih materijala na staklu kao podlozi. Drugi postupak uključuje taloženje, odnosno koriste se različite metode gdje se višestruki slojevi CdTe solarnih ćelija oblažu na podlogu. Učinkovitost pretvorbe CdTe solarnih ćelija obično djeluje u rasponu od 9 - 11%. Ove solarne ćelije (slika 7) mogu se izraditi na polimernim podlogama i mogu biti fleksibilne.[11]

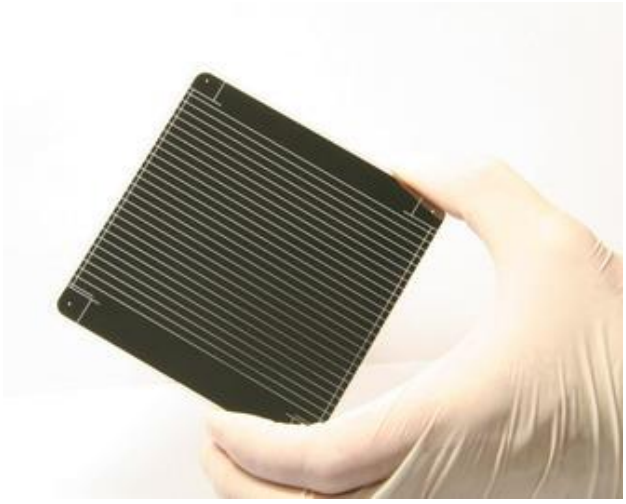


Slika 7. CdTe solarna ćelija[12]

Unatoč prednostima, javljaju se različiti ekološki problemi vezani uz kadmij kao jednu od komponenti CdTe solarnih ćelija. Kadmij se smatra teškim metalom i potencijalno toksičnim sredstvom koje se može akumulirati u ljudskim tijelima, životinjama i biljkama, te zbrinjavanje otrovnih materijala na bazi kadmija, kao i njihovo recikliranje, mogu biti vrlo skupi i štetiti okolišu i društvu.

1.3.2.3. CIGS tankoslojne solarne ćelije

Komercijalna proizvodnja fleksibilnih CIGS solarnih panela započela je u Njemačkoj 2011. godine. CIGS (slika 8) je višeslojni poluvodič koji se sastoji od četiri elementa, i to: bakra, indija, galija i selena. U usporedbi s tankoslojnom solarnom ćelijom CdTe, CIGS ima veću učinkovitost koja se kreće u rasponu od 10 - 12%. Zbog svoje visoke učinkovitosti i ekonomičnosti, tehnologija solarnih ćelija na bazi CIGS-a čini jednu od najvjerojatnijih tehnologija tankog filma. Obrada CIGS - a vrši se sljedećim tehnikama: prskanje, isparavanje, tehnika elektrokemijskog taloženja, tiskanje i taloženje elektronskim snopom. Dodatno, prskanje može biti proces s dva ili više stupnjeva koji uključuje kasnije taloženje i naknadnu interakciju sa selenom, ili može biti reaktivni proces u jednom koraku. Međutim, isparavanje je slično raspršivanju u smislu da se može koristiti u jednom ili u više koraka obrade. Podloge za CIGS materijal mogu biti staklene ploče, različite polimerne podloge, čelik, aluminij itd. Prednosti CIGS tankoslojnih solarnih ćelija uključuju produljeni vijek trajanja bez znatne degradacije.[13] U usporedbi s drugim tehnologijama tankog filma, CIGS solarne ćelije pokazale su najveći potencijal u pogledu učinkovitosti, a također ove solarne ćelije sadrže manje količine toksičnog materijala u odnosu na CdTe solarne ćelije.



Slika 8. CIGS solarna ćelija[14]

1.3.3. Solarne ćelije treće generacije

Solarne ćelije treće generacije su ćelije temeljene na novim tehnologijama koje su obećavajuće, ali nisu komercijalno istražene u detaljima. Uglavnom su bazirane na nanokristalima i nanoporoznim materijalima, a mogu se podijeliti na:

→ solarne ćelije na bazi nanokristala (QD),

→ solarne ćelije na bazi polimera,

→ višeslojne solarne ćelije,

→ solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima (DSSC).

1.3.3.1. Solarne ćelije na bazi nanokristala (QD)

Solarne ćelije na bazi nanokristala općenito su poznate i pod kraticom QD (prema engl. quantum dots). Kvantne točke (QD) definirane su kao vrlo mali poluvodički kristali. Kontrolom dimenzija kvantnih točaka, elektromagnetsko polje može emitirati svjetlo u različitim bojama i valnim duljinama. Ove se solarne ćelije sastoje pretežno od poluvodiča prijelaznih metala nanometarskih veličina čestica. QD je samo naziv kristala veličine nekoliko nanometara. Na primjer, materijali kao što su porozni Si ili porozni TiO_2, često se koriste u proizvodnji QD solarnih ćelija. QD solarna ćelija prikazana je na slici 9. S napretkom nanotehnologije, poluvodički materijal na bazi nanokristala zamjenjuje poluvodički materijal u amorfnom stanju, kao što su Si, CdTe ili CIGS.[15]



Slika 9. QD solarna ćelija[16]

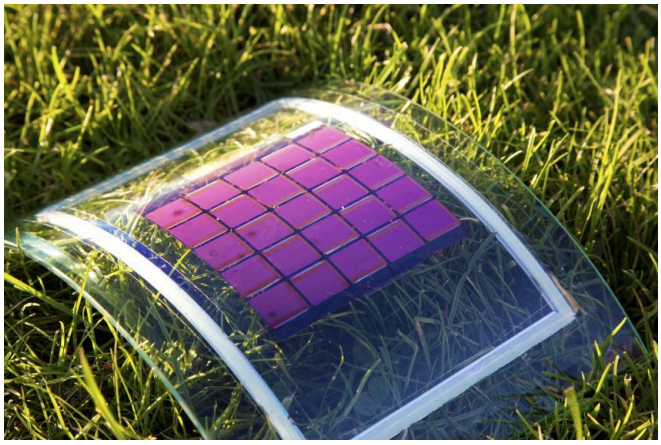
U posljednjih nekoliko godina DSSC-i temeljeni na QD-u dobivaju na važnosti, budući da imaju veće izglede za povećanje učinkovitosti (~ 42%) u usporedbi s tradicionalnim solarnim ćelijama na bazi silicija. Ovi QD-ovi se mogu integrirati u solarne ili fotonaponske ćelije na tri različita načina: → metal - poluvodički spoj ili schottky solarne ćelije,

→ poluvodičke nanostrukturirane polimerne solarne ćelije,

→ solarne ćelije temeljene na senzibilizaciji.

1.3.3.2. Polimerne solarne ćelije

Polimerne solarne ćelije (PSC, prema engl. polymer solar cell) su općenito fleksibilne solarne ćelije zahvaljujući polimernoj podlozi. Prvu polimernu solarnu ćeliju izumila je istraživačka skupina Tang u Kodak Research laboratoriju, a 2000. godine Heeger, MacDiarmid i Shirakawa dobili su Nobelovu nagradu za kemiju za otkrivanje nove kategorije polimernih materijala poznatih kao provodni polimeri. PSC se sastoji od serijski povezanih tankih funkcionalnih slojeva obloženih na polimernoj foliji ili vrpci. Djeluje obično kao kombinacija donora (polimera) i akceptora (fulerena). Postoje različite vrste materijala za apsorpciju sunčeve svjetlosti, uključujući organske materijale kao što su konjugirani polimeri / provodnici. Solarne ćelije na bazi polimera (slika 10) predmet su fokusiranog i kontinuiranog istraživanja još od prošlog desetljeća, što je dovelo do drastičnog povećanja učinkovitosti pretvorbe energije sa 6% na 17%. Takvo izvanredno postignuće bilo je moguće samo uvođenjem novih materijala, uključujući polimere niskih energijskih razina i novih derivata fulerena i drugih akceptorskih molekula koje poboljšavaju svojstva postojećih materijala.[17]

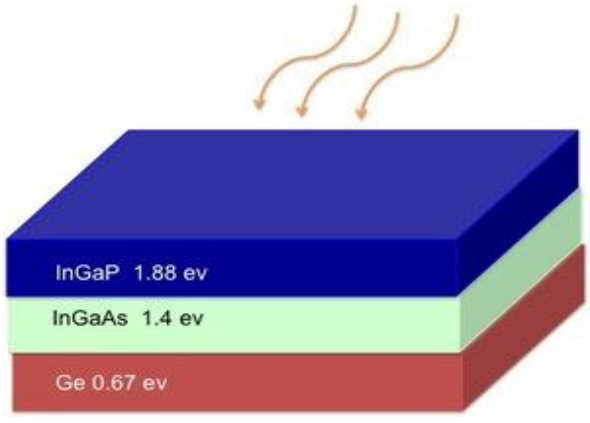


Slika 10. Polimerna solarna ćelija[18]

Iskorištavanje solarne energije pomoću solarnih ćelija na bazi organskih materijala (posebno polimernih solarnih ćelija) je atraktivna alternativa solarnim ćelijama na bazi silicija zbog raznih prednosti, kao što su manja težina, fleksibilnost, niži troškovi proizvodnje, lakše integracije s drugim proizvodima, smanjenje lošeg utjecaja na okoliš tijekom proizvodnje i rada, itd.

1.3.3.3. Višeslojne solarne ćelije

Višeslojne solarne ćelije (engl. tandem cells) danas su predmet istraživanja mnogih istraživača budući da je tehnologija proizvodnje zanimljiva i obećavajuća, jer nastoji prevladati teorijske granice učinkovitosti jedne solarne ćelije (~ 40%). To su ćelije s učinkovitošću pretvorbe većom od 40% , a visoka učinkovitost temelji se na obuhvaćanju većeg dijela sunčeva spektra. Primjer takve ćelije je tip InGaP/GaAs/InGaAs s učinkovitošću od 42,3%, a tipična struktura shematski je prikazana na slici 11.

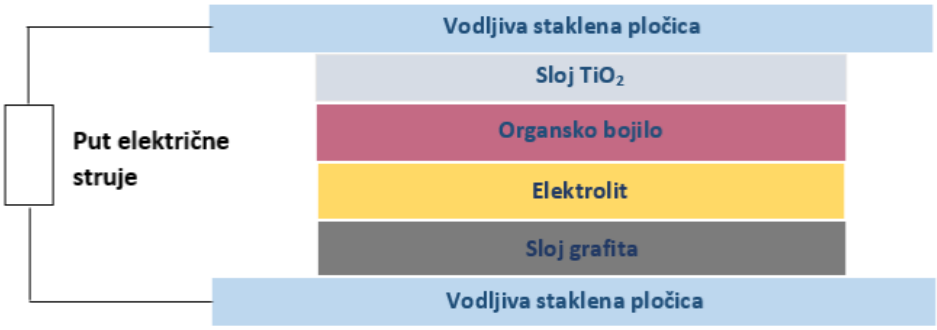


Slika 11. Shematski prikaz InGaP/GaAs/InGaAs solarne ćelije

Cijeli sustav je strukturiran tako da su ćelije različitog energetskog procjepa složene jedna na drugu, na takav način da sunčeva svjetlost prvo pada na materijal s najvećim energijskim procjepom. Fotoni, koje apsorbira prva ćelija, prenose se na drugu ćeliju, a selektivan proces apsorbiranja nastavlja se do zadnje ćelije koja ima najmanji energetski procjep. Ćelije se mogu spajati mehaničkim putem ili se tijekom proizvodnje polažu u slojevima te na kraju spajaju u kaskadnu strukturu.[19]

1.3.3.4. DSSC solarne ćelije

Nova generacija solarnih ćelija su tzv. DSSC (engl. dye - sensitized solar cell) ili solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima, izrađene od protuelektrode koju čini vodljivo staklo s nanostrukturiranim slojem; fotoanode, koju predstavlja npr. porozni nanostrukturirani film TiO_2 na vodljivoj staklenoj površini s mono slojem bojila, i elektrolita, koji sadrži redoks par kao što je npr. jodid/trijodid. DSSC solarne ćelije prvi su istraživali M. Grätzel i suradnici, te je razvijen poseban oblik DSSC solarnih ćelija, nazvan Grätzelove solarne ćelije gdje se uz nanokristalični TiO_2 koristi i fotoosjetljivo organsko bojilo iz bobičastog voća.[20] Ovakav tip ćelija je izrazito pogodan i ekonomičan za laboratorijska istraživanja, budući da su polazni materijali relativno jeftini, vrijeme priprave je kratko, a sam postupak je jednostavan bez zahtjevne i skupe opreme te posebnih laboratorijskih uvjeta. Grätzelova solarna ćelija shematski je prikazana na slici 12.



