

Izrada solarnih ćelija na osnovi nanokristaličnog ZnO

Ćerdić, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:420047>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

IZRADA SOLARNIH ČELIJA NA OSNOVI NANOKRISTALIČNOG ZnO

DIPLOMSKI RAD

PETRA ČERDIĆ

Matični broj: 279

Split, listopad 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI SUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: MATERIJALI

IZRADA SOLARNIH ČELIJA NA OSNOVI NANOKRISTALIČNOG ZnO

DIPLOMSKI RAD

PETRA ČERDIĆ

Matični broj: 279

Split, listopad 2021.

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

MANUFACTURING SOLAR CELLS BASED ON NANOCRYSTALLIC ZnO

DIPLOMA THESIS

PETRA ČERDIĆ

Parent number: 279

Split, October 2021.

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 6. elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 15. i 16. prosinca 2020. godine.

Mentor: prof. dr. sc. Pero Dabić

Pomoć pri izradi: Anđela Čović, mag. inž. kem. inž.

Izrada solarnih ćelija na osnovi nanokristaličnog ZnO

Petra Čerdić, 279

Sažetak: U radu su pripravljene DSSC solarne ćelije na bazi nanokristaličnog cink(II) oksida te je kroz četrnaest dana mjeren fotoinducirani napon pod umjetnim osvjetljenjem. Pasta nanokristaličnog ZnO pripremljena je na dva načina, jedan s kiselinom, a drugi s alkoholom te se na taj način promatrao utjecaj tih otapala na kvalitetu poroznog sloja. U obje paste dodan je neionski dispergent Triton-X 100, koji služi kao sredstvo za kvašenje te pomaže dobivanju kompaktnog poroznog sloja koji dobro prijanja za površinu. Stakalca s nanosenim tankim slojem nanokristaličnog ZnO termički su obrađena te proučavana digitalnim mikroskopom. Također, radi usporedbe aktivnosti sintetskih i prirodnih bojila, korišteno je N3 sintetsko bojlo i antocijanin koji je prirodni pigment ekstrahiran u etanolu iz suhog cvijeta hibiskusa. Izmjereni su UV-Vis spektri korištenih bojila. Rezultati ispitivanja pokazuju da sve ćelije pripravljene i s kiselinom i s alkoholom, pokazuju više vrijednosti fotoinduciranog napona primjenom antocijana kao bojila.

Glavne riječi: solarna ćelija, DSSC, nanoprah ZnO, fotoosjetljivo bojilo, N3, antocijani

Rad sadrži: 51 stranicu, 41 sliku, 4 tablice, 46 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Vanja Martinac – predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Damir Barbir – član
3. prof. dr. sc. Pero Dabić – član mentor

Datum obrane: 27.10.2021.

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, 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 Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, 6th electric session from December 15th and 16th 2020.

Mentor: Pero Dabić, full professor, Ph. D.

Technical assistance: Anđela Čović, Master eng. chem. eng.

Manufacturing solar cells based on nanocrystalline ZnO

Petra Čerdić, 279

Abstract: In this paper, DSSC solar cells based on nanocrystalline zinc(II) oxide were manufactured and over the period of fourteen days, photoinduced voltage was measured under the artificial light. Nanocrystalline paste of ZnO was made in two ways, first using acid and second using alcohol which made it possible to see the effect of the used solution on the quality of the layer. Both pastes were made with the addition of nonionic dispersion of Triton-X 100 that is used as wetting agent and helps to get compact layer. Plates with nanocrystalline layer of ZnO were analysed with digital microscope after thermal processing. For comparison of the dye activity two dyes were used, synthetic N3 and anthocyanin which is a natural pigment and was extracted into ethanol from dry hibiscus flower. UV-Vis spectra of the used dyes were determined. Results show that all cells made with alcohol and with acid show higher values of photoinduced voltage using anthocyanin as a dye

Keywords: solar cell, DSSC, ZnO nanopowder, photosensitive dye, N3, anthocyanin

Thesis contains: 51 pages, 41 figures, 4 tables, 46 references

Original in: Croatian

Defence committee

1. Ph. D. Vanja Martinac, full prof. – chair person
2. Ph. D. Damir Barbir, associate prof. – member
3. Ph. D. Pero Dabić, full prof. – supervisor

Defence date: 27th October 2021.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited 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 2021. godine.

ZAHVALA

Srdačno zahvaljujem svom mentoru, prof. dr. sc. Peri Dabiću na zalaganju, velikoj pomoći, strpljenju i savjetima tijekom izrade diplomskog rada. Zahvaljujem se i djelatnicima Zavoda za anorgansku tehnologiju koji su mi bili od pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada.

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, 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.

Petra Čerdić

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pregledom dostupnih literaturnih znanstvenih izvora, prikupiti podatke o mogućim tehnikama pripreme solanih ćelija s fotoosjetljivim bojilima uz nanokristalični ZnO.
- Na vodljivu površinu četiri stakalca nanijeti pastu nanokristaličnog ZnO pripremljenu uobičajenim postupkom za pripremu paste od nanokristaličnog TiO₂ (S1-S4), a za još četiri vodljiva stakalca pripremiti pastu nanokristaličnog ZnO bez primjene kiseline (S5-S8).
- Stakalca s nanesenim tankim slojem nanokristaličnog ZnO termički obraditi, prvo sušenjem na zraku te u laboratorijskom sušionku: 20 min pri 60 °C te 20 min pri 130 °C. Suha stakalca zagrijavati u laboratorijskoj peći 10 min pri 350 °C, 15 min pri 450 °C i 15 min pri 550 °C.
- Stakalca s termički obrađenim slojem nanokristaličnog ZnO uroniti 24 sata u pripremljenu otopinu komercijalnog bojila N3 (stakalca S1, S2, S5 i S6) te ostala četiri stakalca (S3, S4, S7 i S8) uroniti u otopinu antocijanina ekstahiranog iz suhog cvijeta hibiskusa.
- Na vodljivu stranu osam stakalaca nanijeti sloj grafita te ih sušiti jedan sat pri 60 °C i 30 min pri 250 °C.
- Izrađenim sunčanim ćelijama 14 dana mjeriti fotoinducirani napon uz umjetno osvjetljenje.

SAŽETAK

U radu su pripravljene DSSC solarne ćelije na bazi nanokristaličnog cink(II) oksida te je kroz četrnaest dana mjeren fotoinducirani napon pod umjetnim osvjetljenjem. Pasta nanokristaličnog ZnO pripremljena je na dva načina, jedan s kiselinom, a drugi s alkoholom te se na taj način promatrao utjecaj tih otapala na kvalitetu poroznog sloja. U obje paste dodan je neionski dispergent Triton-X 100, koji služi kao sredstvo za kvašenje te pomaže dobivanju kompaktnog poroznog sloja koji dobro prijanja za površinu. Stakalca s nanesenim tankim slojem nanokristaličnog ZnO termički su obrađena te proučavana digitalnim mikroskopom. Također, radi usporedbe aktivnosti sintetskih i prirodnih bojila, korišteno je N3 sintetsko bojlo i antocijanin koji je prirodni pigment ekstrahiran u etanolu iz suhog cvijeta hibiskusa. Izmjereni su UV-Vis spektri korištenih bojila. Rezultati ispitivanja pokazuju da sve ćelije pripravljene i s kiselinom i s alkoholom, pokazuju više vrijednosti fotoinduciranog napona primjenom antocijana kao bojila.

Ključne riječi: solarna ćelija, DSSC, nanoprah ZnO, fotoosjetljivo bojilo, N3, antocijanin

SUMMARY

In this paper, DSSC solar cells based on nanocrystal zinc(II) oxide were manufactured and over the period of fourteen days, photoinduced voltage was measured under the artificial light. Nanocrystal paste of ZnO was made in two ways, first using acid and second using alcohol which made it possible to see the effect of the used solution on the quality on the layer. Both pastes were made with the addition of nonionic dispersion of Triton-X 100 that is used as wetting agent and helps to get compact layer. Plates with nanocrystal layer of ZnO were analysed with digital microscope after thermic processing. For comparison of the dye activity two dyes were used, synthetic N3 and anthocyanin which is a natural pigment and was extracted into ethanol from dry hibiscus flower. UV-Vis spectra of the used dyes were determined. Results show that all cells made with alcohol and with acid show higher values of photoinduced voltage using anthocyanin as a dye

Keywords: solar cell, DSSC, ZnO nanopowder, photosensitive dye, N3, antocyanin

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	3
1.1. SOLARNA ČELIJA.....	3
1.2. FOTONAPONSKI EFEKT I PRINCIP PRETVORBE SOLARNE U ELEKTRIČNU ENERGIJU	4
1.3. VRSTE SOLARNIH ČELIJA	9
1.3.1. Solarne ćelije prve generacije	10
1.3.2. Solarne ćelije druge generacije	11
1.3.3. Solarne ćelije treće generacije	14
1.4. FOTOOSJETLJIVA BOJILA.....	21
1.4.1. N3 (rutenijev(II)cis-bis(izotiocijanat)-bis(2,2'-bipiridil- 4,4'dikarboksilna kiselina)	22
1.4.2. Antocijanin	22
1.5. UČINKOVITOST PRETVORBE SOLARNE ČELIJE.....	23
1.6. UV-Vis SPEKTROSKOPIJA.....	24
2. EKSPERIMENTALNI DIO	26
2.1. KORIŠTENI PRIBOR I KEMIČALIJE	26
2.2. PRIPRAVA FOTOOSJETLJIVIH ORGANSKIH BOJILA	27
2.2.1. Priprava otopine sintetskog bojila N3.....	27
2.2.2. Priprava otopine antocijanina ekstrakcijom iz suhog cvijeta hibiskusa	27
2.3. PRIPRAVA ZnO PASTE	28
2.3.1. Priprava paste nanokristaločnog ZnO uz kiselinu	29
2.3.2. Priprava paste nanokristaličnog ZnO uz alkohol.....	29
2.4. POSTUPAK IZRADE FOTONAPONSKIH ČELIJA	30

2.5. ODREĐIVANJE KVALITETE POROZNOG SLOJA ZnO I GRAFITA	35
2.6. MJERENJE APSORPCIJE FOTOOSJETLJIVIH BOJILA UV-Vis SPEKTROSKOPIJOM	35
3. REZULTATI I RASPRAVA	37
3.1. ANALIZA MIKROSKOPSKIH SNIMKI POROZNOG SLOJA ZnO I GRAFITA	37
3.2. REZULTATI ODREĐIVANJA POVRŠINSKE OTPORNOSTI.....	39
3.3. PROVJERA FUNKCIONALNOSTI SOLARNIH ČELIJA	39
3.4. ANALIZA UV-Vis SPEKTARA KORIŠTENIH FOTOOSJETLJIVIH BOJILA.....	45
4. ZAKLJUČCI.....	47
5. LITERATURA	48

UVOD

Svjetska energetska kriza zadnjih desetljeća nametnula je potrebu za racionaliziranjem potrošnje i pronalaženjem novih izvora kao zamjenu za konvencionalne izvore energije (fosilna goriva). Prema izvješću međunarodne agencije za energiju, 82% potrošene energije 2019. godine proizvedeno je iz fosilnih goriva, a predviđanja za 2035. godinu su smanjenje na 70%, prvenstveno zbog ekoloških problema uzrokovanih fosilnim gorivima kao i smanjenja svjetskih zaliha takvih oblika energije.¹

Alternativni ili obnovljivi izvori energije postali su tada predmetom istraživanja velikog broja znanstvenika. Pored toga što su neiscrpni, ovi izvori su najčišći te stoga i najprihvatljiviji s ekološke točke gledišta. Od svih dostupnih obnovljivih izvora energije, Sunce ima najveću zalihu. Za usporedbu, količina sunčeve energije koja dospije na Zemlju u jednom satu može zadovoljiti godinu dana energetske potrebe čovječanstva. Unatoč svim prednostima, korištenje sunčeve energije pokriva jako mali postotak energetske potrebe čovječanstva. Razlozi su nerazvijenost tehnologija koje služe iskorištavanju i pretvorbi sunčeve energije u oblik energije koja se može direktno koristiti, njeno skladištenje, ali i visoka cijena materijala i proizvodnih procesa takvih sustava.²

Jedan od načina iskorištavanja sunčeve energije je proizvodnja toplinske energije pomoću aktivnih i pasivnih sustava. U pasivnim sustavima se koristi prirodna cirkulacija, a aktivni sustavi imaju posebno izrađene kolektore i pumpe koji omogućuju prisilnu cirkulaciju radnog fluida koji prenosi toplinu.³

Najjednostavniji i najjeftiniji način je grijanje zraka, vode ili nekog drugog fluida pomoću solarnih kolektora. Takvi sustavi se najčešće postavljaju na krovove kuća i zgrada. Na taj način se dobiva topla voda ili neki drugi fluid korišten u kućanstvu, a također je moguće grijanje korištenjem cirkulacije toplog fluida kroz postavljene cijevi u kućanstvima. Još jedan način je koncentriranje solarne energije pomoću sustava zrcala pri čemu se stvara velika količina toplinske energije koja se može koristiti na prethodno opisane načine ili se može, u standardnim generatorima, pretvoriti u električnu energiju. Ovakvi sustavi mogu biti vrlo veliki te se najčešće grade u pustinjama, a služe za komercijalnu proizvodnju električne energije.

Najpoželjniji način iskorištavanja sunčeve energije je primjena fotonaponskih (solarnih) ćelija. U takvim sustavima dolazi do direktne pretvorbe sunčeve u električnu energiju. Fotonaponske ćelije izrađene su od pozitivnog i negativnog sloja. Prilikom pada fotona iz sunčevog zračenja na površinu ćelije, fotoni predaju svoju energiju na ćeliju, čime uzrokuju izbijanje ili ekscitaciju elektrona iz atoma koji zatim putuje prema drugoj strani fotonaponskog panela. Tako dolazi do stvaranja razlike potencijala, odnosno generira se električna struja. Sadašnja tehnologija izrade solarnih ćelija uglavnom je zasnovana na siliciju, čija je proizvodnja skupa. Takvi sustavi imaju malu učinkovitost te je cijena takve energije visoka. Navedeni problem može se riješiti smanjivanjem proizvodnih troškova fotonaponskih ćelija ili povećanjem učinkovitosti. Pored silicijevih (monokristalnih, polikristalnih i amorfni), razvijeni su i drugi tipovi fotonaponskih ćelija (CdTe, CIGS tankoslojne solarne ćelije, DSSC i dr.).