Slika 12. Grätzelova solarna ćelija (shematski prikaz)

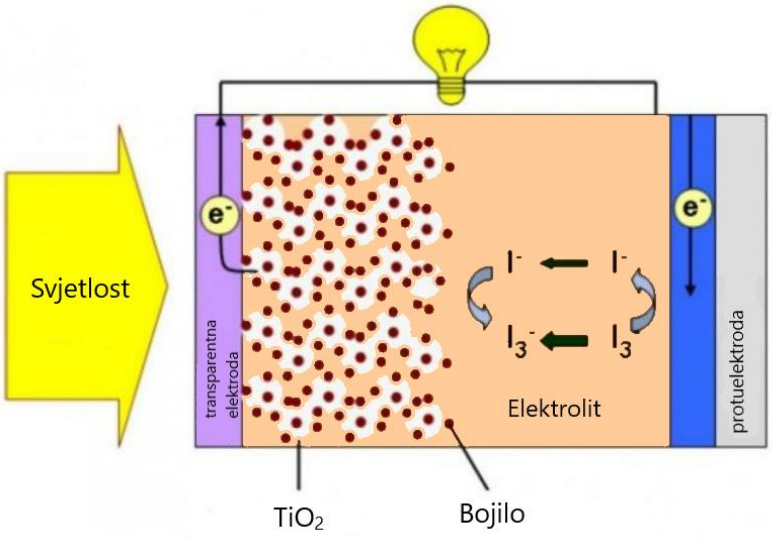
Nanokristalični TiO_2 je poluvodički materijal sa širokim područjem prijelaza, te je kao takav nanesen u tankom sloju na vodljivi materijal, odnosno na staklenu pločicu koja sadrži sloj vodljivog oksida, najčešće SnO_2. Naneseni sloj TiO_2 u kontaktu je s organskim bojilom. Kada

se DSSC solarna ćelija obasja svjetlošću, apsorpcijom fotona elektroni prisutni u fotoosjetljivom organskom bojilu se pobuđuju te iz osnovnog stanja prelaze u pobuđeno. Javlja se fotoinducirani napon te dolazi do izbacivanja elektrona. Oslobođeni elektroni difundiraju kroz porozni film TiO_2 i preko njega se prenose do vodljivog stakla, odnosno elektrode. Budući da se na elektrodi nalazi sloj vodljivog oksida javlja se tok struje. Pri tome se regeneracija izgubljenih elektrona iz fotoosjetljivog organskog bojila vrši redoks procesom u otopini elektrolita, a to je u većini slučajeva smjesa jodid/trijodid. Otopina elektrolita je u kontaktu s fotoosjetljivim organskim bojilom usidrenim u sloj poroznog nanokristaličnog TiO_2. 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:

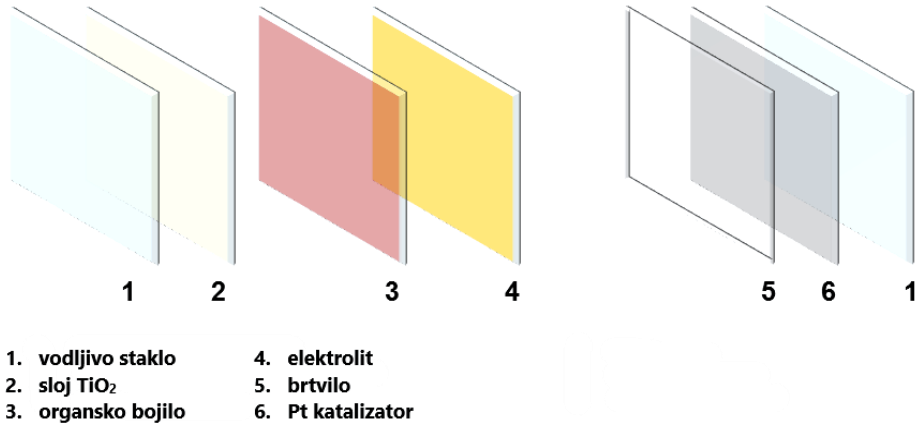
- D - organsko bojilo (antocijanini ili slični spojevi)
- D* - pobuđeno organsko bojilo
- D^+ - oksidirano bojilo
- hν - energija fotona (h - Planckova konstanta i ν - valna duljina fotona).[19]



Slika 13. Mehanizam djelovanja DSSC solarne ćelije[21]

Sunčeva svjetlost, odnosno fotoni, pobuđuju elektrone prisutne u fotoosjetljivom organskom bojilu na površini nanočestice TiO_2 (1), potom se elektroni oslobađaju i preko radne elektrode koju čini porozni sustav povezanih nanočestica TiO_2 dolaze do vodljivog stakla (2). Organsko bojilo nadoknađuje oslobođene elektrone preko jodidnog iona (3) prisutnog u elektrolitu, a nastali trijodid difundira do suprotne elektrode (4) gdje prelazi u jodidni ion (5).

Učinkovitost pretvorbe sunčeve u električnu energiju kod ovih ćelija iznosi otprilike 12%. Važni parametri koji određuju učinkovitost DSSC solarnih ćelija su kvaliteta sloja TiO_2 nanesenog na površinu vodljivog stakla, kao i vezanje fotoosjetljivog organskog bojila na porozni nanostrukturirani sloj TiO_2. Mnogi nedostaci mogu mijenjati kvalitetu površine TiO_2 filma, kao što su formiranje mikropukotina na površini filma, stvaranje aglomerata monočestica TiO_2 prilikom priprave paste te slabo međudjelovanje između čestica TiO_2 i površine podloge, odnosno vodljivog stakla. Mikropukotine koje nastaju na površini filmova posljedica su smanjenja čvrstoće vezanja nanočestica TiO_2, a mogu se minimizirati dodatkom određenih tvari koje imaju sposobnost povezivanja tih nanočestica. Kako bi se prilikom priprave paste spriječila aglomeracija nanočestica, dodaju se različiti neionski disperganti, a neki znanstvenici su čak potvrdili da dodatak otapala, poput acetil acetona ili etilen glikola, smanjuje stvaranje aglomerata te poboljšava samu učinkovitost ovih ćelija.[22] Na slici 14 prikazana je klasična konfiguracija DSSC-a.



Slika 14. Tipična konfiguracija DSSC-a[23]

1.3.3.4.1. TiO_2 nanočestice

Budući da DSSC solarne ćelije imaju relativno nisku efikasnost kao anodni materijal (fotoanoda) koriste se porozni sustav povezanih nanočestica titanova (IV) oksida, TiO_2, koji ima veliku površinu. Učinkovitost DSSC solarne ćelije ovisi o svojstvima TiO_2 sloja, posebice o njegovoj morfologiji, veličini čestica, pora, sastavu faza te drugim svojstvima. Prednosti TiO_2 su visoka osjetljivost te visoka stabilnost strukture prilikom izlaganja sunčevom zračenju, kao i niska cijena. Uobičajena veličina čestica korištenih pri proizvodnji solarnih ćelija kreće se u rasponu od 8 - 10 nm, dok je debljina filma od 2 - 20 μm. Istraživanja su pokazala da se maksimalna učinkovitost pretvorbe dobije uz debljinu sloja od 12 - 24 μm, međutim, to također ovisi o korištenom fotoosjetljivom bojilu, kao i vrsti elektrolita. Novija istraživanja bave se korištenjem TiO_2 nanočestica u obliku nanožica i nanocjevčica s velikim omjerom površina - volumen u strukturi TiO_2 sloja, te se na taj način povećava sama učinkovitost pretvorbe.[24]

1.3.3.4.2. ZnO nanočestice

U novije vrijeme za konstruiranje DSSC solarne ćelije pored nanočestica TiO_2, kao anodni materijal koriste se i nanočestice cinkova (II) oksida, ZnO. One su dobra alternativa za TiO_2 nanočestice, zbog dobrih optičkih, električnih i drugih svojstava, ali i niže cijene. Neka istraživanja su pokazala da je učinkovitost pretvorbe kod DSSC solarnih ćelija koje koriste sloj ZnO nanočestica oko 10%, što je malo niže u odnosu na sloj TiO_2 , koji pokazuje učinkovitost pretvorbe preko 12%. Razlog tome je što se sloj ZnO lagano otapa i rezultirajući ion Zn^{2+} lako tvori komplekse s bojilima u postupku nanošenja bojila. Nanošenje bojila trebalo bi stoga provesti u kratkom vremenskom razdoblju kako bi se spriječilo otapanje sloja ZnO, što kao posljedicu ima i slabiju učinkovitost pretvorbe. Međutim, vjeruje se kako će se u budućnosti, napretkom tehnologije, riješiti i taj nedostatak, posebice jer su nanočestice ZnO zbog cijene mnogo ekonomičniji izbor u odnosu na nanočestice TiO_2.[25]

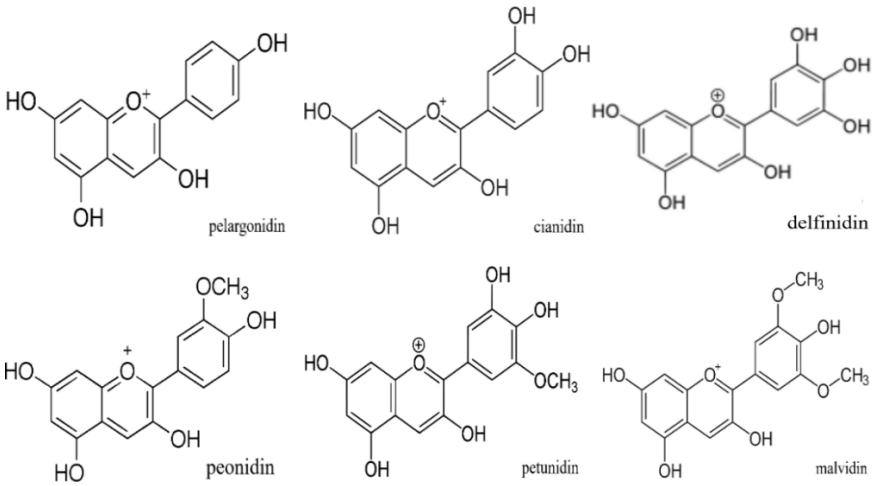
1.4. Fotoosjetljiva organska bojila

Bojilo, koje djeluje kao senzibilizator u DSSC solarnim ćelijama ključna je komponenta u apsorpciji i pretvorbi svjetlosne energije u električnu. Najznačajnije bojilo koje daje veliku učinkovitost pretvorbe koje se trenutno koristi za izradu DSSC – a su spojevi na osnovi rutenija (Ru). Međutim, veliki nedostatak je visoka cijena kao i poteškoće u pročišćavanju. Stoga se u pronalaženju alternative skupim komercijalnim bojilima koriste organska bojila, koja mogu biti prirodna i sintetska i smatraju se najboljom održivom alternativom. Posebice su značajna prirodna organska bojila poput ekstrakata različitih dijelova biljki, npr. lišće, latice, cvjetovi, a glavne prednosti korištenja takvih bojila su upravo niska cijena i niski troškovi izrade, jednostavnost izrade, laka dostupnost sirovina, kao i manja štetnost za okoliš.[20]