Zbog slabe učinkovitosti i visoke cijene, fotonaponske ćelije se ne koriste u dovoljnoj mjeri. Uglavnom se primjenjuju na mjestima na kojima nema drugih izvora energije, npr. sateliti, cestovni znakovi, telekomunikacijski tornjevi, udaljeni objekti, ali i za napajanje energijom malih potrošača, npr. satovi, džepna računala i signalna svjetla.⁴

1. OPĆI DIO

1.1. SOLARNA ČELIJA

Solarne ili fotonaponske ćelije su poluvodički uređaji za izravnu pretvorbu sunčeve u električnu energiju preko fotonaponskog efekta. Fotonaponski efekt predstavlja stvaranje napona na krajevima poluvodičkog elementa nakon izlaganja svjetlu, čime fotonaponska ćelija postaje izvor istosmjerne električne struje. Pojedinačne solarne ćelije izgrađuju solarni modul poznatiji kao solarni panel ili fotonaponska ploča, a više povezanih solarnih panela tvore solarno polje prikazano na slici 1. Preko 86% komercijalno proizvedenih solarnih ćelija temeljeno je na siliciju kao poluvodiču.⁵



Slika 1. Solarno polje⁶

Fotonaponski efekt, na kojem se zasniva rad fotonaponskih ćelija, otkrio je francuski fizičar E. Becquerel. On je prvi stvorio fotonapon tako što je srebrov klorid stavio u kiselinu, osvijetlio i spojio platinske elektrode čime je došlo do generiranja napona i struje.

Prvu solarnu ćeliju izradio je Charles Fritts, 1883. godine, od seleno kao poluvodiča obloženog tankim slojem zlata. Ovakve prve solarne ćelije imale su učinkovitost pretvorbe manju od 1% zbog čega nisu našle praktičnu primjenu. Prvu praktičnu solarnu silicijevu ćeliju razvio je R. Ohl, 1941. godine, s učinkovitošću do 5%. Trinaest godina kasnije, 1954. godine, skupina znanstvenika, D. Chapin, C. S. Fuller i G. Pearson u Bell laboratoriju (New Jersey, USA), proizvela je prvu modernu fotonaponsku ćeliju (silicijevu) s djelotvornošću od 6%. Većina današnjih komercijalnih solarnih ćelija ima učinkovitost od 15-20%.

Zbog visoke cijene proizvodnje, u početku su solarne ćelije korištene samo za opskrbu satelita električnom energijom. Prvi ovakav satelit, Vanguard 1, u svemir je lansiran 1958. godine te je Zemljinu orbitu okružio više od 197 000 puta tijekom 50 godina. Prvotni plan za napajanje satelita električnom energijom bile su baterije, ali na trup su dodani solarni paneli kako bi se produžilo trajanje misije. Ubrzo nakon toga, solarne ćelije nalaze veliku primjenu u svemirskim istraživanjima.

Naftna kriza 1970-ih godina potiče ulaganje u solarne fotonaponske tehnologije zbog predviđanja velikog poskupljenja nafte. Solarne ćelije prepoznate su kao odlična zamjena za opskrbu električnom energijom. U Exxon kompaniji, dr. E. Berman tada razvija jeftiniju solarnu ćeliju. On je otkrio kako je korištenje polikristala silicija jeftinije od korištenja monokristala. Tim otkrićem cijena solarnih ćelija pada i do pet puta. Tako je, 1982. godine, tvrtka Arco solar u Kaliforniji izgradila prvi solarni park koji je generirao 1000 kW/h energije.

Procjenjuje se da će u 21. stoljeću u zadovoljavanju potreba čovječanstva za električnom energijom dominirati fotonaponski sustavi. Cijena izrade ovakvih sustava, koja je i dalje visoka, ograničava njihovu primjenu na potrošačku elektroniku kao što su džepna računala, satovi, lampe, telekomunikacijska oprema te na područja gdje nema električne mreže.

Razvojem i usavršavanjem tehnologije izrade fotonaponskih sustava doći će do daljnjeg smanjivanja njihove cijene i rasta tržišta primjene ovakvih sustava, gdje oni mogu nadomjestiti čak i krovove i fasade, čime poboljšavaju toplinsku izolaciju stvarajući pri tome električnu energiju.^{7,8}

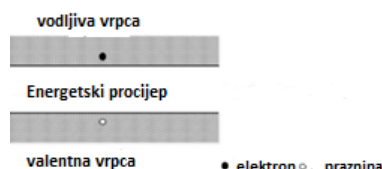
1.2. FOTONAPONSKI EFEKT I PRINCIP PRETVORBE SOLARNE U ELEKTRIČNU ENERGIJU

Fotonaponski efekt je pojava generiranja napona, odnosno razlike potencijala nakon što se materijal izloži svjetlu. Kada izvor svjetlosti, kao što je sunčeva svjetlost, obasja površinu materijala, elektroni u valentnoj vrpici apsorbiraju energiju, skaču u vodljivu vrpcu te tako postaju slobodni elektroni. Ovaj efekt predstavlja osnovu rada fotonaponskih sustava.⁹

Prema kvantnoj teoriji, svjetlo se može ponašati kao čestica ili val. Pri promatranju principa pretvorbe solarne u električnu energiju, promatra se čestična priroda svjetla, prema kojoj se svjetlo sastoji od malih čestica energije koji se nazivaju fotoni. Fotonaponske ćelije se sastoje od materijala koji apsorbira fotone s energijom većom od određenog minimuma energije. Taj minimum energije odgovara energiji potrebnoj elektronu da prijeđe u više energetska stanje. Fotonaponske ćelije mogu biti od anorganskih poluvodiča, molekula organskih struktura ili fotoelektrokemijske ćelije bazirane na interakciji između poluvodiča i elektrolita.

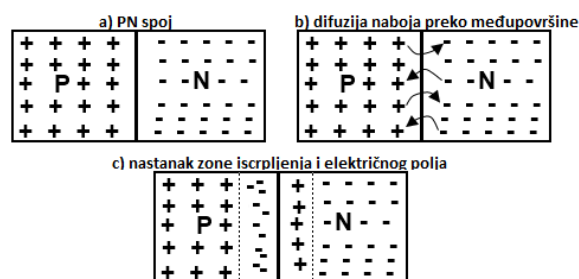
Kod anorganskih poluvodičkih materijala, kao što je silicij, elektroni imaju određenu energiju i popunjavaju energetske razine, tzv. vrpce. Vrpca koja sadrži elektrone s najvećom količinom energije naziva se valentna vrpca, a sljedeća moguća energetska razina, odnosno vrpca, naziva se vodljiva te je ona prazna. Dvije su vrpce razdvojene energetskim procijepom. Kada se takav materijal osvjetli, dolazi do apsorpcije fotona čime oni svoju energiju predaju elektronima u valentnoj vrpci. Ako je energija fotona veća od minimuma energije, izazvat će prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, odnosno iz stanja manje energije elektron prelazi u stanje veće energije. Minimum energije potrebne fotonu da izazove skok elektrona zapravo predstavlja energetska razliku dviju susjednih vrpca, valentne i vodljive.

Prelaskom elektrona preko energetske razine dolazi do sakupljanja slobodnog negativnog naboja u vodljivoj vrpci, dok u valentnoj vrpci ostaje slobodna praznina. Ta praznina naziva se rupa ili šupljina te ona nosi pozitivan naboj. Zapravo, apsorpcija energije fotona kod poluvodiča dovodi do stvaranja para, negativnog elektrona i pozitivne praznine (slika 2). Kod fotonaponskih ćelija, apsorpcijom formirani parovi elektrona i praznina se razdvajaju te odlaze prema suprotnim stranama ćelije, gdje se skupljaju i prolaze kroz vanjski krug čime daju struju, odnosno proizvode električnu iz solarne energije.¹⁰



Slika 2. Nastanak para elektron-praznina apsorpcijom fotona dovoljne količine energije

Poluvodiči korišteni u fotonaponskim ćelijama se često dopiraju, odnosno čistim poluvodičima se dodaju primjese. Svrha procesa je stvaranje mnoštva pokretnih elektrona ili praznina kao nositelja naboja. Razlikuju se p-tip i n-tip dopiranja. Tako nastaje pozitivan sloj gdje prevladavaju šupljine i negativni sloj u kojem prevladavaju slobodni elektroni. Kada se p-tip i n-tip poluvodiča spoje, nastaje tzv. PN-spoj (slika 3a). Tada, zbog razlike koncentracija slobodnih nositelja naboja, dolazi do difuzije naboja preko međupovršine, odnosno slobodni elektroni iz n-područja difundiraju do p-područja te istovremeno praznine iz p-područja difundiraju do n-područja (slika 3b). Na taj način dolazi do skupljanja negativnih elektrona uz p-područje i pozitivnih praznina uz n-područje. Između ta dva suprotno nabijena sloja, dolazi do stvaranja električnog polja te se to područje naziva zona iscrpljenja (slika 3c).^{11,12}



Slika 3. Nastanak PN spoja (a); difuzija naboja preko međupovršine (b); nastanak zone iscrpljenja i električnog polja (c)

Električno polje djeluje kao barijera koja sprječava daljnju difuziju nositelja naboja. Osvjetljenjem PN-spoja i nastankom para elektron-praznina u n ili p sloju dolazi do brze rekombinacije, odnosno elektron brzo popuni stvorenu prazninu i oslobodi se toplina. Ako foton svoju energiju preda atomu u zoni iscrpljenja uz nastanak para elektron-praznina, nastalo električno polje odvojiti će naboje prije nego što dođe do rekombinacije. Elektroni su privučeni u n-sloj, a praznine u p-sloj te se skupljaju na suprotnim stranama ćelije. Zbog razlike koncentracije naboja na suprotnim stranama ćelije dolazi do stvaranja razlike potencijala, odnosno generira se napon.

Fotonaponska ćelija je zapravo PN-spoj, odnosno poluvodička dioda, što znači da propušta struju samo u jednom smjeru. Prilikom osvjetljenja takve ćelije i nastanka slobodnih elektrona i šupljina, stvoreno električno polje pomaže odvajanju naboja. Ako

se na PN-spoj priključi izvor vanjskog napona u propusnom smjeru, tako da je pozitivan pol na p-strani, a negativan na n-strani, potekne stuja elektrona iz n-područja (slika 4).¹²



Slika 4. Spajanje PN spoja vanjskim strujnim krugom¹³

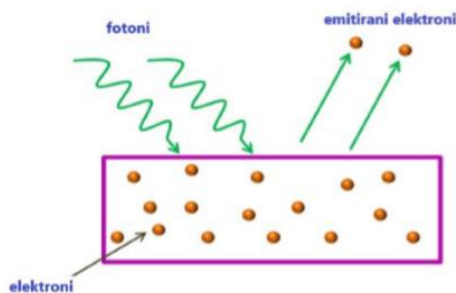
Fotoni s energijom manjom od energetskog procjepa neće biti apsorbirani dok su fotoni s energijom većom od energetskog procjepa apsorbirani, pri čemu se višak energije gubi u obliku topline. Taj gubitak viška energije fotona predstavlja ograničenje maksimalne učinkovitosti konvencionalnih solarnih ćelija.²

Za razliku od sustava s anorganskim poluvodičima, gdje su par elektron-praznina slabo vezani te se lako mogu odvojiti i kretati prema suprotnim stranama ćelije, kod fotonaponskih sustava s organskim molekulama, nakon apsorpcije dovoljne količine energije, dolazi do nastanka ekscitrona. Ekscitron zapravo predstavlja par elektron-praznina u pobuđenom (ekscitiranom) stanju, koji su povezani Coulombovim silama. Da bi ćelija mogla proizvoditi struju, potrebno je razdvojiti vezu stvorenu između elektrona i praznine kako bi se mogli slobodno kretati. Zato takve ćelije moraju biti dizajnirane na način da elektroni i praznine mogu stići do kraja ćelije prije nego se rekombiniraju. Pozitivno i negativno područje PN-spoja, tj. stvoreno električno polje pomaže razdvajanju ekscitrona, odnosno njihovoj difuziji. Pošto se rekombinacija ekscitrona, odnosno pad elektrona u prvobitno stanje kod organskih materijala događa jako brzo, zona iscrpljenja mora biti dovoljno tanka, tako da razdvojeni par elektron-praznina može doći do suprotnih strana ćelije. Time je ograničena debljina fotonaponske ćelije.¹⁰

Poseban tip fotonaponskih sustava su sustavi koji rade po principu fotoelektričnog efekta. Takvi sustavi predstavljaju fotoelektrokemijske ćelije. Oni direktno pretvaraju solarnu u električnu energiju pomoću interakcije poluvodičke elektrode i elektrolita.

Fotonaponski efekt izravno je vezan uz fotoelektrični efekt, no ta dva procesa su različita i potrebno ih je razlikovati. Kod fotoelektričnog efekta, nakon izlaganja dovoljnoj količini sunčevog zračenja, elektroni se oslobađaju s površine materijala. Kod fotonaponskog efekta, solarna ćelija apsorbira fotone koji uzrokuju stvaranje parova elektron-praznina. Ti nastali parovi se odvajaju pod utjecajem nastalog električnog polja, elektroni se gibaju prema n-području, a praznine prema p-području. Do pojave elektromotorne sile na krajevima ćelije dolazi zbog skupljanja elektrona i šupljina na odgovarajućim suprotnim stranama PN-spoja.^{10,14}

Fotoelektrični efekt, prikazan na slici 5, definira se kao fizikalna pojava prilikom koje elektromagnetsko zračenje dovoljno kratke valne duljine izaziva izbijanje elektrona s površine materijala. Elektroni će se emitirati s površine materijala samo ukoliko je frekvencija upadnog zračenja, odnosno frekvencija fotona, veća od granične frekvencije materijala. Fotoni sudarom s elektronom predaju svoju energiju te ako elektron apsorbira cijelokupnu energiju fotona. Time njegova energija postane veća od izlaznog rada materijala te će biti izbačen iz materijala. Izlazni elektroni kreću se prema drugoj strani panela stvarajući tako razliku potencijala, odnosno generira se električna struja. Izlazni rad materijala predstavlja energiju vezanja elektrona za molekulu ili atom.¹⁵



Slika 5. Fotoelektrični efekt¹⁶

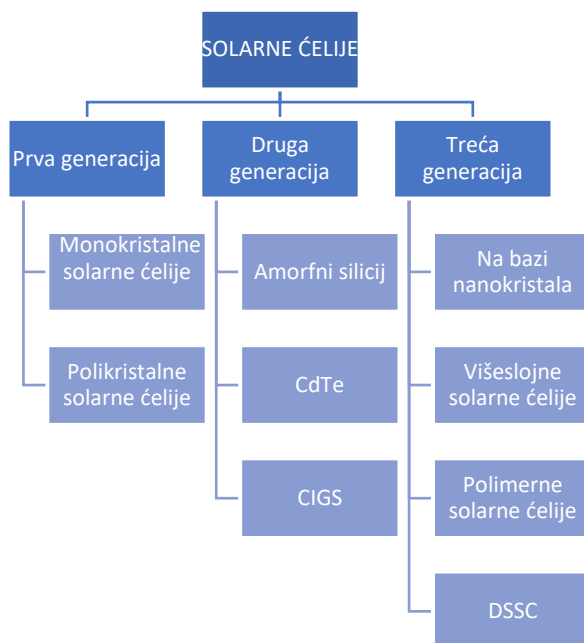
Prema tome, ulazni foton svjetlosti mora imati dovoljno veliku energiju da bi elektron mogao biti izbačen iz materijala. Povećanjem jakosti energije ulaznog elektromagnetskog zračenja povećava se broj izbačenih elektrona, ali se ne povećava energija pojedinog elektrona. Energija izbačenog elektrona ovisi samo o frekvenciji

ulaznih fotona s kojom je proporcionalna. Prema tome, fotoelektrični efekt je interakcija dviju čestica, ulaznog fotona i izbačenog elektrona.¹⁷

Svi se tipovi fotonaponskih ćelija temelje na apsorpciji fotona s dovoljnom količinom energije, nastanka parova elektron-praznina ili slobodnih elektrona te njihovom odvajanju i skupljanju na suprotnim stranama ćelije.¹⁰

1.3. VRSTE SOLARNIH ĆELIJA

Solarne ćelije se, s obzirom na materijal korišten za njihovu proizvodnju i tehnologije primjenjene u proizvodnji, dijele u tri generacije (slika 6). U prvu generaciju spadaju solarne ćelije temeljene na kristalnom siliciju. Solarne ćelije druge generacije su temeljene na tehnologiji tankog filma, a treću generaciju čine solarne ćelije temeljene na nanokristalima i nanoporoznim materijalima.¹⁸



Slika 6. Podjela solarnih ćelija

1.3.1. Solarne ćelije prve generacije

Prvu generaciju predstavljaju solarne ćelije proizvedene od kristalnog silicija. To su najstarije komercijalno dostupne solarne ćelije koje zbog velike učinkovitosti, razvijene tehnologije, dobre izvedbe i stabilnog rada i danas dominiraju, s udjelom od preko 86% na tržištu solarnih ćelija. Glavni nedostatak solarnih ćelija na bazi kristalnog silicija je loša apsorpcija svjetla, zbog čega su potrebni deblji slojevi čime cijena značajno raste. Prva generacija se dijeli na:

- monokristalne silicijske solarne ćelije i
- polikristalne silicijske solarne ćelije.

1.3.1.1. Monokristalne silicijske solarne ćelije

Monokristalne silicijske solarne ćelije (slika 7) proizvedene su iz pojedinačnih kristala čistog silicija ili silicija dopiranog malim količinama nečistoća, najčešće Czochralski procesom. Jako čist silicij se prvo tali te se tada može dopirati. Zatim se iz taline, kontroliranom kristalizacijom, vade cilindrični monokristalni ignoti, koji se režu u ploče te se dobija ćelija karakterističnog izgleda. Ova vrsta solarnih ćelija ima stupanj učinkovitost od 15-20% uz životni vijek od 25 godina i više, što ih čini najučinkovitijom i najdugotrajnijom vrstom solarnih ćelija. Monokristalni solarni paneli proizvode do četiri puta više električne energije od tankoslojnih solarnih panela, a u uvjetima slabog osvjetljenja imaju veću učinkovitost od polikristalnih solarnih panela. Glavni nedostatak je složenost i visoka cijena proizvodnog procesa.¹⁹



Slika 7. Solarni panel monokristalnog silicija (a); Monokristalna silicijeva solarna ćelija (b)²⁰

1.3.1.2. Polikristalne silicijske solarne ćelije

Jednostavnim hlađenjem grafitnog kalupa s rastaljenim silicijem, nastaju kristalne strukture različitih veličina i oblika, koje se režu u kvadratne ploče te tvore polikristalnu solarnu ćeliju (slika 8). U odnosu na monokristalne silicijske ćelije, proizvodnja polikristalnih ćelija je jeftinija, uz manju količinu nastalog silicijevog otpada, ali im je zato stupanj pretvorbe manji te iznosi 12-14%. Naime, kristalizacija hlađenjem nije kontrolirana kao kod nastanka monokristalnog silicija, čime u kristalnoj strukturi nastaju defekti koji umanjuju stupanj pretvorbe. Imaju također i manju toleranciju na toplinu, što znači da pri povišenim temperaturama lošije rade u odnosu na monokristalne ćelije.²¹



Slika 8. Solarni panel od polikristalnog silicija (a); Polikristalna silicijska solarna ćelija (b)²²

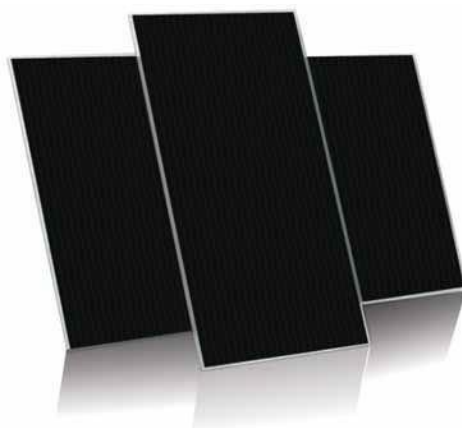
1.3.2. Solarne ćelije druge generacije

Drugu generaciju solarnih ćelija čine solarne ćelije na bazi tankog filma, u koje spadaju tankoslojne solarne ćelije od amornog silicija, kadmijevog telurida (CdTe) i bakar - indij-galij - selenida (CIGS). Proizvode se slaganjem tankih slojeva fotoosjetljivog materijala na podlogu (staklo, nehrđajući čelik, plastika) te je potrebno znatno manje materijala u odnosu na prvu generaciju, što omogućava nižu cijenu proizvodnje. Poluvodiči korišteni za proizvodnju ove generacije solarnih ćelija imaju direktan prijelaz u vodljivu vrpcu, bez energetskog procijepa, čime je potrebna znatno tanja debljina u odnosu na prvu generaciju, koja u ovom slučaju iznosi 1 do 10 μm , ali im je stupanj pretvorbe manji i iznosi 5-15%. Faktor koji ograničava masovnu proizvodnju

ovih tipova ćelija je rijetkost pojedinih elemenata na kojima se temelji izrada te njihova štetnost za okoliš.⁹

1.3.2.1. Solarne ćelije na bazi amornog silicija

Amorfni silicij (a-Si) se u tankom sloju (do 1 μm) nanosi na staklo ili neku drugu podlogu, čime nastaju amorfne silicijeve solarne ćelije (slika 9). Proces je moguće provoditi pri niskim temperaturama, što dozvoljava korištenje raznih jeftinih polimera i drugih fleksibilnih materijala kao podloge, a takve podloge zahtijevaju manju količinu energije za obradu. Amorfni silicij bolje apsorbira svjetlo od kristalnog, zbog čega je i omogućena uporaba tankih slojeva. Ovaj tip ćelija je relativno jeftin i široko dostupan, ali imaju nizak stupanj pretvorbe, od 4-8% te se stoga koriste samo za napajanje uređaja kao što su džepna računala i satovi. Tandem tehnologija predstavlja kombinaciju sloja amornog silicija s jednim ili više slojeva kristalnog silicija, čime se postiže veća učinkovitost i dugotrajnost.²³

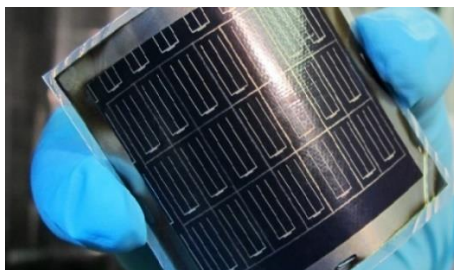


Slika 9. Solarni paneli sačinjeni od solarnih ćelija na bazi amornog silicija²⁴

1.3.2.2. CdTe tankoslojne solarne ćelije

Jedan od obećavajućih pristupa proizvodnji jeftinih, visoko učinkovitih solarnih ćelija predstavlja proizvodnja tankoslojnih solarnih ćelija na bazi kadmijevog telurida (CdTe), prikazanih na slici 10. Proizvodni proces počinje tako da se solarne ćelije na bazi CdTe sintetiziraju iz polikristalnih materijala na podlozi, zatim se različitim metodama taloženja višestruki slojevi CdTe oblažu na podlogu. Ovo je druga najzastupljenija vrsta solarnih ćelija na tržištu, nakon kristalnog silicija. Za apsorpciju i pretvorbu solarne u

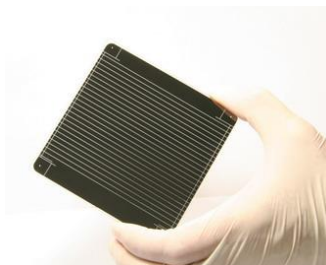
električnu energiju, kao poluvodički sloj primjenjuje se tanki film kadmijevog telurida koji daje stupanj pretvorbe od 9-11%. CdTe solarne ćelije se mogu izraditi na polimernim podlogama te mogu biti fleksibilne. Uporaba ovih tipova ćelija može izazvati ekološke probleme uzrokovane kadmijem kao teškim metalom. On je toksičan element i ima svojstvo akumuliranja u živim organizmima te stoga treba obratiti veliku pozornost zbrinjavanju i uporabi ovih tipova solarnih ćelija.²³



Slika 10. CdTe tankoslojna solarna ćelija izrađena na fleksibilnoj podlozi²⁵

1.3.2.3. CIGS tankoslojne solarne ćelije

CIGS (slika 11) je višeslojna poluvodička solarna ćelija, koja se sastoji od bakra, indija, galija i selen. Unutar druge generacije solarnih ćelija, CIGS imaju najveći stupanj pretvorbe koji se kreće od 10-12% i duži vijek trajanja bez značajne degradacije. Proizvode se procesima u vakuumu koji uključuju prskanje te isparavanje. Prskanje može biti reaktivno u jednom koraku, gdje se elementi redom prskaju na podlogu ili u dva koraka, gdje se selen naknadno prska u obliku prašine na spoj bakra, indija i galija. Drugi način je zajedničko isparavanje elemenata na vrućoj podlozi. Moguća je primjena raznih podloga za CIGS ćelije kao što su staklo, čelik, aluminij, polimeri, a moguća je i proizvodnja fleksibilnih modula.²³



Slika 11. CIGS tankoslojna solarna ćelija na nefleksibilnoj podlozi²⁶

1.3.3. Solarne ćelije treće generacije

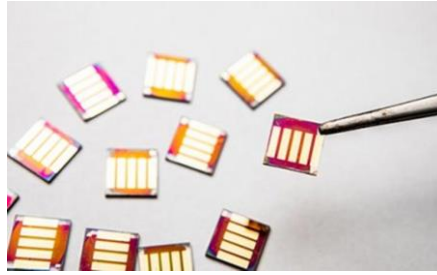
Treća generacija solarnih ćelija se uglavnom temelji na nanokristalima i nanoporoznim materijalima. One nemaju značajnu komercijalnu primjenu, ali predmet su mnogih istraživanja za poboljšanje stupnja učinkovitosti zbog niskih proizvodnih troškova, što ih čini dobrim materijalom za primjenu u budućnosti. U treću generaciju solarnih ćelija spadaju:

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

1.3.3.1. Solarne ćelije na bazi nanokristala

Kratice QD (**engl.** *quantum dot*) predstavlja solarne ćelije na bazi nanokristala (slika 12). Nanokristali predstavljaju kvantne točke koji se ponašaju kao vrlo mali poluvodički kristali (2-10 nm). Kvantne točke uglavnom čine poluvodiči prijelaznih metala nanometarskih dimenzija, kombinacija elemenata I-VI, III-V i IV-VI periode. Ovaj tip solarnih ćelija predmet su mnogih istraživanja jer se smatra da imaju velik potencijal povećanja stupnja pretvorbe (do 42%) u usporedbi s tradicionalnim silicijskim ćelijama. Manipulacijom veličina nanokristala utječe se na debljinu energetskog procjepa pa je moguće iskorištavanje šireg spektra sunčevog zračenja. Što je kristal manji, energetski procjep je širi, odnosno više je energije potrebno za ekscitaciju elektrona. U posljednje vrijeme razvijene su i tankoslojne ćelije na bazi nanokristaličnog TiO₂. Najčešće su tri QD izvedbe solarnih ćelija:²⁷

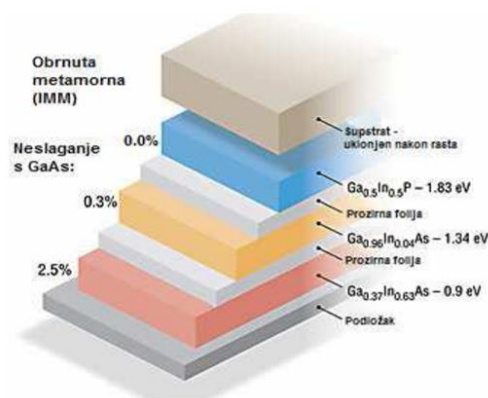
- metal-poluvodič spoj,
- poluvodičke nanostrukturirane polimerne solarne ćelije i
- solarne ćelije temeljene na senzibilaciji.