1.4.1. Antocijanin

Hibiscus sabdariffa, obično poznat kao *Roselle* uzgaja se u srednjoj i zapadnoj Africi, te jugoistočnoj Aziji. Cvjetovi hibiskusa konzumiraju se širom svijeta kao hladan ili topli napitak. Ekstrakt cvijeta hibiskusa se također koristi u narodnoj medicini protiv mnogih zdravstvenih tegoba. Ovi netoksični prirodni pigmenti privukli su značajnu pažnju u industrijama poput prehrambene, farmaceutske i tekstilne kao zamjena za sintetska bojila. Pozitivan fiziološki učinak ekstrakta cvijeta hibiskusa povezan je s prisutnošću antocijanina sa snažnim antioksidacijskim djelovanjem.[26]

Riječ antocijanin dolazi od dvije grčke riječi, anthos (cvijet) i kynos (plavo). Antocijanini su najvažnija skupina pigmenata koji su nakon klorofila vidljivi ljudskim očima. Oni su odgovorni za mnoge atraktivne boje cvijeća, plodova, stabljika, lišća, a boja varira od grimizne, crvene do plave. U prirodi je identificirano više od 300 vrsta antocijana. Antocijanini u prirodi postoje kao glikozidi. Iz strukturnih varijacija -H, -OH i -OCH_3 grupa na B - prstenu proizilazi 6 različitih aglikona antocijanina: pelargonidin, cianidin, delfinidin, peonidin, petunidin i malvidin. Strukture navedenih spojeva prikazane su na slici 15. Aglikoni koji mogu nastati kiselinskom ili enzimskom hidrolizom su izuzetno nestabilni, dok glikozidna supstitucija povećava stabilnost i vodotopljivost spojeva. Na stabilnost antocijanina također utječu koncentracija, svjetlo i molekularni pigmentacijski efekti.[27]

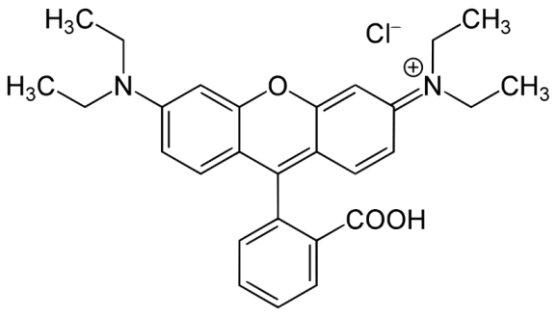


Slika 15. Struktura aglikona antocijanina[28]

Nekoliko istraživanja pokazalo je da čašica cvijeta hibiskusa ima visok sadržaj antocijanina. U čašici cvijeta identificirana su četiri glavna antocijanina uključujući delfinidin - 3 - sambubiocid, cianidin - 3 - sambubiocid, delfinidin - 3 - glukozid i cianidin - 3 - glukozid. To su visokoreaktivne molekule na čiju stabilnost i boju utječu kisik, temperatura, svjetlost, enzimi, pH vrijednost, itd. Analizom spektra asporpcije UV zraka otkriveno je da antocijanin iz ekstrakta cvijeta hibiskusa aporbira fotone, odnosno sunčevu energiju pri maksimalnoj vrijednosti valne duljine od otprlike 540 nm.

1.4.2. Rhodamin B

Rhodamin B je organska kloridna sol koja ima N-[9-(2-karboksifenil)-6-(dietilamino)-3H-ksanten-3-iliden]-N-etiletanaminij kao protuion. Struktura navedenog spoja prikazana je na slici 16.



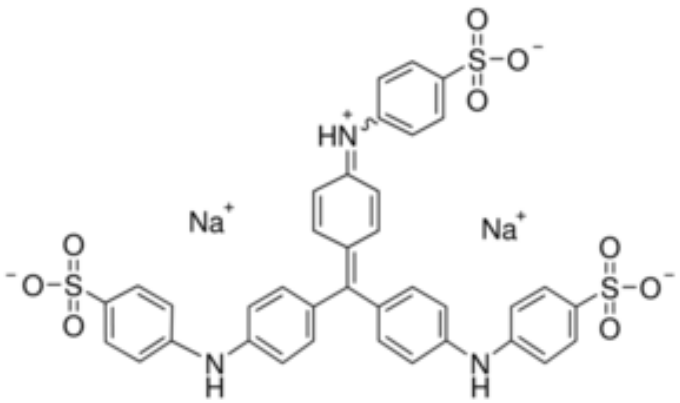
Slika 16. Struktura rhodamina B[29]

Zbog svoje intenzivne ružičaste boje, rhodamin B naširoko se koristi kao bojilo u mnogim industrijskim primjenama, kao npr. u lijekovima, kozmetici i tekstilnim proizvodima. Također se koristi i kao alat za praćenje zagađenja vode.

Analizom spektra apsorpcije UV zraka, utvrđeno je da rhodamin B najjače apsorbira fotone sunčeve svjetlosti pri maksimalnoj vrijednosti valne duljine od 560 nm. Upravo zbog svoje intenzivne boje, kao i svojstva fotoosjetljivosti i apsorpcije sunčeve svjetlosti može se primijeniti i kao bojilo u solarnim ćelijama. Međutim, rhodamin B može uzrokovati dugotrajne nezdrave učinke u vodenom okruženju, a također je štetan ako dođe u kontakt s kožom. Upravo zbog svog štetnog djelovanja mnoge zemlje zabranile su njegovu primjenu u prehrambenoj industriji. S druge strane, budući da se koristi kao bojilo u praćenju zagađenja vode, došlo je do razvoja mnogih analitičkih metoda i postupaka njegovog uklanjanja i smanjenja štetnih učinaka.

1.4.3. 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[30]

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. Analiza UV spektra pokazala je da navedeni spoj apsorbira sunčevu energiju pri maksimalnoj vrijednosti valne duljine od 630 nm.

1.5. Učinkovitost pretvorbe solarne ćelije

Učinkovitost pretvorbe je najčešće korišteni parametar koji se koristi za usporedbu jedne solarne ćelije s drugom. Definirana je kao omjer izlazne energije iz solarne ćelije i ulazne energije sunčeve energije. Učinkovitost ovisi o spektru i intenzitetu upadne sunčeve svjetlosti kao i 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.[20]

Učinkovitost pretvorbe solarne ćelije određena je kao udio padajuće snage koja se pretvara u električnu energiju i definira se kao:

$$P_{max} = V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF \quad (1)$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (2)$$

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

gdje je:

- P_{max} - maksimalna snaga
- P_{in} - ulazna snaga
- V_{OC} - napon otvorenog kruga;
- I_{SC} - struja kratkog spoja;
- FF - faktor ispunjavanja i
- η - učinkovitost.

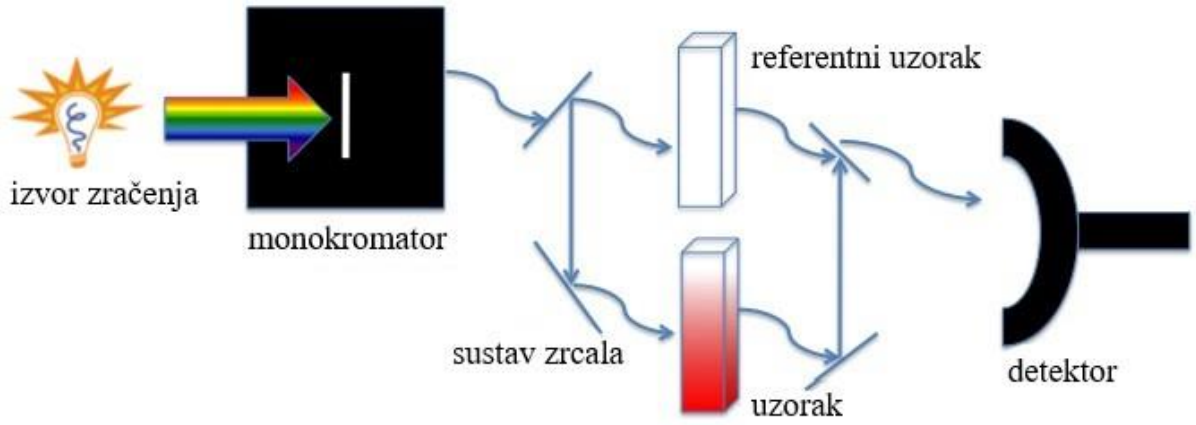
Intenzitet ulazne snage za proračun učinkovitosti je 1 kW / m^2 ili 100 mW / cm^2. Stoga ulazna snaga za npr. ćeliju dimenzija 100 × 100 mm^2 iznosi 10 W.

1.6. UV - Vis spektroskopija

Spektroskopija je grana fizike koja proučava efekte vezane uz emisiju i apsorpciju elektromagnetskog zračenja; tako nastali emisijski (apsorpcijski) spektri karakteristični su za određenu tvar. UV - Vis spektroskopija vezana je za efekte emisije i apsorpcije elektromagnetskog zračenja u ultraljubičastom i vidljivom spektralnom području. Spektroskopija se temelji na prijelazu elektrona iz nižeg energetskog stanja u više. Naime, kada

se zrake svjetlosti usmjere prema uzorku, pobuđuju elektrone i uzrokuju prijelaz iz nižeg u više energetsko stanje.

Spektrofotometar je uređaj koji služi za analizu spektra elektromagnetskog zračenja. Sastoji se od izvora zračenja, monokromatora i detektora. Monokromator je izveden tako da je moguće mijenjati valnu duljinu zračenja koje propušta. Bilježenjem intenziteta zračenja koje je uzorak apsorbirao, propustio ili reflektirao ovisno o valnoj duljini nastaje spektar. Spektrofotometri se dijele na jednozračne i dvozračne spektrofotometre. Konstrukcija jednozračnih spektrofotometara je predviđena za samo jedan put svjetlosti i istovremeno mogu primiti samo jedan uzorak. Referentni uzorak (npr. otapalo) se mora snimiti posebno, a dobiveni spektri naknadno obraditi. Dvozračni spektrofotometri imaju dva puta svjetlosti i istovremeno mogu primiti dva uzorka: mjereni uzorak i referentni uzorak. Spektri se automatski oduzimaju jedan od drugoga, pa naknadna obrada spektra nije potrebna.[31] Shematski prikaz dvozračnog spektrofotometra prikazan je na slici 18.

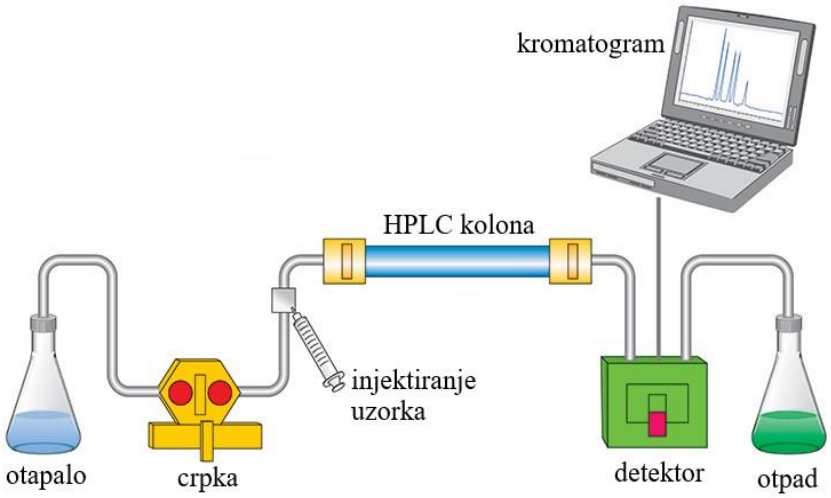


Slika 18. Dvozračni spektrofotometar[32]

U laboratorijskim ispitivanjima, UV - Vis spektroskopija koristi se za kvantitativno određivanje analita poput iona prijelaznih metala i visoko konjugiranih organskih spojeva. Kao takva, pogodna je metoda za određivanje apsorpcije fotoosjetljivih bojila koja se primjenjuju u solarnim ćelijama.