Slika 12. QD solarne ćelije²⁸

1.3.3.2. Višeslojne solarne ćelije

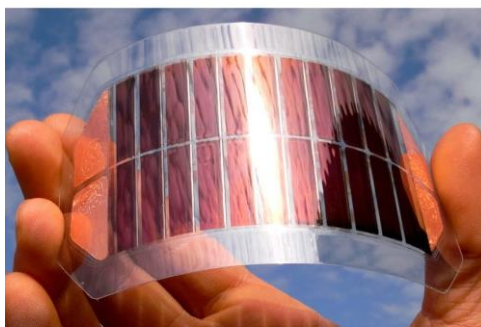
Višeslojne solarne ćelije (**engl.** *multijunction cell*, kratica MJ), prikazane na slici 13, su skupine ćelija koje se naglo razvijaju, s učinkovitošću većom od 40%, ali je njihova cijena izrade još uvijek visoka. One imaju visok stupanj pretvorbe budući da je obuhvaćen širi dio sunčeva spektra. Proizvode se na način da se materijali s različitim energetske procijepima slažu jedan iznad drugog, na način da svjetlo prvo pada na materijal s najvećim energetske procijepom. Fotoni koji nisu apsorbirani u prvom materijalu se prenose na drugi koji upija preostalo sunčevo zračenje dovoljne energije, dok fotoni s energijom manjom od potrebne prolaze dalje do sljedećeg sloja. Ovakav se selektivni proces apsorbaranja nastavlja do zadnje ćelije s najmanjim energetske procijepom. Slojevi se mogu spajati mehaničkim putem ili se polažu u slojeve koji se spajaju u kaskade. Primjer takve ćelije je tip InGaP/GaAs/InGaAs, s učinkovitošću od 42,3%. Solarne ćelije temeljene na galijevom arsenidu (GaAs) su do sad najučinkovitije višeslojne solarne ćelije. Cijene takvih ćelija su vrlo visoke zbog čega im je primjena ograničena na svemirske sustave.²⁹



Slika 13. Presjek višeslojna InGaP/GaAs/InGaAs solarne ćelije²⁹

1.3.3.3. Polimerne solarne ćelije

Polimerne solarne ćelije (PSC, **engl.** *polymer solar cell*) spadaju u skupinu organskih solarnih ćelija, a prikazane su na slici 14. To su općenito fleksibilne solarne ćelije zahvaljujući polimernoj podlozi. Otkriće provodnih (konjugiranih) polimera donijelo je skupini znanstvenika, A. J. Heeger, A. MacDiarmid i M. Shirakawa Nobelovu nagradu za kemiju 2000. godine. Kontinuirano istraživanje ovog tipa solarnih ćelija posljednjeg desetljeća dovelo je do značajnog porasta stupnja pretvorbe sa 6% na 17%. Ćelija se sastoji od serijski povezanih tankih aktivnih polimernih slojeva, a primjenjuje se obično kombinacija akceptora (fuleren) i donora (polimer). Slojevi donora i akceptora su smješteni između električnih kontakata i obloženi polimernom folijom ili vrpcom. Porast stupnja učinkovitosti omogućen je uvođenjem novih materijala, kao što su polimeri niskih energetske razine i novih derivata fulerena. Ovaj tip ćelija, uz visok stupanj učinkovitosti, ima i druge prednosti, kao što su: fleksibilnost, manja težina, niski troškovi proizvodnje, manja štetnost za okoliš, lagana integracija s drugim proizvodima. Mogu se proizvoditi iz otopine što značajno snižava cijenu te uz to mogu biti proizvedene transparentne, zbog čega mogu biti i konstrukcijski materijal za prozore te ujedino proizvoditi električnu energiju. Imaju kratak vijek trajanja, do godinu dana.^{23,30}



Slika 14. Polimerna solarna ćelija³¹

1.3.3.4. Solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima

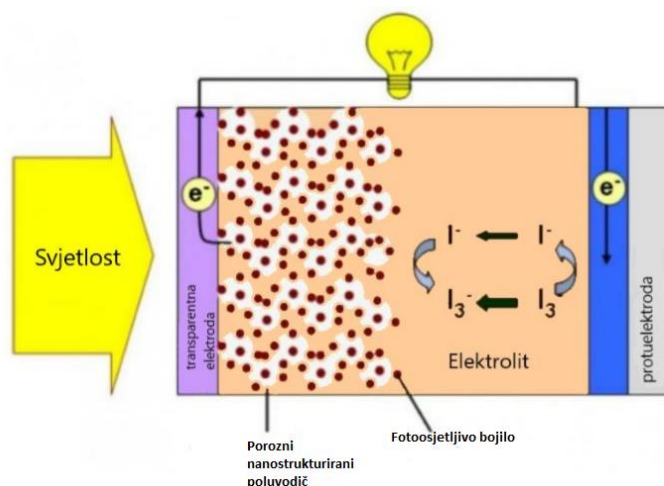
Solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima (DSSC, **engl.** *dye sensitized solar cell*) spadaju u skupinu fotoelektrokemijskih ćelija baziranih na interakciji između poluvodiča, fotoosjetljivog bojila i elektrolita. Ovaj relativno novi tip ćelija ima značajne prednosti,

kao što su: jednostavna i lagana proizvodnja što ih čini idealnim za laboratorijska ispitivanja, potrebni materijali su lako dostupni, imaju malu masu, rade u zatvorenim prostorima pod umjetnim osvjetljenjem, rade pod slabim sunčevim osvjetljenjem te nisu znatno osjetljive na defekte u kristalnoj strukturi poluvodiča. Nedostatak je mali stupanj učinkovitosti koji se kreće od 5-11% primjenom sintetičkih bojila i 0,2-1,7% primjenom prirodnih organskih bojila. Istraživanjem različitih kombinacija poluvodiča, bojila i elektrolita, očekuje se porast stupnja učinkovitosti ovog tipa ćelija.^{32, 33}

DSSC solarne ćelije se sastoje od tri osnovne komponente: nanoporoznog poluvodiča sa slojem fotoosjetljivog bojila, elektrolita i vodljivog transparentnog stakla. Moguća je uporaba različitih poluvodičkih materijala (najčešće TiO_2 i ZnO), elektrolita i bojila koja mogu biti sintetska ili prirodna organska, a kao vodljivo staklo, najčešće se koristi staklo sa slojem SnO_2 .

DSSC se izrađuje prekrivanjem površine vodljivog stakla slojem nanoporoznog poluvodiča na koji se zatim apsorbira prirodno ili sintetsko fotoosjetljivo bojilo. Korišten poluvodič mora imati široko područje prijelaza, odnosno veliki energetska procijep, a nano dimenzije osiguravaju veliku specifičnu površinu dostupnu za apsorpciju bojila, koja se najčešće vrši natapanjem vodljivog stakla s nanoporoznim filmom u bojilu do željene prekrivenosti. Poluvodički materijal sa slojem apsorbiranog bojila dijeluje kao fotoanodna, tj. radna elektroda. Finalna struktura DSSC-a se dobije spajanjem drugog vodljivog stakla prekrivenog slojem katalizatora (npr. platina ili sloj grafita) u sendvič strukturu. Druga pločica djeluje kao katoda, tj. protuelektroda. Između elektroda dodaje se elektrolit, najčešće redoks sustav jodid/trijodid, a služi kao vodič koji električki spaja dvije elektrode.³⁴

Pod osvjetljenjem DSSC-a, fotoosjetljivo bojilo apsorbira energiju fotona, čime elektroni iz osnovnog stanja prelaze u pobuđeno stanje. Javlja se fotoinducirani napon, uslijed čega dolazi do izbacivanja elektrona iz molekule bojila velikom brzinom. Elektroni su izbačeni u vodljivu vrpcu poluvodiča te tako putuju preko fotoanode, odnosno radne elektrode do površine vodljivog stakla, odakle kroz vanjski strujni krug putuju do protuelektode, prilikom čega se javlja tok struje.³⁵



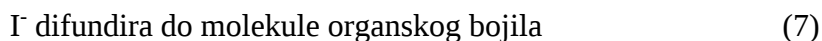
Slika 15. Princip rada DSSC solarne ćelije³⁴

Regeneracija izgubljenog elektrona iz pigmenta vrši se redoks procesom u elektrolitu. Naime, elektroni koji dođu do protuelektrode reduciraju redoks par I^-/I_3^- .



Nastali jodidni ion u kontaktu je s bojilom koje je izgubilo elektron te ga reducira, pri čemu se bojilo vraća u osnovno stanje uz nastanak trijodida.

Mehanizam pretvorbe sunčeve svjetlosti u elektricitet objašnjava se preko šest osnovnih stupnjeva procesa:



pri čemu je:

- D - organsko bojilo (antocijanini ili slični spojevi),
- D^* - pobuđeno bojilo,
- D^+ - oksidirano bojilo,

- $h\nu$ - energija fotona (h - Planckova konstanta i ν - valna duljina fotona).

Fotoni pobuđuju elektrone iz organskog bojila na površini nanoporoznog poluvodiča (2), čime se oni oslobađaju i kroz radnu elektrodu dolaze do vodljivog stakla (3). Organsko bojilo nadoknađuje elektron preko jodid iona (4), a nastali trijodid difundira do protuelektrode (5), gdje prelazi u jodid ion (6). Nastali jodid ion difundira do molekule organskog bojila (7). Na ovaj se način zatvara ciklus te ako se na elektrode spoji voltmetar, može se izmjeriti napon, odnosno razlika potencijala.²⁹

Poseban tip DSSC ćelija predstavljaju Grätzelove solarne ćelije (slika 16) u kojima se, uz nanokristalični TiO_2 kao poluvodič, primjenjuje fotoosjetljivo organsko bojilo iz bobičastog voća.²⁹



Slika 16. Shematski prikaz Grätzelove solarne ćelije²⁹

Moguća je pojava neželjenih procesa kao što su: raspad pobuđene molekule bojila prije izbacivanja elektrona, brza rekombinacija elektrona s oksidiranom molekulom bojila prije nego što dođu do površine vodljivog stakla, reakcija redoks para elektrolita s elektronima prije nego što dođu do radne elektrode.

Kvaliteta i debljina nanoporoznog poluvodičkog sloja na površini vodljivog stakla značajno utječe na učinkovitost DSSC solarnih ćelija. Kvalitetu sloja narušava nastajanje mikropukotina, aglomerata i slaba adhezija na površinu vodljivog stakla. Nastanak mikropukotina moguće je spriječiti dodatkom tvari koje imaju sposobnost povezivanja nanočestica pošto mikropukotine nastaju uslijed smanjenja čvrstoće vezanja čestica. Aglomeracija čestica, do koje može doći tijekom pripreve paste poluvodiča, sprječava se dodavanjem neionskih disperganata.³⁶

Glavna razlika ovog tipa ćelija u odnosu na druge je u mehanizmu apsorpcije energije fotona. Kod ovog tipa ćelija, molekule bojila apsorbiraju energiju fotona te izbacuju

elektron koji preko poluvodiča dolazi do površine vodljivog stakla. Kod drugih tipova solarnih ćelija, odnosno klasičnog PN-spoja, energiju fotona apsorbira sam poluvodič, pri čemu elektron prelazi iz nižeg u više energetske stanje, odnosno iz valentne u vodljivu vrpce. Također, kod PN-spoja, nužno je postojanje električnog polja za razdvajanje naboja, dok se kod DSSC solarnih ćelija razdvajanje naboja odvija mehanizmom difuzije kroz porozni sloj.³⁵

1.3.3.4.1. Poluvodiči korišteni u DSSC solarnim ćelijama

Uloga poluvodiča u DSSC solarnim ćelijama je skupljanje elektrona izbačenih iz fotoosjetljivog bojila te njihovog prijenosa na površinu vodljivog stakla. Koriste se poluvodiči nano dimenzija s velikom specifičnom površinom, koja je bitna za što bolju i ravnomjerniju apsorpciju bojila i što veću brzinu prijenosa naboja. Također, poluvodiči moraju imati široki energetski procijep između valentne i vodljive vrpce, kako ne bi došlo do apsorpcije energije fotona u poluvodiču i nastanka para elektron-praznina. Najčešće se koriste titanij(IV) oksid i cink(II) oksid.

Prednosti titanij(IV) oksida su: visoka osjetljivost, stabilnost strukture prilikom izlaganja sunčevom zračenju, niska cijena, sposobnost apsorpcije velike količine bojila, inertnost i bezopasnost. 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.

Cink(II) oksid predstavlja dobru alternativu titanij(IV) oksidu zbog dobrih električnih i optičkih svojstava, ali i niže cijene. Ta dva poluvodiča korištena u DSSC solarnim ćelijama imaju sličnu vrijednost energetskog procijepa, ali ZnO pokazuje nešto manji stupanj učinkovitosti, oko 10%, u odnosu na 12% dobivenih korištenjem TiO_2 , što opet ovisi o korištenom bojilu i elektrolitu. Još jedna prednost cink(II) oksida je svojstvo jačeg privlačenja elektrona i njihova veća pokretljivost, što pogoduje bržem prijenosu naboja. Time je smanjena vjerojatnost rekombinacije elektrona. Cink(II) oksid je moguće preraditi u razne nano strukture i oblike, kao što su nanocijevi i nanoštapići s velikim omjerom površine prema volumenu. Problem pri korištenju cinkova(II) oksida je njegova manja kemijska stabilnost u odnosu na titanijev(IV) oksid. Paste poluvodičog praha i bojila se većinom proizvode pomoću kiselina koje otapaju sloj cink oksida.

Polaganim otapanjem sloja nastaje ion Zn^{2+} koji lako tvori komplekse s bojilima tijekom njihovog nanošenja, što smanjuje učinkovitost pretvorbe. Problem se može riješiti pronalaženjem drugih metoda pripreme poluvodičke paste, ekstrakcije bojila i što bržim nanošenjem boje na porozni sloj.³⁷⁻³⁹

1.4. FOTOOSJETLJIVA BOJILA

Fotoosjetljiva bojila korištena u DSSC solarnim ćelijama ključna su komponenta u apsorpciji i pretvorbi solarne u električnu energiju. Kako bi se mogla koristiti u pripravi solarnih ćelija, bojila moraju zadovoljiti određene kriterije. Moraju imati jaku apsorpciju u vidljivom dijelu elektromagnetskog zračenja, dovoljno visoku razinu energije u osnovnom i pobuđenom stanju, konstantnu brzinu izbacivanja i predaje elektrona, stabilan rad te dobru postojanost pri višim temperaturama. Uz to, moraju imati visoki afinitet prema poluvodiču kako bi se osigurala dobra pokrivenost površine, što dovodi do apsorpcije veće količine svjetlosti. Pobuđena molekula bojila mora imati energetska razinu iznad energetske razine vodljive vrpce poluvodiča kako bi se osigurao prijelaz elektrona.

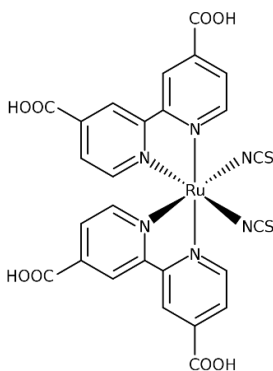
Najznačajnija i najučinkovitija bojila koja su trenutno u uporabi su bojila na bazi rutenija, odnosno njegovi kompleksi. Ona pokazuju visoku stabilnost i dobar prijenos naboja u vidljivom dijelu spektra. Nedostatak tih spojeva je njihova visoka cijena, rijetkost rutenija te njegova toksičnost.

Kao alternativa rutenijevim kompleksima koriste se sintetska organska bojila, kao što su rhodamin B, metil plavo, itd. Ona su jeftinija, ne sadrže rijetke elemente te nisu toksični, ali takve solarne ćelije su manje učinkovite u odnosu na one s rutenijevim kompleksima.

Na važnosti sve više dobivaju prirodna organska bojila poput antocijanina i klorofila. Dobivaju se ekstrakcijom različitih dijelova biljke, lako su dostupni, imaju nisku cijenu i nisu štetni za okoliš. Iako imaju razne prednosti, ne mogu se mjeriti sa sintetskim bojilima u učinkovitosti pretvorbe solarne u električnu energiju.⁴⁰

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

N3 komercijalni je naziv za kompleksni spoj s rutenijevim centralnim ionom, punog naziva rutenijev(II) cis-bis(izotiocijanat)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilna kiselina, kemijske formule $C_{26}H_{16}N_6O_8RuS_2$. Jedan je od prvih bojila upotrebljen za proizvodnju visokoučinkovitih DSSC solarnih ćelija te i danas predstavlja jedno od najčešće korištenih bojila za tu svrhu. Karboksilna skupina u strukturi kemisorpcijom se veže za površinu poluvodiča. Upotrebljava se najčešće otapanjem praha u etanolu čime daje crveno obojenje. UV-Vis spekatar pokazuje da N3 ima apsorpcijski maksimum⁴¹ pri 536 nm. Struktura N3 prikazana je na slici 17.



Slika 17. Kemijska struktura komercijalog organskog bojila N3⁴¹

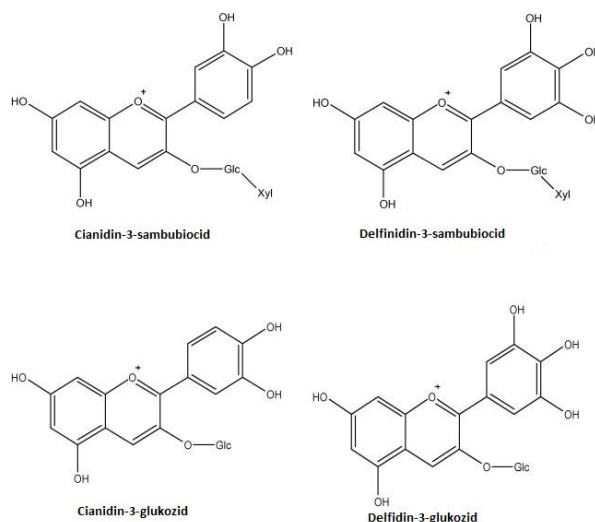
1.4.2. Antocijanin

Antocijanini predstavljaju skupinu prirodnih pigmenata sa širokim spektrom boja koje se pojavljuju u prirodi. Do sada je identificirano preko 300 vrsta antocijanina. Spadaju u grupu flavonida i druga su najvažnija skupina pigmenata vidljivih ljudskom oku nakon klorofila. Odgovorni su za razne boje cvijeća, plodova i stabljika koje se kreću od narančaste, crvene, roze, ljubičaste i plave, a biljke bogate ovim pigmentom su borovnica, brusnica, malina, kupina, grožđe, hibiskus te se nalaze u gotovo svim tkivima viših biljaka.

Bezopasni su i topljivi u vodi zbog čega su atraktivni za primjenu u prehrambenoj, farmaceutskoj, kozmetičkoj i tekstilnoj industriji. Imaju jako antioksidativno djelovanje čime umanjuju opasnost od kardiovaskularnih bolesti, diabetesa i raka.

Glavni nedostatak ovog pigmenta pri primjeni u solarnim ćelijama je njegova nestabilnost prilikom skladištenja na koju utječu mnogi faktori: pH, temperatura, količina svjetlosti, prisustvo kisika i enzima, itd.⁴²

Prema istraživanjima, čašica cvijeta hibiskusa sadrži četiri glavna antocijanina: delfinidin-3-sambubiocid, cianidin-3-sambubiocid, delfinidin-3-glukozid i cianidin-3-glukozid (slika 18). UV-Vis spektar antocijanina izoliranog iz cvijeta hibiskusa, pokazuje da apsorbira sunčevu energiju pri makisimalnoj vrijednosti valne duljine oko 540 nm.



Slika 18. Kemijska struktura četiri glavna antocijanina izolirana iz cvijeta hibiskusa⁴³

1.5. UČINKOVITOST PRETVORBE SOLARNE ĆELIJE

Osnovni parametar koji služi za usporedbu solarnih ćelija je učinkovitost pretvorbe, koja ovisi o spektru i intezitetu upadnog sunčevog zračenja i temperaturi. Uvjeti pri kojima se određuje učinkovitost moraju se strogo kontrolirati i odrediti kako bi se različite ćelije mogle uspoređivati.

Učinkovitost je određena omjerom između maksimalne snage koju ćelija može dati, $P_{\max}$, i snage upadnog sunčevog zračenja na ćeliju, P_{in} .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (8)$$

$$P_{max} = V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF \quad (9)$$

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (10)$$

gdje je:

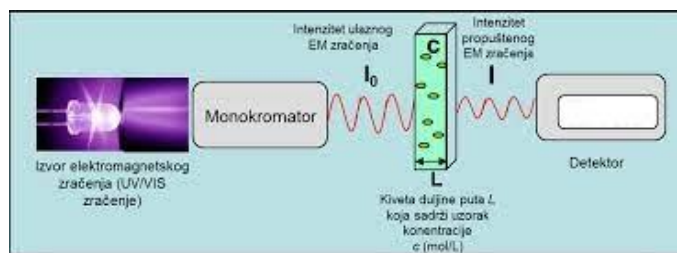
- η - učinkovitost, %
- P_{max} - maksimalna snaga koju daje ćelija, W
- P_{in} - ulazna snaga sunčevog zračenja koje pada na ćeliju, W
- V_{oc} - napon otvorenog strujnog kruga, V
- I_{sc} - struja kratkog spoja, A
- FF - faktor punjenja, %.

Faktor punjenja (**engl. fill factor**) pokazuje koliko se stvarna ćelija približava idealnoj, tj. koliki je utjecaj otpora (serijskog i paralelnog) same ćelije. Njegova vrijednost se kreće od 0-1, a obično iznosi oko 0,7-0,9. Učinkovitost solarne ćelije bit će veća što je faktor punjenja bliži jedinici i što je iznos stuje kratkog spoja veći.³⁴

1.6. UV-Vis SPEKTROSKOPIJA

Znanost koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i tvari naziva se spektroskopija. Spektroskopijske metode su metode temeljene na apsorpciji, emisiji ili fluorescentnoj emisiji zračenja, koje je proporcionalno količini, odnosno koncentraciji analita u uzorku. Kad se uzorak osvijetli dolazi do promjene energije molekule, odnosno molekula prelazi iz osnovnog u pobuđeno stanje, što znači da elektroni prelaze iz nižeg u više energetske stanje. Pri mjerenju se bilježi intenzitet zračenja koji je uzorak propustio, apsorbirao ili reflektirao ovisno o valnoj duljini upadnog zračenja čime se dobije spektar koji se analizira.

Spektrometar je instrument koji se koristi za spektroskopijska mjerenja, opremljen je s monokromatorom ili polikromatorom, fotodetektorom i elektroničkim očitanjem koji pokazuje broj proporcionalan intenzitetu (snazi) izolirane vrpce ili valne duljine. Shematski prikaz sprincipa rada spektrofotometra prikazan je na slici 19.



Slika 19. Shematski prikaz principa rada UV-Vis spektrofotometra⁴⁵

UV-Vis sprektoskopija proučava efekte vezane za apsorpciju u ultraljubičastom (200-400 nm) i vidljivom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja (400-750 nm). Koristi se za kvantitativno određivanje iona prijelaznih metala i visoko konjugiranih organskih spojeva te je kao takva pogodna za određivanje apsorpcije fotosjetljivih bojila korištenih u DSSC solarnim ćelijama.⁴⁴

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. KORIŠTENI PRIBOR I KEMIČALIJE

Prilikom izrade eksperimenta korištene su slijedeće kemikalije i pribor:

- komercijalni prah nanokristaličnog ZnO, promjera čestica < 50 nm, proizvođač Sigma-Aldrich, Njemačka
- octena kiselina, 0,1M, proizvođač GRAM-MOL d.o.o., Hrvatska
- neionski dispergant, Triton 100-X, proizvođač Sigma-Aldrich, Njemačka
- deionizirana voda
- suhi cvijet hibiskusa
- N₃, 95%-tni, proizvođač Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Njemačka
- etanol, 96%-tni, proizvođač GRAM-MOL d.o.o., Hrvatska
- KI₃ u etilen glikolu
- 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
- sušionik
- laboratorijska peć za žarenje
- multimetar
- vodljiva stakalca (25 x 25 mm)
- ljepljiva traka
- stezaljke za spajanje stakalaca
- izvor svjetlosti (električna žarulja)

- digitalni mikroskop Biolux AL 20x-1280x, Bresser, Njemačka

2.2. PRIPRAVA FOTOOSJETLJIVIH ORGANSKIH BOJILA

U radu je pripravljena otopina sintetskog bojila N3 i prirodnog organskog bojila antocijanina.

2.2.1. Priprava otopine sintetskog bojila N3

Za potrebe eksperimenta pripravi se 20 mL 0,5 mM otopine N3. Izvagana količina uzorka praha N3 od 7,05 mg, prenese se u čašu s 20 mL 96%-tnog etanola. Dobivena otopina miješa se staklenim štapićem dok se uzorak u potpunosti ne otopi. Nastala otopina crvene boje prenese se u odgovarajuću staklenu ambalažu te se do korištenja čuva na hladnom i mračnom mjestu.

2.2.2. Priprava otopine antocijanina ekstrakcijom iz suhog cvijeta hibiskusa

Količina od 5 grama suhog cvijeta hibiskusa usitni se u tarioniku. Tako pripremljen uzorak prenese se u laboratorijsku čašu. Doda se 50 mL 60%-tnog etanola. Dobivena otopina pohrani se na mračnom i hladnom mjestu 24 sata.

Nakon isteka zadanog vremena, provedena je potpomognuta ekstrakcija u ultrazvučnoj kupelji (slika 20) pri temperaturi od 60 °C, u tri navrata po 180 sekundi. Dobivena crvena otopina se filtrira i do korištenja čuva na hladnom i mračnom mjestu.



Slika 20. Potpomognuta ekstrakcija antocijanina u ultrazvučnoj kupelji

2.3. PRIPRAVA ZnO PASTE

Pasta nanokristaličnog ZnO pripravljena je na dva načina: prvi način je s kiselinom prema uobičajenoj recepturi za priravu paste titanij(IV) oksida, a drugi način je uz upotrebu etanola umjesto kiseline. Na taj je način moguće procijeniti utjecaj kiseline i alkohola na otapanje cinkova oksida. Korištene kemikalije prikazane su na slici 21.



Slika 21. Kemikalije korištene za pripremu ZnO pasti

2.3.1. Priprava paste nanokristalnog ZnO uz kiselinu

Izvaže se 1 g praha nanokristalnog ZnO, prenese u ahatni tarionik te doda 2,5 mL deionizirane vode. Lagano se, uz miješanje doda 0,5 mL 0,1 M octene kiseline i 0,5 mL Triton 100-X otopine. Dobivena smjesa intezivno se miješa najmanje jedan sat (po potrebi i više) dok se ne dobije jednolična koloidna suspenzija, konzistencije slične pasti za zube (slika 22).



Slika 22. Pripremljena pasta nanokristalnog praha ZnO s kiselinom

2.3.2. Priprava paste nanokristalnog ZnO uz alkohol

Izvaže se 1 g praha nanokristalnog ZnO, prenese u ahatni tarionik te se doda 2,5 mL deionizirane vode. Lagano se, uz miješanje, doda 0,5 mL 70%-tnog etanola i 0,5 mL Triton 100-X otopine. Dobivena smjesa intezivno se miješa najmanje jedan sat (po potrebi i više) ne dobije jednolična koloidna suspenzija, konzistencije slične pasti za zube (slika 23).