1.7. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

Kromatografija je fizikalno - kemijska tehnika za analitička i preparativna odjeljivanja sastojaka iz smjese. Kod svih kromatografskih metoda postoji nepokretna ili stacionarna faza i pokretna ili mobilna faza. Komponente iz smjese razdvajaju se na temelju njihovog većeg ili manjeg afiniteta prema stacionarnoj fazi.



Slika 19. Shematski prikaz HPLC kromatografije[33]

Kod tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) tekući uzorak se injektira u tekuću mobilnu fazu. Mobilna faza nosi injektirani uzorak kroz kromatografsku kolonu a komponente uzorka razdjeljuju se na temelju njihove mogućnosti raspodjele između mobilne i stacionarne faze.[31] Instrumentacija za HPLC kromatografiju prikazana je na slici 19.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Korišteni pribor i kemikalije

U eksprimentalnom radu su korišteni:

- → suhi cvijet hibiskusa, proizvođač Agristar, Zagreb, Hrvatska
- → etanol, 96%-tni, denaturirani, proizvođač GRAM-MOL d.o.o., Zagreb, Hrvatska
- → klorovodična kiselina, 36%-tna, proizvođač GRAM-MOL d.o.o., Zagreb, Hrvatska
- → destilirana voda provodnosti 2,45 $\mu S\ cm^{-1}$
- → rhodamin B, proizvođač Kemika, Zagreb, Hrvatska
- → metil plavo, proizvođač Alfa Aesar, Kandel, Njemačka
- → nanokristalični TiO_2 – oznake P25, proizvođač Degussa, Njemačka
- → octena kiselina, ledena, proizvođač GRAM-MOL d.o.o., Zagreb, Hrvatska
- → nanokristalični ZnO, promjera čestica <100 nm, proizvođač Sigma-Aldrich, Njemačka
- → neionski dispergant, Triton 100-X, Sigma-Aldrich, Njemačka
- → polietilen glikol, PEG, Sigma-Aldrich, Njemačka
- → KI_3 u etilen glikolu, Institute for Chemical Education, Madison, SAD
- → 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 Analytik Jena AG, Njemačka
- → HPLC uređaj, Series 200, proizvođač Perkin Elmer, Waltham, SAD
- → sušionik
- → laboratorijska peć za žarenje
- → multimetar
- → vodljiva stakalca (25 x 25 mm)
- → ljepljiva traka
- → stezaljke za spajanje stakalaca
- → izvor svjetlosti (električna žarulja ili sunčeva svjetlost)

2.2. Priprava fotoosjetljivih organskih bojila

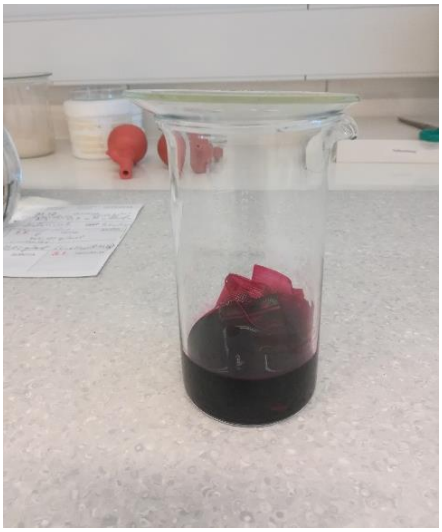
Za potrebe ovog rada pripravljene su tri otopine fotoosjetlljivih bojila: antocijanina, rhodamina B i metil plavog, te dvije kombinacije bojila: rhodamin B + metil plavo u omjeru 2:1 i rhodamin B + metil plavo + antocijanin u omjeru 1:1:1 (slika 20).



Slika 20. Pripravljene otopine bojila

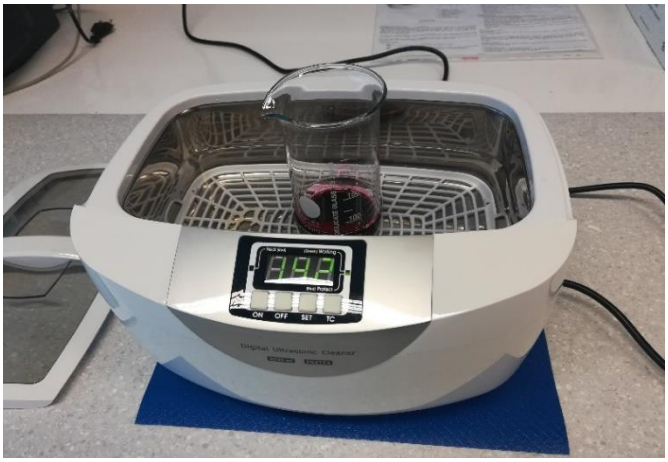
2.2.1. Ekstrakcija antocijanina iz suhog cvijeta hibiskusa

Antocijanin korišten u ovom radu ekstrahiran je iz suhog cvijeta hibiskusa. Dvije vrećice čaja (sadržaja otprilike 5 g suhog cvijeta hibiskusa) uronjene su u 50 mL otopine 60% - tnog etanola blago zakiseljene s 0,3% klorovodične kiseline. Tako pripravljena otopina (slika 21) pohranjena je 24 sata na hladno i mračno mjesto.



Slika 21. Ekstrakcija antocijanina

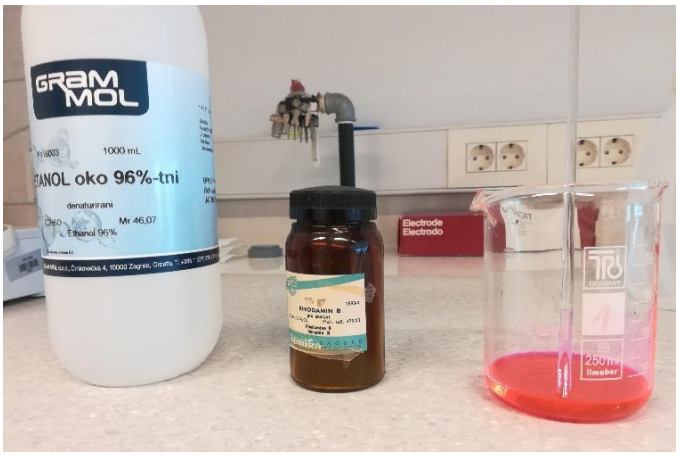
Nakon 24 sata stajanja na hladnom i mračnom mjestu, vrećice čaja su uklonjene iz otopine, te je provedena potpomognuta ekstrakcija u ultrazvučnoj kupelji u tri navrata po 180 sekundi pri temperaturi od 60 ^{o}C. (slika 22). Dobivena otopina tamno crvene boje potom je filtrirana te pohranjena u odgovarajuću ambalažu bez direktnog izlaganja sunčevoj svjetlosti. Bez naknadnog pročišćavanja korištena je kao fotoosjetljivo bojilo u solarnim ćelijama.



Slika 22. Potpomognuta ekstrakcija antocijanina u ultrazvučnoj kupelji

2.2.2. Priprava otopine sintetskog bojila rhodamina B

Pripravljeno je 50 mL 0,5 mM otopine rhodamina B otapanjem 4,79 mg uzorka rhodamina B u 50 mL otopine 96% - tnog etanola. Izvagana količina uzorka dodana je u laboratorijsku čašu s 50 mL otopine etanola te miješana staklenim štapićem dok se sav uzorak nije otopio (slika 23). Dobivena otopina ružičaste boje bez prethodne filtracije prenesena je u odgovarajuću ambalažu te pohranjena na hladno i mračno mjesto do korištenja.



Slika 23. Priprava otopine rhodamina B

2.2.3. Priprava otopine sintetskog bojila metil plavog

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 (slika 24).



Slika 24. Priprava otopine metil plavog

2.3. Priprava TiO_2 paste

Za pripravu TiO_2 paste korišten je nanokristalični TiO_2, 0,1 M octena kiselina, polietilen glikol (PEG), čija je uloga sprječavanje stvaranja aglomerata čestica TiO_2, i neionski dispergant, Triton 100-X, koji služi kao sredstvo za kvašenje. Budući da je PEG dobro topljiv u octenoj kiselini, 0,8 g PEG-a otopljeno je u 3 mL 0,1 M octene kiseline te je tako pripravljena kiselina korištena za pripravu paste. U ahatni tarionik preneseno je 2 g nanokristaličnog TiO_2 i dodano nekoliko kapi prethodno pripravljene kiseline te intenzivno miješano pomoću tučka. Uz intenzivno miješanje u više navrata dodano je po nekoliko kapi kiseline dok se nije dobila jednolična pasta konzistencije slične pasti za zube (slika 25). Također je tijekom miješanja dodano i 0,4 mL neionskog disperganta, Tritona 100 - X. Kako bi se pripravljena pasta lakše nanijela na vodljiva stakalca, korištena je šprica. Ukoliko se pasta osuši potrebno je dodati još par kapi kiseline.



Slika 25. Priprava TiO_2 paste

2.4. Priprava ZnO paste

Na sličan način kao TiO_2 pasta, pripravljena je i ZnO pasta. Za pripravu paste prvo je 0,2 g PEG - a otopljeno u 1 mL 0,1 M octene kiseline. Prethodno izvaganih 0,5 g nanokristaličnog ZnO stavljeno je u ahatni tarionik te je dodano nekoliko kapi pripravljene kiseline uz intenzivno miješanje tučkom. U više navrata, uz intenzivno miješanje tučkom, dodano je po nekoliko kapi kiseline kao i 0,1 mL neionskog disperganta Tritona 100 - X, dok se nije dobila jednolična pasta konzistencije slične pasti za zube.

2.5. Postupak izrade fotonaponskih ćelija

Izrađena je serija od sedam fotonaponskih ćelija; pet s poroznim slojem TiO_2 i dvije s poroznim slojem ZnO. Postupak izrade fotonaponskih ćelija 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 otopine elektrolita KI_3;
4. provjera funkcionalnosti pripravljenih ćelija.

Faza 1: Izrada stakalaca s poroznim slojem TiO_2 i ZnO

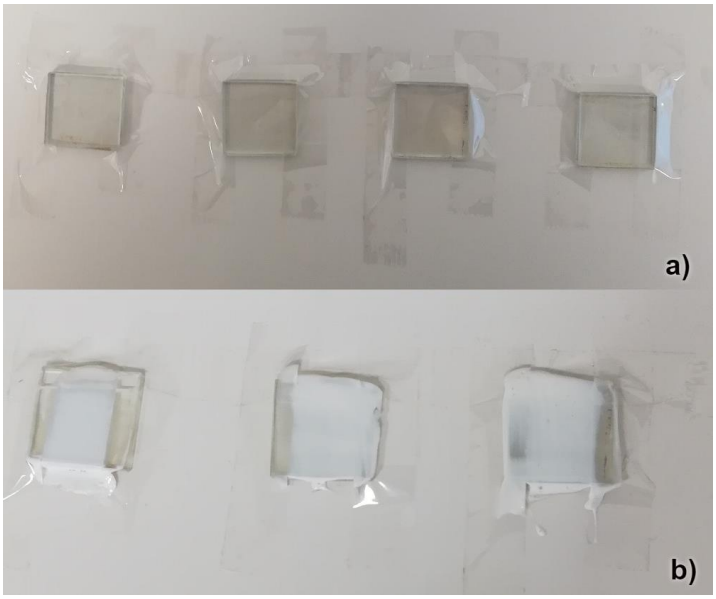
Prvo je određena vodljiva strana stakalaca na način da je pomoću multimetra izmjeren otpor, koji bi na vodljivoj strani trebao iznositi oko 20 - 30 Ω (slika 26).



Slika 26. Određivanje vodljive strane stakalaca mjerenjem otpora pomoću multimetra

Vodljiva strana stakalaca se s tri strane zalijepi ljepljivom trakom (2 - 3 mm od ruba) dok strana koja nije zalijepljena trakom služi kao spojno mjesto (slika 27 a). Prije nanošenja paste slobodna površina stakalaca lagano je obrisana vatenim štapićem namočenim 96%-tnom otopinom etanola kako bi se uklonile eventualne nečistoće.

Pomoću šprice na slobodnu površinu stakalaca dodala se mala količina TiO_2, odnosno ZnO paste, te se pomoću staklenog štapića ravnomjerno rasporedila po cijeloj površini prije nego se pasta osušila. Tako pripravljena stakalca (slika 27 b) ostavljena su jedno vrijeme na zraku kako bi se naneseni sloj pasti osušio prije sušenja u sušioniku, odnosno pečenja u peći.



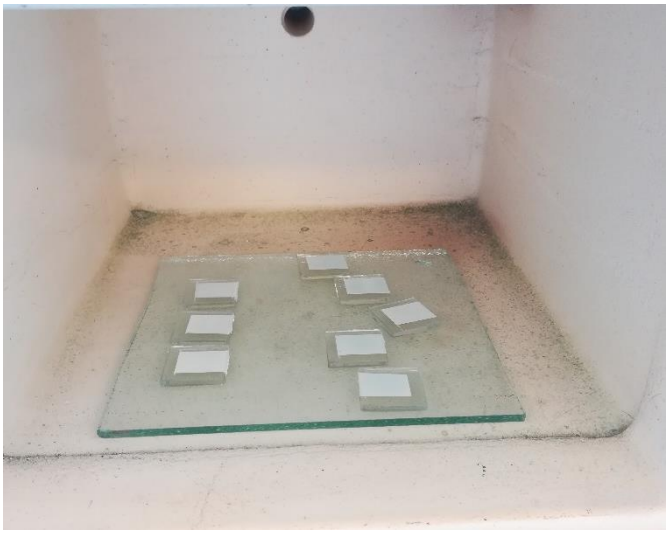
Slika 27. Nanošenje ljepljive trake (a); naneseni sloj paste (b)

Nakon sušenja na zraku, vodljiva stakalca s poroznim slojem TiO_2, odnosno ZnO, sušena su u sušioniku 20 minuta pri temperaturi od 60 °C, a potom 20 minuta pri temperaturi od 130 °C (slika 28).



Slika 28. Sušenje oksidnog sloja

Tako zagrijana stakalca stavljena su na pečenje u električnu peć zagrijanu na 350 °C, te su pečena pri 350 °C u trajanju od 10 minuta, potom pri 450 °C u trajanju od 15 minuta i pri 500 °C u trajanju od 15 minuta. (slika 29). Ukupno vrijeme pečenja iznosilo je 40 minuta. Nakon pečenja stakalca su ostavljena u peći dok se nisu ohladila.



Slika 29. Pečenje oksidnog sloja

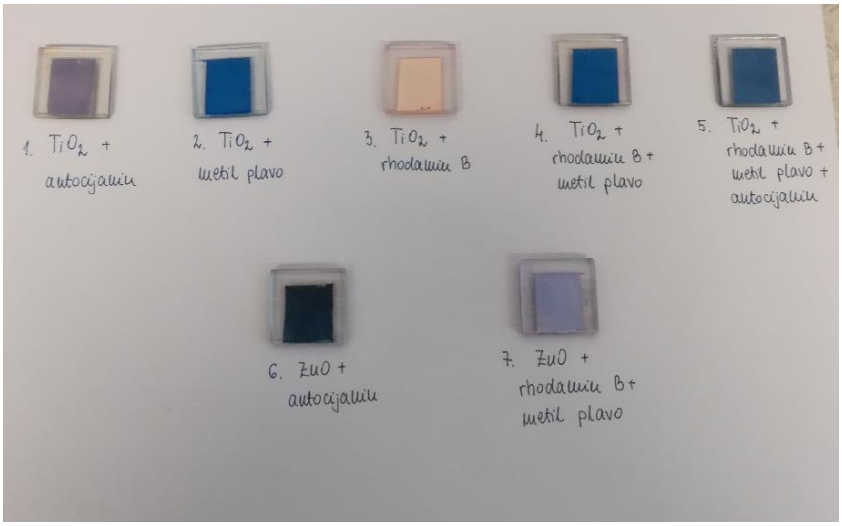
Diplomski rad *Eksperimentalni dio*

Ohlađena stakalca s poroznim slojem TiO_2 uronjena su u pripravljena bojila te ostavljena stajati 20 minuta (slika 30). Nakon 20 minuta stajanja stakalca su lagano isprana destiliranom vodom kako bi se uklonili ostaci bojila, a potom i etanolom kako bi se uklonila voda zaostala u porama TiO_2 sloja.



Slika 30. Uranjanje stakalaca s nanesenim oksidnim slojem u pripravljena bojila

Budući da se sloj ZnO lagano otapa, te kako bi se spriječilo otapanje sloja ZnO, kod stakalaca s poroznim slojem ZnO bojila su nanesena pomoću kapaljke te oprezno isprana destiliranom vodom. Sva stakalca s nanesenim oksidnim slojem i bojilom potom su kratko sušena u sušioniku pri temperaturi od 105 ^oC kako bi se uklonili eventualni ostaci vode. Nakon sušenja ostavljeni su stajati na zraku do korištenja (slika 31).

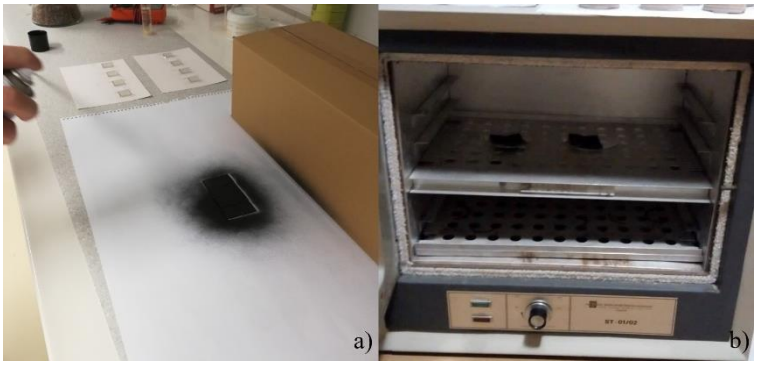


Slika 31. Osušena stakalca s oksidnim slojem i nanesenim bojilom

33

Faza 2: Izrada stakalaca s vodljivim grafitnim slojem

Na vodljivu stranu preostalih stakalaca koja služe kao katode solarnih ćelija, tehnikom naprskavanja nanesen je tanki sloj grafita (slika 32 a). Kako bi se uklonili ostaci organskog otapala, naneseni sloj sušen je u sušioniku pri temperaturi od 200 ^{o}C u trajanju od 30 minuta (slika 32 b).



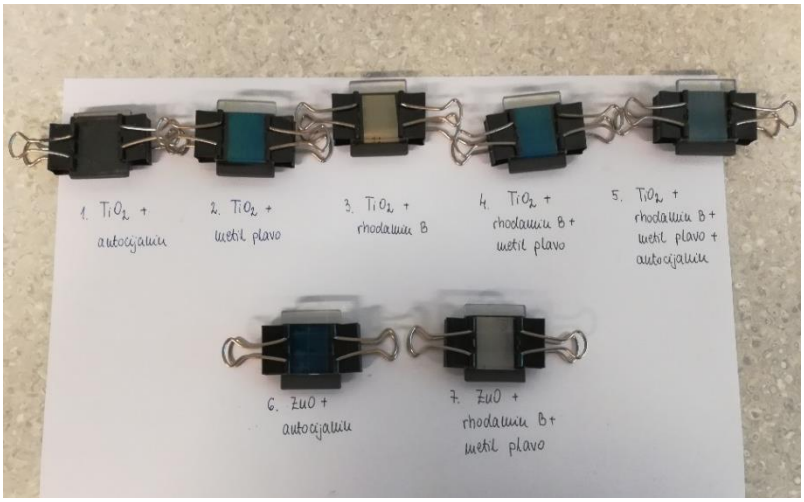
Slika 32. Nanošenje grafitnog sloja (a) i sušenje grafitnog sloja (b)

Faza 3: Spajanje stakalaca uz dodatak otopine elektrolita KI_3

Stakalce s poroznim slojem TiO_2, odnosno ZnO i apsorbiranim bojilom te stakalce s vodljivim grafitnim slojem pažljivo su sastavljeni sa slojevima prema unutra, ali djelomično smaknuti (oko 0,5 cm) te su pričvršćeni stezaljkama. Na suprotnim stranama stakalaca dodana je mala količina otopine elektrolita, KI_3, koja se jednoliko rasporedila kroz porozni sloj (slika 33). S površine stakalaca koja nije u kontaktu pomoću vatenog štapića uklonjeni su ostaci otopine elektrolita. Pripremljene solarne ćelije prikazane su na slici 34. U tablici 1 prikazane su oznake pripravljenih solarnih ćelija, vrsta oksidnog sloja te korišteno bojilo.



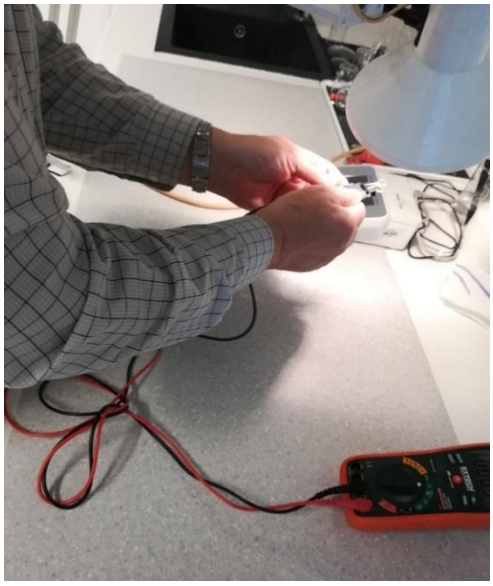
Slika 33. Dodatak otopine elektrolita



Slika 34. Izrađene solarne ćelije

Faza 4: Provjera funkcionalnosti pripravljenih ćelija

Provjera efikasnosti pripravljenih solarnih ćelija provedena je mjerenjem fotoinduciranog napona pri umjetnom osvjetljenju i pri sunčevoj svjetlosti u trajanju od 14 dana pomoću multimetra (slika 35). Pri tome je stakalce s poroznim slojem TiO_2, odnosno ZnO, predstavljalo anodu, a stakalce s vodljivim grafitnim slojem katodu. Nakon 7 dana mjerenja pri umjetnom osvjetljenju pripravljenim solarnim ćelijama dodana je nova količina otopine elektrolita, KI_3, te je mjerenje fotoinduciranog napona nastavljeno još 7 dana. Radi usporedbe dobivenih rezultata nakon 3 dana mjerenja provedeno je i jedno mjerenje fotoinduciranog napona pri sunčevoj svjetlosti.



Slika 35. Mjerenje fotoinduciranog napona pri umjetnom osvjetljenju pomoću multimetra

Tablica 1. Oznake solarnih ćelija, vrsta oksidnog sloja i korišteno bojilo

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

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 36. Mjerenja su provedena u području valnih duljina od 250 - 750 nm.



Slika 36. UV – Vis spektrofotometar

2.7. Identifikacija komponenti otopine antocijanina korištenjem HPLC uređaja

Kako bi se identificirale komponente pripravljene otopine antocijanina korištene kao fotooosjetljivo bojilo provedena je kromatografska analiza uzorka korištenjem uređaja za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti (HPLC) prikazanog na slici 37.