Slika 23. Pripremljena pasta nanokristalnog praha ZnO s alkoholom

2.4. POSTUPAK IZRADE FOTONAPONSKIH ČELIJA

Izrađeno je osam fotonaponskih ćelija; četiri s pastom ZnO pripremljenog s kiselinom i četiri s pastom ZnO pripremljenog s etanolom. Postupak se sastoji od sljedećih osnovnih koraka

- 1) izrada stakalaca s poroznim slojem ZnO i apsorpcija bojila,
- 2) izrada stakalaca s vodljivim grafitnim slojem,
- 3) spajanje stakalaca u sendvič strukturu uz dodatak otopine elektrolita KI₃,
- 4) provjera funkcionalnosti izrađenih ćelija.

Prvi korak:

Šesnaest (16) stakalaca se najprije dobro ispere etanolom i destiliranom vodom te osuši. Zatim se odredi njihova vodljiva strana pomoću multimetra (slika 24). Potrebno je odrediti površinsku otpornost vodljive strane stakalaca, kako bi se mogla napraviti selekcija, odnosno odrediti koja će se koristiti za grafit, a koja za pastu ZnO. Stakalca s manjim vrijednostima specifičnog otpora koriste se kao anoda, odnosno na njih se stavlja pasta ZnO. Mjerna jedinica za površinsku otpornost je $\Omega/\square$ (ohm po kvadratu), a njezina vrijednost predstavlja otpor između dva suprotna kraja površine koja se mjeri. Poznavanjem struje koja protječe kroz film između vanjskih kontakta i napona između unutarnjih kontakta, površinski otpor lako se izračuna prema jednadžbi:⁴⁶

$$\rho_s = \frac{V}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \quad (11)$$

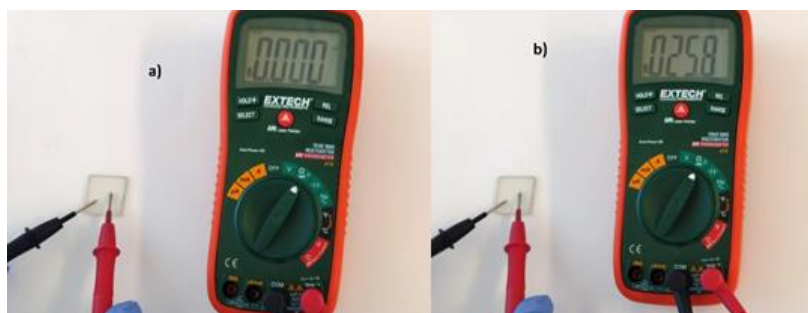
gdje je:

ρ_s - površinski otpor, $\Omega/\square$

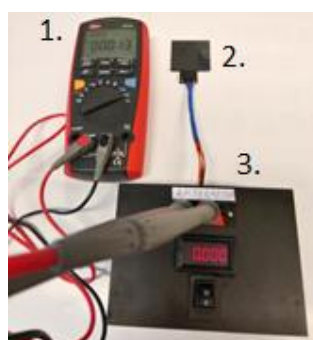
V - istosmjerni napon, V

I - istosmjerna struja, A

Ove su vrijednosti određene korištenjem uređaja prikazanih na slici 25, a vrijednosti napona i struje te izračunate vrijednosti površinskog otpora dane su u tablici 2.



Slika 24. Određivanje: nevodljive (a) i vodljive strane stakalaca (b)



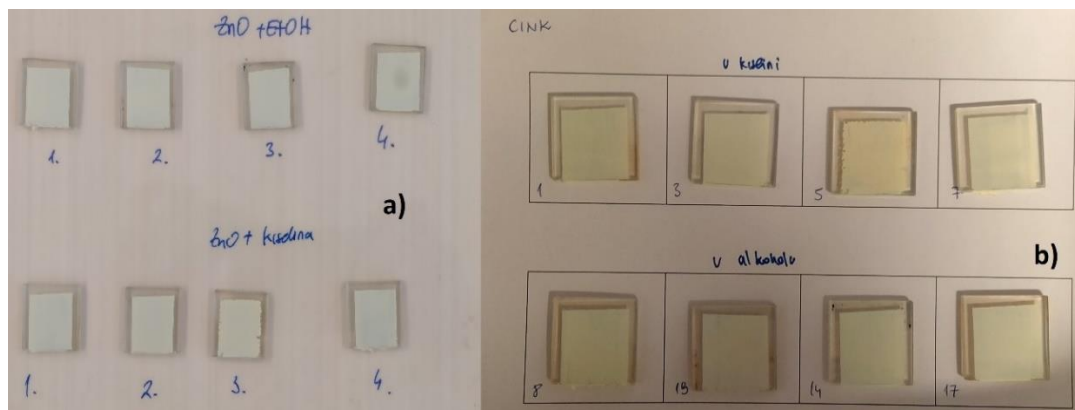
Slika 25. Mjerenje površinske otpornosti: 1) ampermetar, 2) sonda s četiri kontakta
3) izvor istosmjernog napona

Nakon selekcije stakalaca, pripreme se paste prema prethodno opisanom postupku. Vodljiva strana stakalaca se s tri strane zaljepi ljepljivom trakom (2-3 mm od ruba), a strana koja je ostala slobodna služi kao spojno mjesto. Prije nanošenja paste, stakalca se ponovo brišu 96%-tnom otopinom etanola, da se uklone potencijalne nečistoće te se zatim dobro osuše.

Pomoću staklenog štapića, na slobodnu površinu stakalaca ravnomjerno se dodaju prethodno pripremljene paste. Pripremljena su četiri (4) stakalca s pastom od ZnO i kiseline te četiri (4) stakalca s pastom od ZnO i alkohola. Tako pripremljena stakalca ostave se određeno vrijeme (oko 20 min.) na zraku da se osuše, a zatim se prenesu u sušionik na dva režima sušenja; 20 minuta pri 60 °C i 20 minuta pri 130 °C. Prije prenošenja stakalaca u sušionik potrebno je odstraniti ljepljivu traku s rubova.

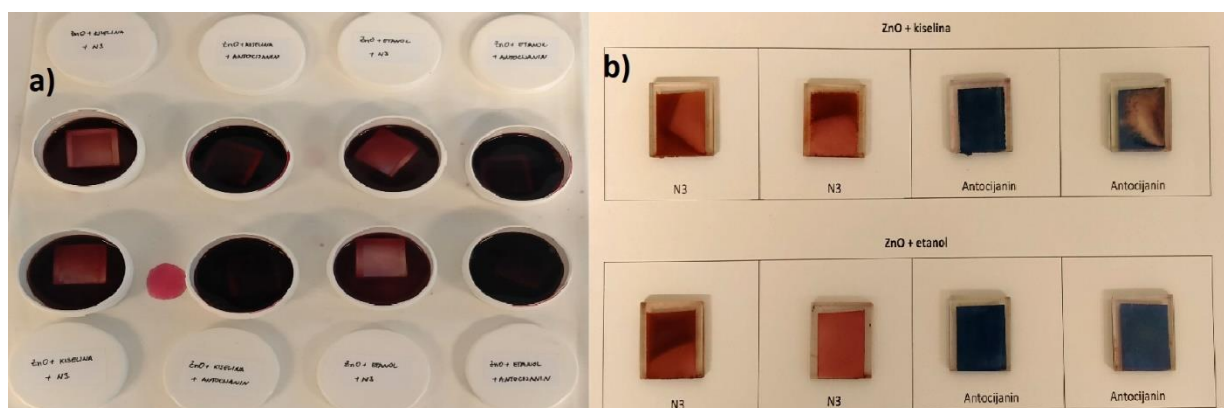
Nakon isteka predviđenog vremena, sačeka se da se stakalca ohlade te se zatim prenose u laboratorijsku peć, gdje se žare na tri režima: 10 minuta pri 350 °C, 15 minuta pri 450 °C i 15 minuta pri 500 °C. Stakalca su nakon zagrijavanja ostavljena u peći da se

ohlade. Na slici 26 prikazana su stakalca prije sušenja u sušioniku te nakon žarenja u peći.



Slika 26. Izgled površine stakalaca prije sušenja u sušioniku (a) i nakon žarenja u laboratorijskoj peći (b)

Stakla s termički obrađenim slojem ZnO urone se 24 sata u pripravljene otopine fotoosjetljivih bojila. Od četiri (4) stakalca s pastom pripremljenom korištenjem kiseline, dva (2) se uranjaju u otopinu komercijalnog bojila N3, a dva (2) u otopinu antocijanina ekstrahiranog iz cvijeta hibiskusa. Isto vrijedi za stakalca s pastom ZnO i etanola, tj. od četiri (4) stakalca dva (2) se uranjaju u otopinu N3, a dva (2) u otopinu antocijanina (slika 27).



Slika 27. Stakalca uronjena u otopine fotoosjetljivog bojila (a); Bojila apsorbirana na porozni sloj ZnO (b)

Drugi korak:

Osam stakalaca, preostalih nakon selekcije, služe kao katode solarnih ćelija. Na njihovu vodljivu stranu, tehnikom naprskavanja nanese se tanki sloj grafita (slika 28). Dobivena stakalca se suše na zraku (oko 20 min.), a zatim se sušenje nastavlja u sušioniku pri 60 °C u trajanju 1 sat te pri 250 °C u trajanju 30 minuta.

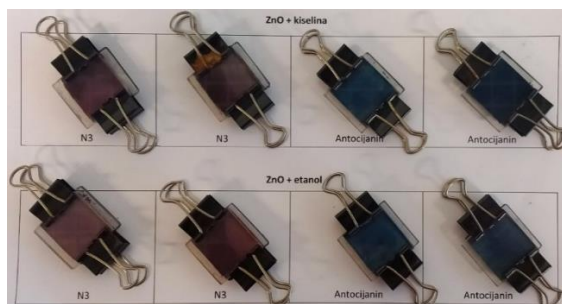


Slika 28. Nanošenje grafita na vodljivu stranu stakalaca sprej tehnikom

Treći korak:

Stakalca s poroznim slojem ZnO i apsorbiranim bojiлом te stakalca s vodljivim grafitnim slojem, pažljivo se spoje u sendvič strukturu sa slojevima prema unutra, ali djelomično odmaknuta te pričvrste stezaljkama. Postupak je potrebno raditi što opreznije kako ne bi došlo do oštećenja slojeva. Izrađene solarne ćelije prikazane su na slici 29.

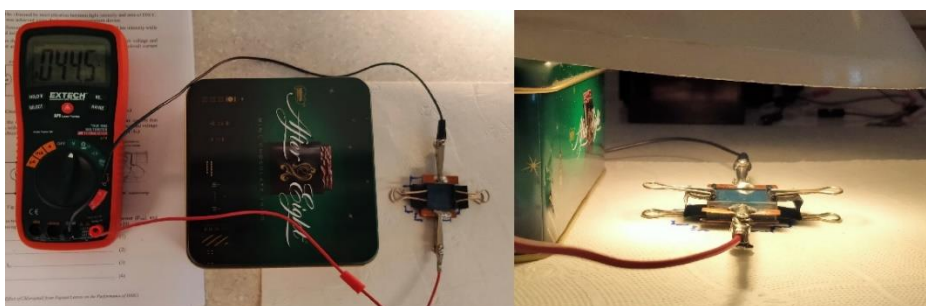
Na suprotnim stranama spojenih ćelija doda se mala količina otopine elektrolita, kalijeva jodida. Elektrolit se kroz porozni sloj kapilarnim silama jednoliko rasporedi unutar ćelije. Rubovi ćelije koji nisu u međusobnom kontaktu se dobro obrišu vatenim štapićem. U tablici 1, navedene su oznake solarnih ćelija, vrsta oksidnog sloja i korišteno bojilo.



Slika 29. Izrađene DSSC solarne ćelije

Četvrti korak:

Provjera efikasnosti izrađenih solarnih ćelija provodi se mjerenjem fotoinduciranog napona, pri umjetnom osvjetljenju, u trajanju od 14 dana, pomoću multimetra (slika 30). Koristi se izvor svjetla snage 60 W koji je udaljen 5 cm od površine solarne ćelije. Anoda, odnosno sloj ZnO s bojom, prilikom mjerenja mora biti okrenut prema gore, tj. prema izvoru svjetla, dok je katoda, odnosno sloj grafita prema dolje. Sedmi i trinaesti dan mjerenja, nakon pada fotoinduciranog napona zbog hlapljenja elektrolita, dodana je nova količina KI_3 . Rezultati su prikazani u tablici 3.



Slika 30. Mjerenje fotoinduciranog napona pod umjetnim osvjetljenjem

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

OZNAKA SOLARNE ĆELIJE	OKSIDNI SLOJ	FOTOOSJETLJIVO BOJILO
S1	ZnO + kiselina	N3
S2	ZnO + kiselina	N3
S3	ZnO + kiselina	antocijanin
S4	ZnO + kiselina	antocijanin
S5	ZnO + etanol	N3
S6	ZnO + etanol	N3
S7	ZnO + etanol	antocijanin
S8	ZnO + etanol	antocijanin

2.5. ODREĐIVANJE KVALITETE POROZNOG SLOJA ZnO I GRAFITA

Površine stakalaca s nanoporoznim slojem prije nanošenja bojila i površine stakalaca s grafitom, analizirane su digitalnim mikroskopom Biolux AL 20x-1280x (slika 31). Nanoporozni sloj ZnO snimao se pod uvećanjem od 4X, a grafitni sloj pod uvećanjem od 10X. Na osnovu dobivenih slika moguće je odrediti kompaktnost sloja, odnosno zaključiti da li je došlo do stvaranja mikropukotina ili aglomerata.



Slika 31. Mikroskop korišten za snimanje površine poroznog sloja i grafita

2.6. MJERENJE APSORPCIJE FOTOOSJETLJIVIH BOJILA UV-Vis SPEKTROSKOPIJOM

Mjerenja su provedena pomoću UV-Vis spektrofotometra prikazanog na slici 32.