Slika 37. Korišteni HPLC uređaj

Provedena su dva mjerenja te je izračunata koncentracija detektiranih spojeva preko standardne krivulje standarda (malvidin-3-O-glukozid klorida).

3. REZULTATI I RASPRAVA

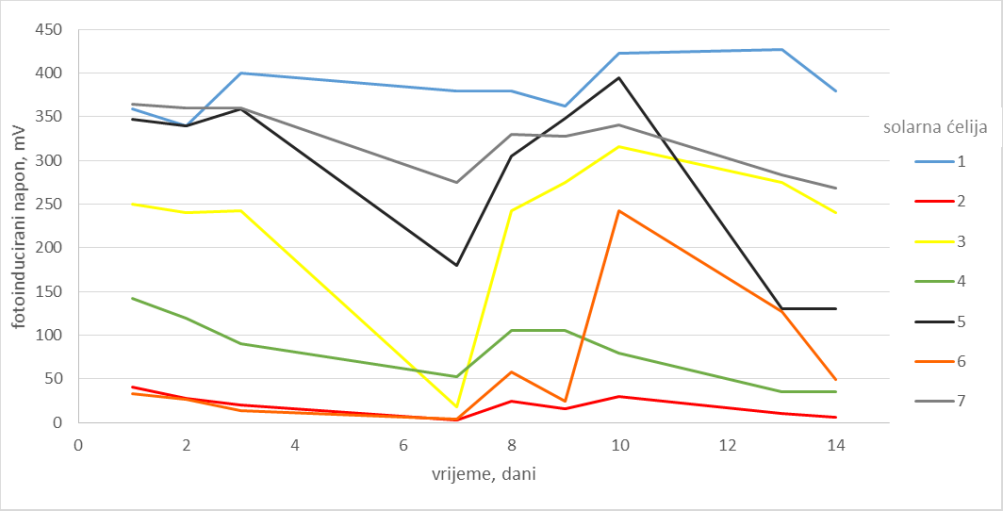
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Provjera funkcionalnosti izrađenih solarnih ćelija

Izrađenim solarnim ćelijama mjeren je fotoinducirani napon pri umjetnom osvjetljenju u trajanju od 14 dana. Nakon 7 dana mjerenja izrađenim ćelijama dodana je nova količina otopine elektrolita, te su mjerenja nastavljena još 7 dana. Rezultati mjerenja prikazani su tabelarno u tablici 2 te grafički na slici 38.

Tablica 2. Vrijednosti fotoinduciranog napona izrađenih solarnih ćelija tijekom 14 dana mjerenja

Solarna ćelija	1	2	3	4	5	6	7
	Fotoinducirani napon, mV						
1.dan	359	41	250	142	347	33	365
2. dan	340	28	240	120	340	27	360
3. dan	400	20	242	90	359	14	360
7. dan	380	3	18	53	180	4	275
8. dan	380	24	242	105	305	58	330
9. dan	362	16	275	106	348	25	328
10. dan	423	30	316	80	395	242	341
13. dan	427	11	275	35	130	127	283
14. dan	380	6	240	35	130	49	268



Slika 38. Ovisnost fotoinduciranog napona o vremenu

Vrijednosti fotoinduciranog napona (tablica 2) mjerenog prvi dan, nedugo nakon konstruiranja solarnih ćelija kreću se u rasponu od 33 - 365 mV. Dobivena vrijednost napona ovisi o više čimbenika kao što su vrsta, debljina i kvaliteta nanesenog oksidnog sloja, poroznost nanesenog sloja, a također i korišteno fotoosjetljivo bojilo i njegove karakteristike. Solarne ćelije 1, 5 i 7 dale su očekivano visoke vrijednosti fotoinduciranog napona, koje se kreću u rasponu od 347 - 365 mV, dok su solarne ćelije 2 i 6 dale jako niske vrijednosti napona (41 mV, odnosno 33 mV). Solarne ćelije 3 i 4 pokazale su nešto slabije vrijednosti fotoinduciranog napona (250mV, odnosno 142 mV) u odnosu na očekivano[34], ali su vrijednosti i dalje bile zadovoljavajuće. Razlike u dobivenim vrijednostima fotoinduciranog napona povezane su s prethodno navedenim čimbenicima. Tako je solarna ćelija 1, u kojoj se kao oksidni sloj koristio porozni sloj TiO_2 uz antocijanin kao bojilo, dala zadovoljavajuće vrijednosti napona (359 mV), dok je solarna ćelija 6, u kojoj je oksidni sloj bio porozni sloj ZnO uz antocijanin kao bojilo, dala vrlo nisku vrijednost napona (33 mV). Razlog tome mogu biti karakteristike samog oksidnog sloja ZnO, njegova debljina, poroznost kao i kvaliteta priprave. Također, tijekom priprave, otopina antocijanina blago je zakiseljena s 0,3% klorovodične kiseline, a budući da sloj ZnO ima sklonost laganog otapanja i stvaranja kompleksa s molekulama bojila u kiseloj sredini, moguće je da je tijekom kontakta oksidnog sloja ZnO i blago zakiseljene otopine antocijanina došlo do otapanja sloja i stvaranja kompleksa s molekulama bojila, što je rezultiralo niskom vrijednošću fotoinduciranog napona. Ta se mogućnost može potvrditi i usporedbom sa solarnom ćelijom 7, gdje je kao oksidni sloj nanesen sloj ZnO uz kombinaciju metil plavog i rhodamina B kao bojila. Navedena kombinacija bojila pripremljena je u 96% - tnoj otopini etanola, bez zakiseljavanja, te je dobivena vrijednost fotoinduciranog napona bila zadovoljavajuća (365 mV).

Tablica 3. Vrijednosti fotoinduciranog napona nakon 7 dana mjerenja, prije i nakon dodatka nove količine otopine elektrolita

Solarna ćelija	Prije dodatka elektrolita	Nakon dodatka elektrolita
	Fotoinducirani napon, mV	
1	380	402
2	3	30
3	18	258
4	53	170
5	180	342
6	4	208
7	275	353

Tijekom idućih par dana vrijednosti fotoinduciranih napona blago su opadale, a razlog tome je sušenje i hlapljenje elektrolita što je uzrokovalo smanjenje njegove učinkovitosti. Nakon 7 dana mjerenja uočen je veći pad fotoinduciranog napona, posebice kod solarnih ćelija 2 i 6, za koje su vrijednosti fotoinduciranog napona pale na vrlo niske vrijednosti (3mV, odnosno 4 mV). Svim solarnim ćelijama je stoga dodana nova količina otopine elektrolita[35] te su uspoređene vrijednosti fotoinduciranog napona prije i nakon dodatka nove količine otopine elektrolita. Prema rezultatima mjerenja, prikazanim u tablici 3, vidljivo je da novi dodatak male količine otopine elektrolita dovodi do porasta vrijednosti fotoinduciranog napona za sve ćelije, a posebice se uočava kod solarne ćelije 6 za koju je vrijednost fotoinduciranog napona s 4 mV porasla na 208 mV nakon dodatka nove količine elektrolita. Time se može potvrditi jedna od uloga elektrolita u solarnim ćelijama, a to je upravo regeneracija izgubljenih elektrona iz korištenih fotoosjetljivih bojila koja može produžiti vijek trajanja solarnih ćelija. Problem sušenja elektrolita u praksi može se riješiti hermetičkim zatvaranjem solarne ćelije te korištenjem elektrolita u obliku gela.

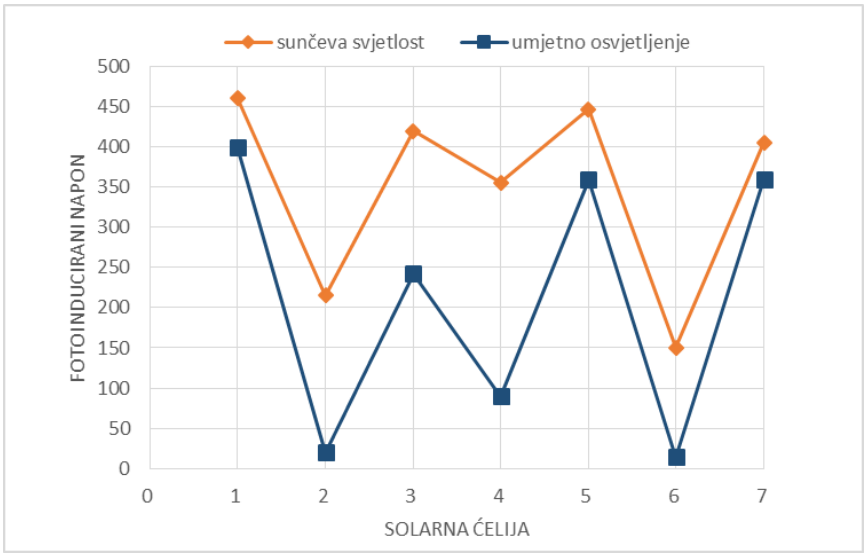
Najveća vrijednost fotoinduciranog napona tijekom 14 dana mjerenja zabilježena je kod solarne ćelije 1 s oksidnim slojem TiO_2 i antocijaninom kao bojilom, a iznosila je 427 mV. Ista ćelija je pokazala i najmanji pad napona tijekom 14 dana mjerenja. Solarna ćelija 5, s oksidnim slojem TiO_2 i bojilom u kombinaciji metil plavog, rhodamina B i antocijanina, te solarna ćelija 7 s oksidnim slojem ZnO i bojilom u kombinaciji metil plavog i rhodamina B, također su dale zadovoljavajuće rezultate uz maksimalne vrijednosti fotoinduciranog napona od 395 mV za solarnu ćeliju 5, odnosno 365 mV za solarnu ćeliju 7, uz nešto veći pad napona tijekom 14 dana mjerenja. Najmanja vrijednost fotoinduciranog napona zabilježena je kod solarne ćelije 2 s oksidnim slojem TiO_2 uz metil plavo kao bojilo te je iznosila 3 mV, a ista ćelija pokazala je i najlošije rezultate tijekom 14 dana mjerenja, gdje vrijednost napona nije prešla 50 mV. Slično se može reći i za solarnu ćeliju 6 (s oksidnim slojem ZnO i antocijaninom kao bojilom) kod koje je do nekog značajnijeg porasta fotoinduciranog napona došlo tek deseti dan mjerenja (242 mV), nakon čega je opet uslijedio pad. Solarne ćelije 3 (s oksidnim slojem TiO_2 i rhodaminom B kao bojilom) i 4 (s oksidnim slojem TiO_2 te metil plavim i rhodaminom B kao bojilom) pokazale su nešto niže vrijednosti fotoinduciranog napona s maksimalnom vrijednošću napona od 316 mV za solarnu ćeliju 3, odnosno 142 mV za solarnu ćeliju 4, kao i malo veći pad napona tijekom 14 dana mjerenja u odnosu na najdjelotvorniju solarnu ćeliju 1. Usporedbom dobivenih rezultata za solarne ćelije 4 i 7, kod kojih je u oba slučaja kao bojilo korištena kombinacija metil

plavog i rhodamina B, uz različite oksidne slojeve, vidljivo je da je puno veće vrijednosti fotoinduciranog napona postigla ćelija 7 s oksidnim slojem ZnO uz navedenu kombinaciju bojila, te se može reći da je u ovom slučaju taj oksidni sloj puno bolji izbor u odnosu na TiO_2, a to je također važno i s ekonomskog gledišta, budući da su ZnO nanočestice znatno jeftinije od odgovarajućih TiO_2 nanočestica. Na temelju dobivenih rezultata može se potvrditi da priprava učinkovite solarne ćelije ovisi o vrsti i kvaliteti nanesenog oksidnog sloja, uvjetima i kvaliteti njegove priprave, a također ovisi i o korištenom fotoosjetljivom bojilu te njegovim karakteristikama i načinom priprave.