Slika 32. UV-Vis spektrofotometar Specord 200 Plus

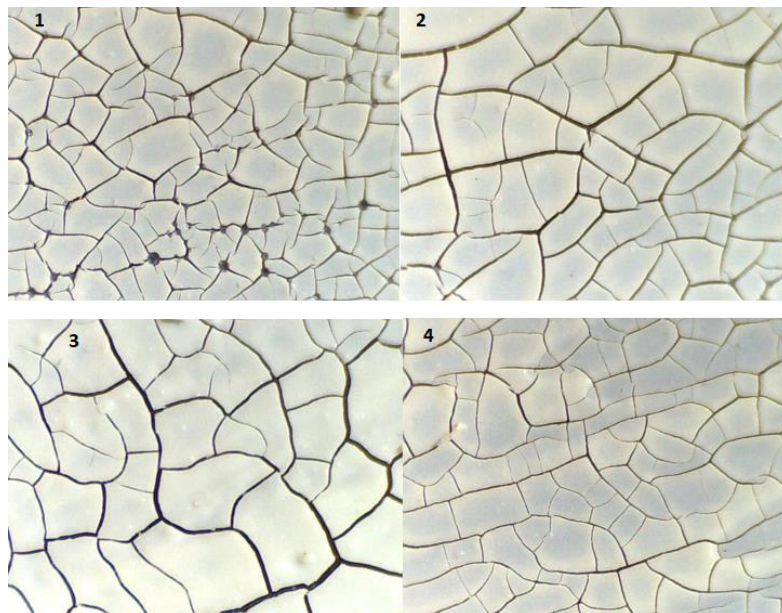
Određivanje valnog područja apsorpcije pripremljenih otopina fotoosjetljivih bojila, provedeno je mjerenjem apsorpcije unutar ultraljubičastog i vidljivog dijela zračenja, u području valnih duljina od 250-750 nm.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. ANALIZA MIKROSKOPSKIH SNIMKI POROZNOG SLOJA ZnO I GRAFITA

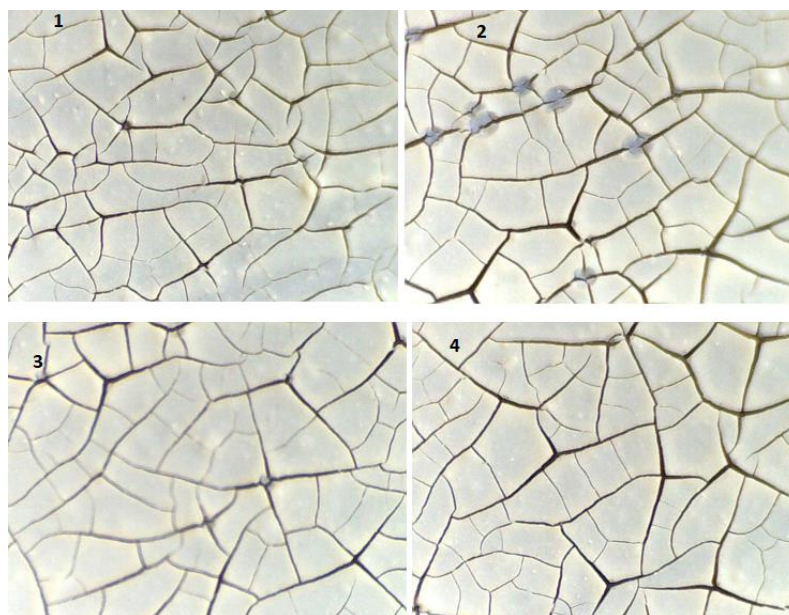
Digitalnim mikroskopom (slika 31) snimljeni su dobiveni slojevi pečenog nanokristaličnog ZnO, pod povećanjem od 4X i sloj grafita pod povećanjem od 10X. Pomoću slika procijenjena je kompaktnost dobivenog filma.

Na slici 33 prikazan je sloj nanokristaličnog ZnO pripravljenog s kiselinom. Analizom snimki, vidljivo je da je filmovi nisu kompaktni već da je došlo do pucanja površine. Nastale mikropukotine posljedica su skupljanja sloja nanokristaličnog ZnO prilikom sušenja i pečenja pri povišenim temperaturama. Na prvoj se slici vide velike rupe, koje su vjerojatno posljedica otapanja cinka djelovanjem kiseline. Na trećoj i četvrtoj slici uočljivi su aglomerati, koji upućuju na nedovoljno vrijeme mehaničke obrade paste. Na pasti tek nanesejoj na stakalca prije sušenja i pečenja nisu bile uočljive te nakupine.



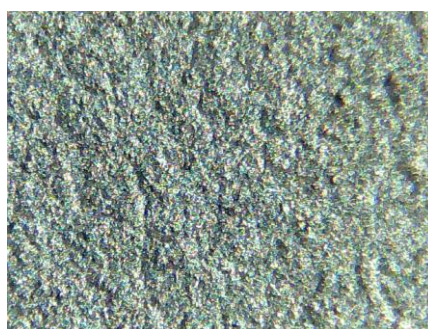
Slika 33. Izgled pečenog sloja nanokristaličnog ZnO pripravljenog s kiselinom, 1) uzorak S1; 2) uzorak S2; 3) uzorak S3; 4) uzorak S4; povećanje 4X

Na slici 34, koja predstavlja sloj ZnO pripravljenog s alkoholom, su također uočljive mikropukotine nastale skupljanjem sloja prilikom pečenja. U odnosu na slojeve ZnO pripremljenog s kiselinom, ovdje je uočeno postojanje znatno veće količine aglomerata, čime se može zaključiti da je potrebna duža mehanička priprema obiju pasti. Na drugoj slici su vidljiva udubljenja slojeva koja su vjerojatno nastala nejednolikim nanošenjem paste na površinu stakalca.



Slika 34. Izgled pečenog sloja nanokristaličnog ZnO pripravljenog s alkoholom
1) uzorak S1; 2) uzorak S2; 3) uzorak S3; 4) uzorak S4; povećanje 4X

Sa slika 33 i 34 nije moguće odrediti utjecaj otapala na kvalitetu sloja ZnO. U tu svrhu mjeren je fotoinducirani napon.



Slika 35. Izgled grafitnog sloja nakon pečenja, povećanje 10X

Analizom slike 35 vidi se da je grafitni sloj nanesen kompaktno te da nema nastalih mikropukotina.

3.2. REZULTATI ODREĐIVANJA POVRŠINSKE OTPORNOSTI

Ako kroz film prolazi poznata struja između vanjskih kontakata, a napon se mjeri između unutarnjih kontakata moguće je izračunati površinsku otpornost prema formuli (11). Stakalca koja daju najmanju površinsku otpornost izabrana su za nanošenje paste ZnO.

Tablica 2. Rezultati određivanja površinske otpornosti vodljivih stakalaca

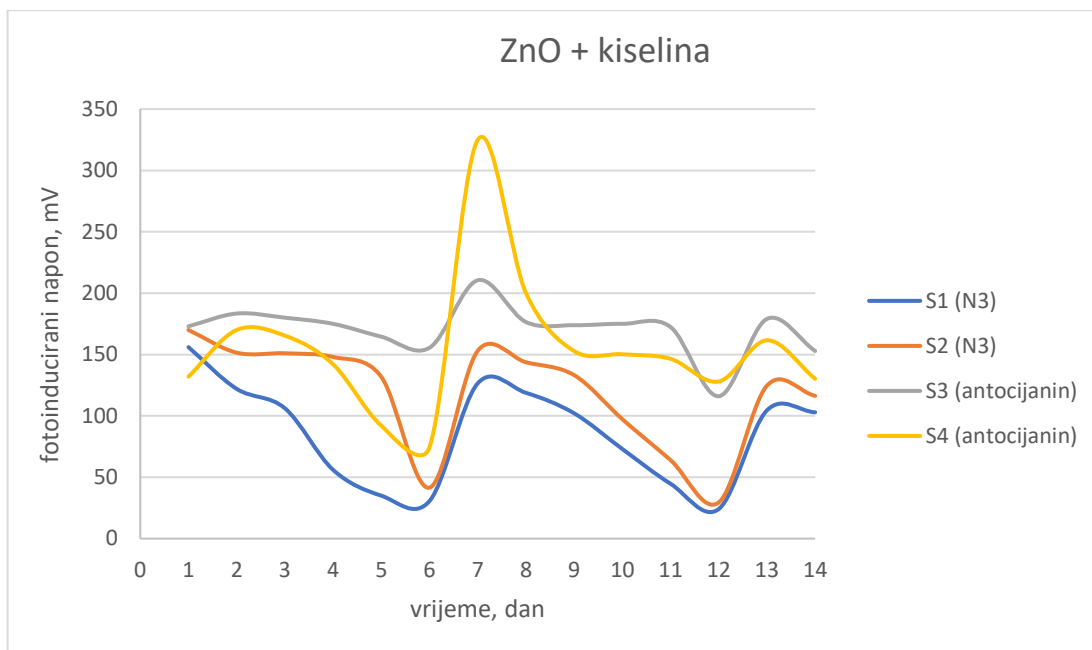
Vodljiva stakalca		Napon, (mV)	Struja, (mA)	Površinska otpornost, ρ_s , ($\Omega/\square$)
Stakalca korištena za sloj grafita	1	196,5	34,5	25,8
	2	242,7	43,0	25,6
	3	70,3	13,3	24,0
	4	106,5	23,6	20,5
	5	270,0	62,0	19,7
	6	202,5	47,6	19,3
	7	184,8	46,6	18,0
	8	246,0	63,1	17,7
Stakalca korištena za sloj ZnO	1	160,0	43,3	16,7
	2	136,0	36,9	16,7
	3	133,5	37,5	16,1
	4	161,0	46,4	15,7
	5	200,0	62,0	14,6
	6	217,5	67,7	14,5
	7	231,0	74,0	14,2
	8	192,0	80,5	10,8

3.3. PROVJERA FUNKCIONALNOSTI SOLARNIH ČELIJA

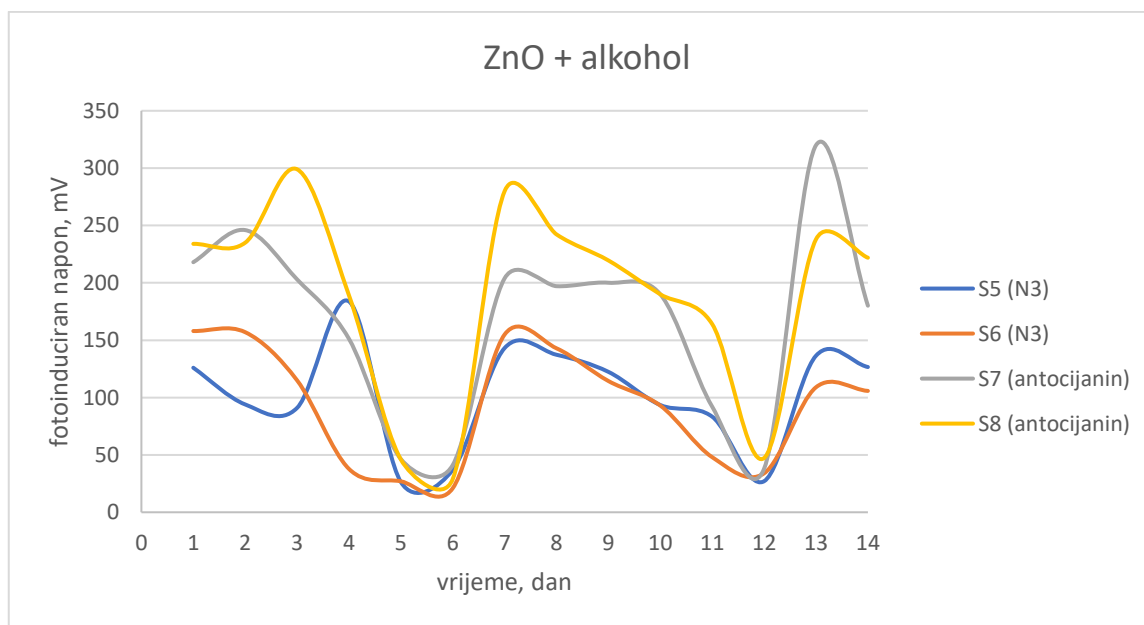
Izrađenim solarnim ćelijama mjereno je fotoinducirani napon, pod umjetnim osvjetljenjem u periodu od četrnaest dana. Sedmi i trinaesti dan dodana je nova količina elektrolita. Rezultati mjerenja fotoinduciranog napona prikazani su u tablici 3 te na slikama 36-39.