Radi usporedbe dobivenih rezultata, nakon 3 dana mjerenja provedeno je i mjerenje fotoinduciranog napona pri sunčevoj svjetlosti te su dobivene vrijednosti uspoređene s vrijednostima dobivenim mjerenjem fotoinduciranog napona pri umjetnom osvjetljenju. Vrijednosti mjerenja prikazane su tabelarno u tablici 4, kao i grafički (slika 39). Na temelju dobivenih vrijednosti uočava se da su vrijednosti fotoinduciranog napona mjerenog pri sunčevoj svjetlosti za sve pripravljene ćelije veće u odnosu na vrijednosti dobivene mjerenjem fotoinduciranog napona pri umjetnom osvjetljenju, što se posebice vidi kod solarne ćelije 2 gdje je vrijednost fotoinduciranog napona pri sunčevom osvjetljenju (215 mV) čak 10 puta veća u odnosu na vrijednost pri umjetnom osvjetljenju (20 mV). To je i očekivano budući da spektar sunčevog zračenja obuhvaća šire područje valnih duljina nego spektar zračenja korištene žarulje, a također je i intenzitet sunčeva zračenja veći nego intenzitet umjetnog osvjetljenja, odnosno korištene žarulje.

Tablica 4. Vrijednosti fotoinduciranog napona pri sunčevoj svjetlosti i umjetnom osvjetljenju nakon 3 dana mjerenja

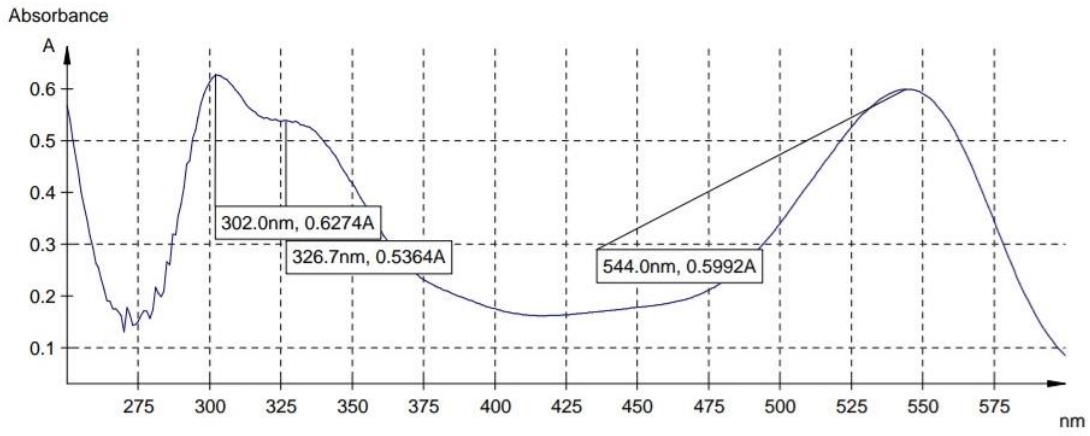
Solarna ćelija	Umjetno osvjetljenje	Sunčeva svjetlost
	Fotoinducirani napon, mV	
1	400	461
2	20	215
3	242	420
4	90	356
5	359	447
6	14	150
7	360	406



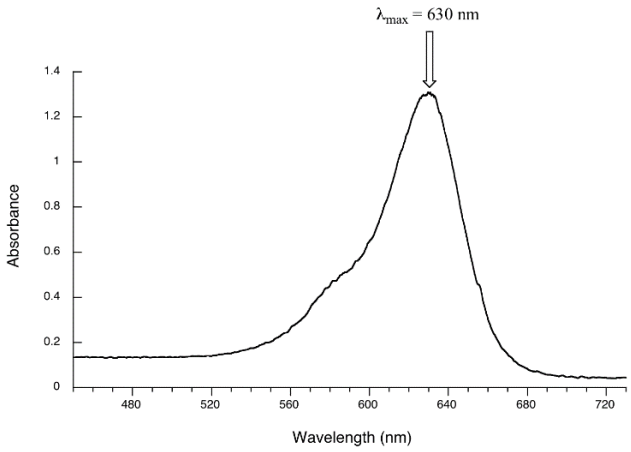
Slika 39. Vrijednosti fotoinduciranog napona solarnih ćelija pri sunčevoj svjetlosti i umjetnom osvjetljenju nakon 3 dana mjerenja

3.2. Analiza UV - Vis spektara pripravljenih fotoosjetljivih bojila

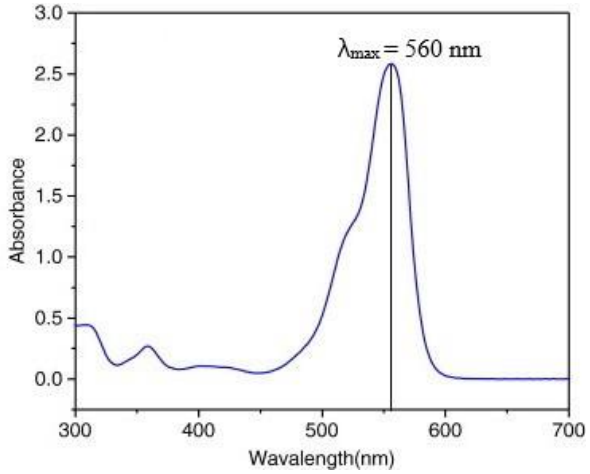
Analizirani su snimljeni UV - Vis spektri pripravljenih fotoosjetljivih bojila koji su prikazani na slikama 40 (antocijanin), 43 (metil plavo + rhodamin B) i 44 (metil plavo + rhodamin B + antocijanin). Budući da su rhodamin B i metil plavo komercijalne kemikalije, snimke UV - Vis spektra prikazane na slici 41 (metil plavo)[36], odnosno 42 (rhodamin B)[37] preuzete su iz literature.



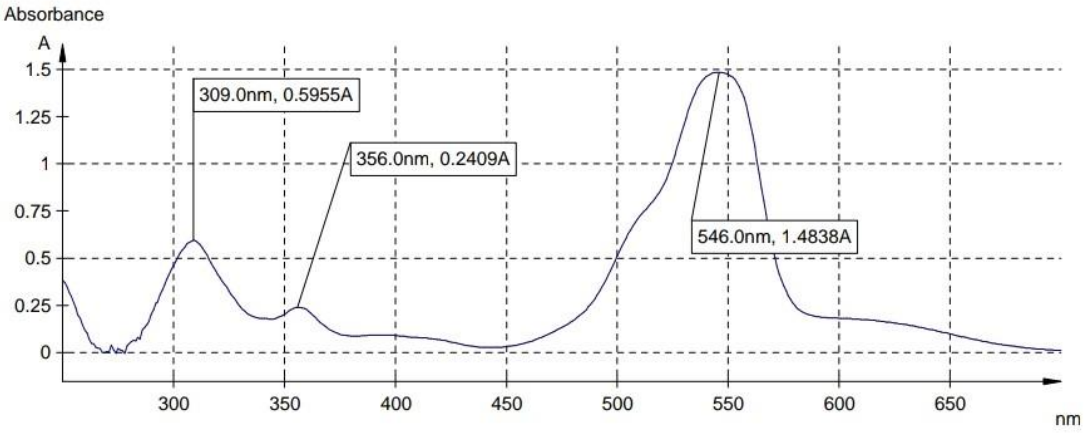
Slika 40. UV - Vis spektar antocijanina



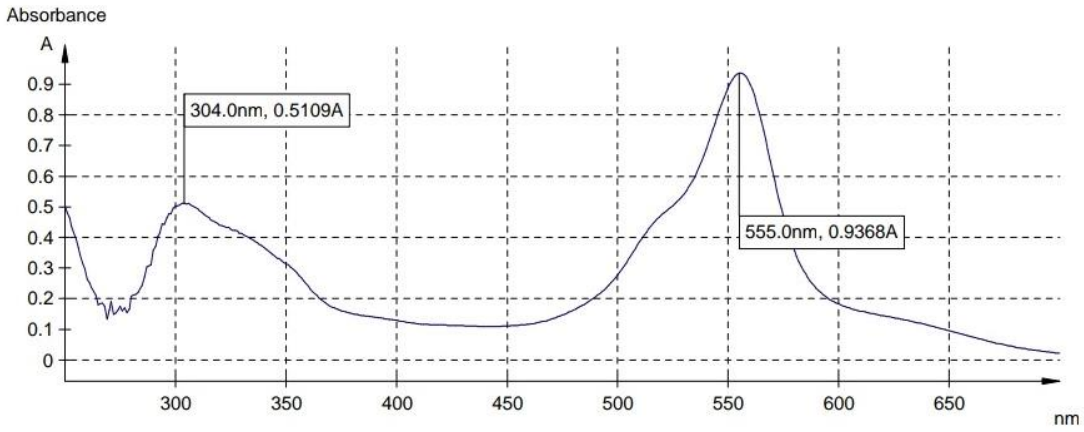
Slika 41. UV - Vis spektar metil plavog[36]



Slika 42. UV - Vis spektar rhodamina B[37]



Slika 43. UV - Vis spektar kombinacije metil plavog i rhodamina B



Slika 44. UV - Vis spektar kombinacije metil plavog, rhodamina B i antocijanina

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

Fotoosjetljivo bojilo	λ_{max}, nm
antocijanin	544
metil plavo	630
rhodamin B	560
metil plavo + rhodamin B	546
metil plavo + rhodamin B + antocijanin	555

Analizom snimljenih spektara utvrđeno je da je valno područje apsorpcije vidljivog zračenja korištenih bojila od 450 - 680 nm. Također, u tablici 5 prikazane su vrijednosti valnih duljina (λ_{max}) pri apsorpcijskim maksimumima analiziranih fotoosjetljivih bojila. Najšire valno područje apsorpcije ima otopina antocijanina (slika 40) čije se vrijednosti valnih duljina kreću od 450 - 600 nm s apsorpcijskim maksimumom pri valnoj duljini λ_{max} = 544 nm, dok najuže valno područje apsorpcije (560 - 680 nm) ima otopina metil plavog (slika 41) s apsorpcijskim maksimumom pri valnoj duljini λ_{max} = 630 nm. Budući da antocijanin ima šire valno područje apsorpcije, te apsorpcijski maksimum pri nižoj valnoj duljini, sposoban je apsorbirati više energije. Time će i učinkovitost pretvorbe biti veća, što potvrđuju i rezultati mjerenja fotoinduciranog napona, pa će antocijanin biti prikladnije i kvalitetnije bojilo za primjenu u solarnim ćelijama u odnosu na metil plavo.

Iako rhodamin B ima usko valno područje apsorpcije (480 - 600 nm) također se pokazalo boljim bojilom za primjenu u solarnim ćelijama u odnosu na metil plavo, budući da apsorpcijski maksimum postiže pri nižoj valnoj duljini (λ_{max} = 560 nm) u odnosu na metil plavo.

3.3. HPLC analiza otopine antocijanina

U svrhu identificiranja spojeva prisutnih u otopini antocijanina pripravljenoj ekstrakcijom iz cvijeta hibiskusa provedena su dva mjerenja, te je preko standardne krivulje standarda (malvidin-3-O-glukozid klorida) izračunata koncentracija detektiranih spojeva. Detektirani spojevi, kao i njihova koncentracija prikazani su u tablici 6, dok se dobiveni kromatogrami nalaze u prilogu.

Tablica 6. Detektirani spojevi antocijanina i njihova koncentracija

	Mjerenje 1	Mjerenje 2
detektirani spoj	**koncentracija, µg/mL**	
delfidin-3-O-glukozid	133,65	138,69
cijanidin-3-O-glukozid	118,02	117,61

Detektirana su dva aktivna spoja antocijanina: delfidin-3-O-glukozid i cijanidin-3-O-glukozid masenih koncentracija prikazanih u tablici 6, što se podudara s nekim istraživanjima[38] koja su otkrila da ekstrakt cvijeta hibiskusa ima visok sadržaj antocijanina, uključujući četiri glavna antocijanina delfinidin-3-sambubiocid, cianidin-3-sambubiocid, delfinidin-3-glukozid i cianidin-3-glukozid.

4. ZAKLJUČAK

4. ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Moguća je izrada učinkovite solarne ćelije na osnovi nanokristaličnog TiO_2 uz fotoosjetljivo bojilo antocijanin ekstrahirano iz suhog cvijeta hibiskusa s vrijednostima fotoinduciranog napona do 430 mV.
- Nanokristalični ZnO u određenim uvjetima može poslužiti kao ekonomična alternativa za nanokristalični TiO_2.
- Kombinacijom bojila metil plavog, rhodamina B i antocijanina uz oksidni sloj na osnovi nanokristaličnog TiO_2, te kombinacijom bojila metil plavog i rhodamina B uz oksidni sloj na osnovi nanokristaličnog ZnO također je moguća izrada učinkovite solarne ćelije.
- Solarna ćelija uz metil plavo kao fotoosjetljivo bojilo nije dala zadovoljavajuće vrijednosti fotoinduciranog napona, stoga metil plavo kao samostalno bojilo nije prikladno za primjenu u solarnim ćelijama. Međutim metil plavo u kombinaciji s rhodaminom B te antocijaninom kao fotoosjetljivo bojilo daje zadovoljavajuće rezultate te se može primijeniti u solarnim ćelijama.
- Rhodamin B je kao fotoosjetljivo bojilo dalo nešto niže vrijednosti fotoinduciranog napona u odnosu na očekivano, ali je i dalje prikladno bojilo za primjenu u solarnim ćelijama.
- Dodatak nove količine otopine elektrolita (KI_3), nakon prvotnog pada napona, dovodi do regeneracije DSSC solarnih ćelija.

5. LITERATURA

5. LITERATURA

1. L. M. Fraas, *Low - Cost Solar Electric Power,* Springer International Publishing, Cham 2014.
2. https://www.indiamart.com/proddetail/solar-power-panel-14994134255.html (23. lipanj 2019.)
3. https://www.physics-and-radio-electronics.com/blog/photoelectric-effect (23. lipanj 2019.)
4. Lj. Majdandžić, *Fotonaponski sustavi,* Tehnička škola Ruđera Boškovića u Zagrebu, Zagreb, 2013.
5. H. S. Rauschenbach, *The Principles and Technology of Photovoltaic Energy Conversion,* Springer International Publishing, New York, 1976.
6. L. A. Dobrzański, A. Drygała, M. Giedroć, M. Macek, *Monocrystalline silicon solar cells applied in photovoltaic system,* Journal of Achievments in Materials and Manufacturing Engineering, 53, 2013., str. 7 - 13
7. http://www.tindosolar.com.au/learn-more/poly-vs-mono-crystalline (25. lipanj 2019.)
8. M. Burgelman, S. Degrave, P. Nollet, *Modelling polycrystalline semiconductor solar cells,* Thin Solid Films, 361, 2000., str. 527 - 532
9. D. Shi, Z. Guo, N. Bedford, *Nanomaterials and Devices,* Elsevier Inc, Houston, 2015.
10. www.indiamart.com/proddetail/amorphous-silicon-solar-cell-13679537662.html (25. lipanj 2019.)
11. C. Huang, W. Chuang *Dependence of performance parameters of CdTe solar cells on semiconductor properties studied by using SCAPS-1D,* Vacuum, 118, 2015., str. 32 – 37
12. https://www.rednewswire.com/global-cdte-thin-film-solar-cell-market-2018-first-solar-calyxo-antec-solar-energy-ag/ (25. lipanj 2019.)
13. K. Decock, M. Burgelman, J. Lauwaert, *Characterization of graded CIGS solar cells,* Energy Procedia, 2, 2010., str. 49 - 54
14. http://www.izovac.com/en/technology/cigs/ (25. lipanj 2019.)
15. https://www.altenergymag.com/article/2018/05/quantum-dot-solar-cells-are-coming/28547/ (2. srpanj 2019.)
16. https://www.solarnovus.com/quantum-dot-solar-cell-achievs-world-record-7-efficiency_N5475.html/ (3. srpanj 2019.)
17. M. Prudenziati, J. Hormadaly, *Printed Films,* Elsevier Inc, Amsterdam, 2012.

18. https://www.thecivilengineer.org/news-center/latest-news/item/926-fullerene-free-polymer-solar-cells-exhibiting-great-efficiency-and-stability-have-been-invented (8. srpanj 2019.)

19. P. Dabić, D. Barbir, *Novi anorganski materijali*, Laboratorijske vježbe, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2013.

20. 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., str. 13 - 18

21. M. Eslamian, *Spray-on Thin Film PV Solar Cells: Advances, Potentials and Challenges*, Coatings, 4, 2014., str. 60 - 84

22. J. P. Correa – Baena, *Doped-Tin Oxide Aerogels in Dye-Sensitized Solar Cells*, University of Connecticut, Connecticut, 2014.

23. https://www.researchgate.net/figure/Typical-configuration-of-a-DSSC_fig1_221919561/ (2. kolovoz 2019.)

24. N. Sofyan, A. Ridhova, A. H. Yuwono, A. Udhiarto, *Fabrication of Solar Cells with TiO_2 Nanoparticles Sensitized using Natural Dye Extracted from Mangosteen Pericarps*, International Journal of Technology, 6, 2017., str. 1229-1238

25. S. Ueno, N. Hitachi, S. Fujihara, *Nanostructural control of ZnO photoelectrodes for enhancing solar energy conversion efficiency in dye-sensitised solar cells*, Faculty of Science and Technology, Keio University, Yokohama 2011.

26. A. Karim, *Improvement of anthocyanins extraction from Hibiscus sabdariffa by coupling solvent and DIC process*, University of La Rochelle - Pole science and Technology, La Rochelle, 2007.

27. E. Danladi, A. Muhammad, M. Idodo, E. Danladi, F. Aungwa, S. Sunday, *Dye-Sensitized Solar Cells Using Natural Dyes Extracted from Roselle (Hibiscus Sabdariffa) Flowers and Pawpaw (Carica Papaya) Leaves as Sensitizers*, Journal of Energy and Natural Resources, 5, 2016., str. 11 - 15

28. https://www.researchgate.net/publication/248510222_The_stability_of_pelargonidin-based_anthocyanins_at_varying_water_activity (23. kolovoz 2019.)

29. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/234141 (15. rujan 2019.)

30. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/m6900 (15. rujan 2019.)

31. Nj. Radić, L. Kukoč Modun, *Uvod u analitičku kemiju,* Školska knjiga, Zagreb, 2016.

32. https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_Illinois_Springfield/Introduction_to_Organic_Spectroscopy/ (3. listopad 2019.)

33. https://www.laboratory-journal.com/applications/analytics/hplc-analysis/ (3. listopad 2019.)

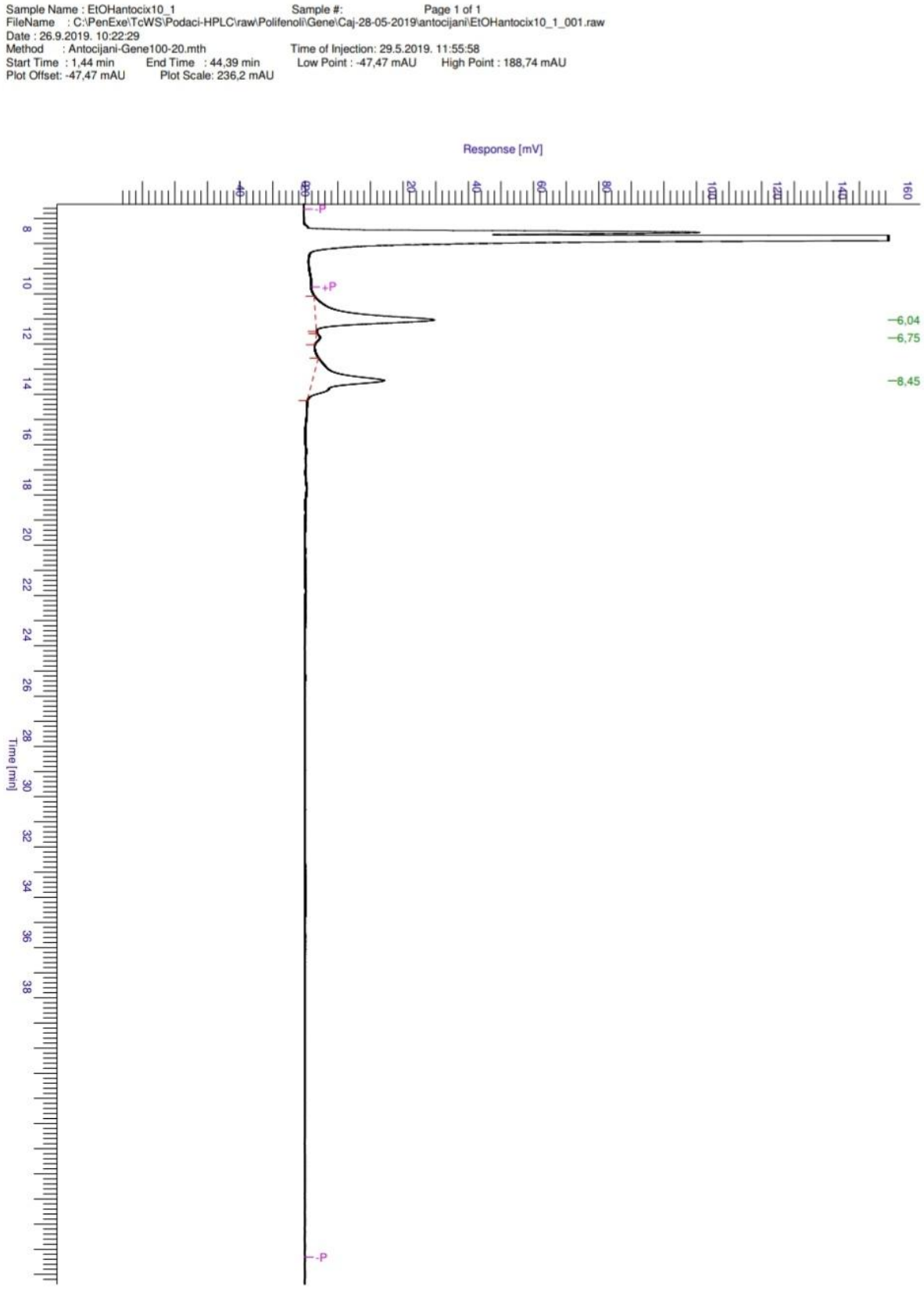
34. H. Abdulelah, B. Ali, M. A. Mahdi, A. Q. Abdullah, J. J. Hassan, H. F. Al-Taay, P. Jennings, *Fabrication and Characterization of Porous CdS/Dye Sensitized Solar Cells*, Journal of Solar Energy, 2016, 2016., str 34 – 41
35. A. Galić, Utjecaj načina priprave nanokristaličnog sloja TiO_2 na efikasnost fotonaponske ćelije, Završni rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2016.
36. https://courses.lumenlearning.com/suny-mccorganicchemistry/chapter/interpreting-uv-spectra (28. rujan 2019.)
37. 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., str. 109 - 111.
38. C. Grajeda-Iglesias, M. C. Figueroa-Espinoza, N. Barouh, B. Baréa, A. Fernandes, V. Freitas, E. Salas, *Isolation and Characterization of Anthocyanins from Hibiscus sabdariffa Flowers*, Journal of natural products, 79, 2016., str. 1709 - 1718

6. PRILOG

6. PRILOG



Slika 45. Kromatogram (mjerenje 1)



Slika 46. Kromatogram (mjerenje 2)