Tablica 3. Rezultati mjerenja fotoinduciranog napona pod umjetnim osvjetljenjem u trajanju od 14 dana

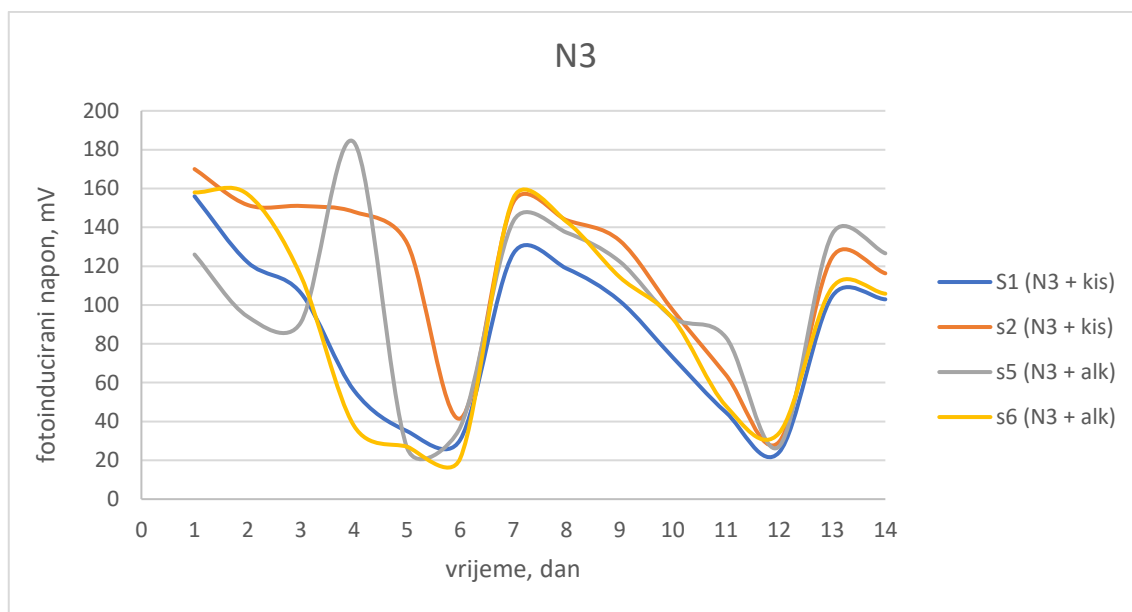
Oksidni sloj	ZnO + kiselina				ZnO + alkohol			
Bojilo	N3	N3	antocijanin	antocijanin	N3	N3	antocijanin	antocijanin
Oznaka	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
	Fotoinducirani napon, mV							
1 dan	156,0	170,0	173,0	132,0	126,0	158,0	218,0	234,0
2 dan	122,0	151,5	183,4	170,0	94,0	157,0	246,0	235,0
3 dan	106,2	151,0	180,0	165,6	91,0	115,0	203,0	299,0
4 dan	56,0	148,0	175,0	142,0	83,8	37,8	151,2	189,1
5 dan	35,0	131,8	164,5	92,0	26,4	27,0	46,4	46,0
6 dan	30,6	41,5	155,5	74,5	37,0	21,0	41,2	29,0
7 dan	126,5	153,0	210,5	324,9	143,2	155,0	204,0	280,0
8 dan	118,8	143,7	176,5	200,2	137,3	142,9	197,1	242,2
9 dan	102,1	133,2	173,9	152,8	122,4	114,4	200,1	219,5
10 dan	73,0	97,3	175,0	150,2	93,5	93,0	190,0	190,0
11 dan	44,7	64,0	172,4	146,5	83,3	48,0	92,0	164,0
12 dan	24,1	29,5	116,0	128,0	27,1	34,0	38,0	47,3
13 dan	104,5	124,6	179,0	161,6	136,5	109,0	320,0	238,0
14 dan	102,9	116,3	152,9	130,2	126,6	105,8	180,1	221,9



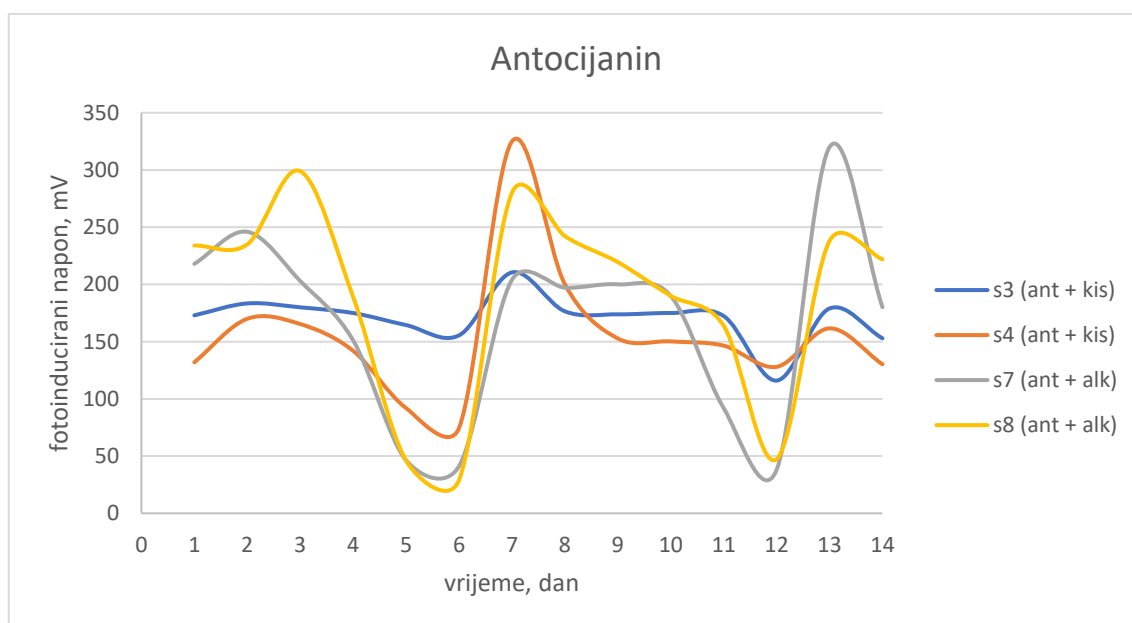
Slika 36. Grafički prikaz aktivnosti bojila N3 i antocijanina u pasti pripremljenoj s kiselinom



Slika 37. Grafički prikaz aktivnosti bojila N3 i antocijanina u pasti pripremljenoj s alkoholom



Slika 38. Grafički prikaz aktivnosti N3 u pasti pripremljenoj s kiselinom i pasti pripremljenoj s alkoholom



Slika 39. Grafički prikaz aktivnosti antocijanina u pasti pripremljenoj s kiselinom i pasti pripremljenoj s alkoholom

Prvi dan mjerenja, otprilike sat vremena nakon izrade solarnih ćelija, vrijednosti fotoinduciranih napona kreću se u rasponu od 126,0 mV do 234,0 mV. Vrijednosti i minimalnog i maksimalnog fotoinduciranog napona dale su ćelije pripravljene s ZnO i alkoholom, minimalna vrijednost odgovara ćeliji s N3 kao bojilom, a maksimalna vrijednost ćeliji s antocijaninom kao bojilom.

Drugi dan mjerenja je došlo do pada fotoinduciranog napona kod svih ćelija koje sadrže N3 bojilo. Od njih, najnižu je vrijednost dala ćelija S5 te je ona iznosila 94,0 mV, što predstavlja značajan pad u odnosu na prvi dan. Ćelija izrađena na isti način, S6 ima najveću vrijednost ćelija s N3 bojilom te je doživjela minimalni pad od 1,0 mV. Pošto su te dvije ćelije izrađene na isti način, s ZnO i alkoholom, a pad vrijednosti fotoinduciranog napona u jednom danu im je znatno različit, vjerojatno je riječ o utjecaju kvalitete nanošenja paste na stakalce, drugačije količine apsorbiranog N3 bojila ili loše raspoređenosti elektrolita unutar ćelije.

Kod svih ćelija s antocijaninom kao bojilom, drugi dan mjerenja došlo je do rasta fotoinduciranog napona. Najveći rast imala je ćelija S4, pripravljena s ZnO i kiselinom i to od 38,0 mV u odnosu na prvi dan, a minimalni rast od 1,0 mV pokazala je ćelija S8 pripravljena s alkoholom.

Veće vrijednosti fotoinduciranog napona drugi dan mjerenja pokazuju ćelije s antocijaninom kao bojilom. One pripravljene s alkoholom pokazuju znatno veće vrijednosti u odnosu na one pripravljene s kiselinom. Uzrok tome je vjerojatno utjecaj kiseline na sloj ZnO s apsorbiranim antocijanom. Unatoč utjecaju kiseline, one i dalje pokazuju veće vrijednosti fotoinduciranog napona od svih ćelija s N3 bojilom.

Treći dan, kao što je i očekivano, dolazi do pada fotoinduciranog napona svih ćelija, osim ćelije pripravljene s ZnO, alkoholom i antocijaninom, S8, u kojoj dolazi do značajnog skoka vrijednosti. Treći dan također, sve ćelije s antocijaninom pokazuju više vrijednosti fotoinduciranog napona u odnosu na ćelije koje sadrže N3. Od ćelija s antocijaninom kao bojilom više vrijednosti imaju ćelije pripravljene s ZnO i alkoholom koje i treći dan pokazuju visoke vrijednosti, preko 200 mV.

Ostale dane mjerenja dolazi do pada fotoinduciranog napona kod svih ćelija, uzorokovano gubitkom elektrolita hlapljenjem.

Šesti dan mjerenja vrijednosti fotoinduciranih napona svih ćelija su značajno opale, osim kod ćelije S3, pripravljene s ZnO, kiselinom i antocijaninom. Ta ćelija, prvih šest dana mjerenja pokazuje blago opadanje vrijednosti napona za razliku od ostalih, čija je vrijednost šesti dan znatno manja u odnosu na prvi dan. Najveći pad, od 205 mV, u šest dana doživjela je ćelija S8, pripravljena od ZnO, alkohola i antocijanina.

Sedmi dan mjerenja dodana je nova količina elektrolita te se uočio porast u vrijednostima fotoinduciranog napona. Time je vidljiv utjecaj i značaj elektrolita kao prijenosnika naboja i reducensa bojila u ovom tipu solarnih ćelija. Na taj način dokazano je da dodatak elektrolita produljuje vijek trajanja solarne ćelija. Najveći porast vrijednosti fotoinduciranog napona pokazala je ćelija S8, koja je ujedno imala i najveći pad napona prije dodatka elektrolita u odnosu na prvi dan. Ta ćelija pripravljena od ZnO, alkohola i antocijanina pokazuje skok od 251 mV nakon dodatka elektrolita.

Sedmi dan mjerenja najveću vrijednost fotoinduciranog napona od 324,9 mV pokazuje ćelija S4 pripravljena od ZnO, kiseline i antocijanina, a najmanju vrijednost nakon dodatka elektrolita pokazuje ćelija S1 pripravljena s ZnO, kiselinom i N3 te iznosi 126,5 mV.

Sljedećih dana mjerenja dolazi do pada fotoinduciranog napona kod svih ćelija zbog gubitka elektrolita. Trinaesti dan, dodatkom nove količine elektrolita, dolazi do ponovnog rasta fotoinduciranog napona. Najveću vrijednost od 320,0 mV, pokazuje ćelija S7 pripremljena s alkoholom i antocijaninom. Ta ćelija također pokazuje i najveći rast od 282 mV zbog dodatkom elektrolita.

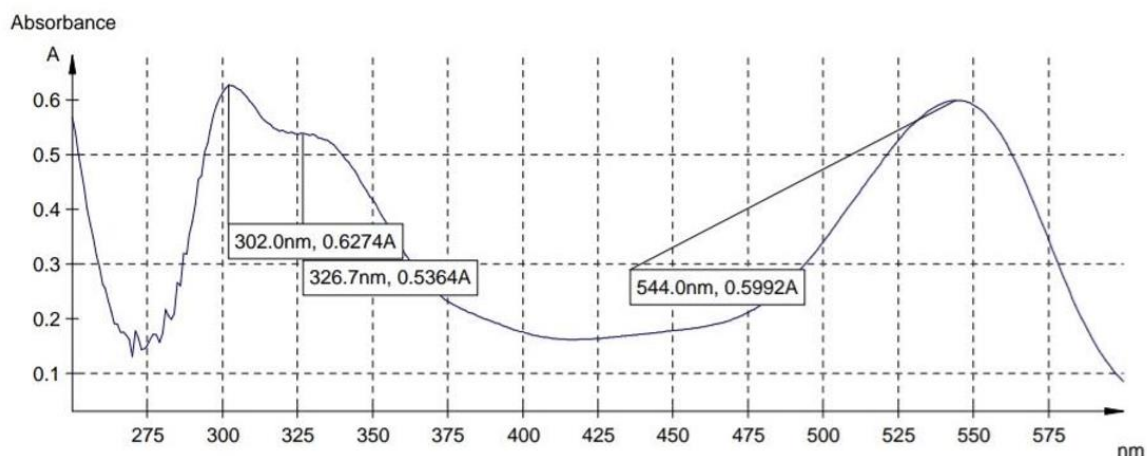
U skupinama ćelija pripremljenih s kiselinom i skupinama ćelija pripremljenih s alkoholom, bojilo antocijanin pokazuje veću vrijednost fotonapona u odnosu na N3 (slike 36 i 37).

Iz podataka je vidljivo da N3 ima bolju aktivnost u pasti pripremljenoj s alkoholom nego s kiselinom, što je vjerojatno uzrokovano reakcijom kiseline i ZnO (slika 38).

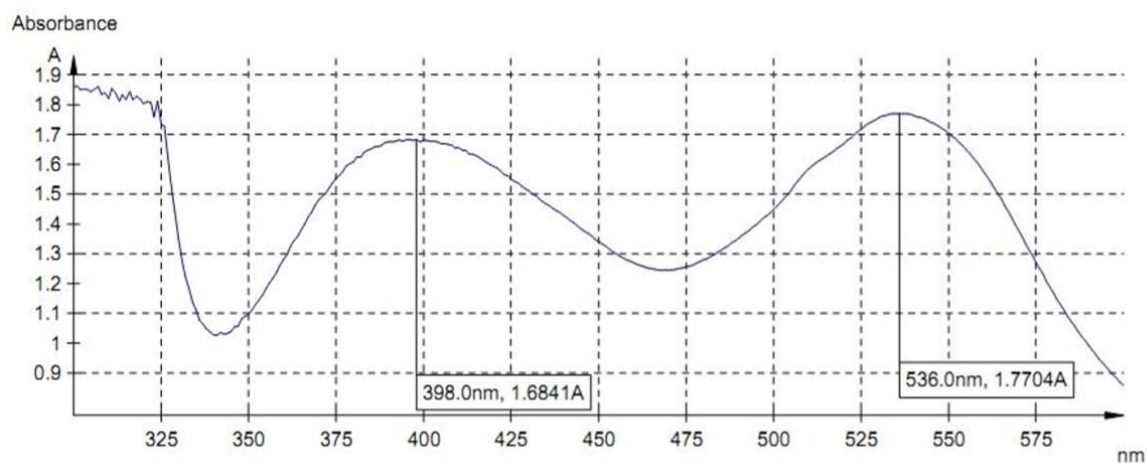
Od četrnaest dana mjerenja, devet dana je uočeno da antocijanin ima bolju aktivnost u pasti pripremljenoj s alkoholom (dan 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 13, 14), ostale dane (dan 5, 6, 7, 11, 12) u pasti pripremljenoj s kiselinom (slika 39).

3.4. ANALIZA UV-Vis SPEKTARA KORIŠTENIH FOTOOSJETLJIVIH BOJILA

Na slikama 40 i 41 prikazani su izmjereni UV-Vis spektri korištenih fotoosjetljivih bojila.



Slika 40. UV-Vis spektar antocijanina



Slika 41. UV-Vis spektar N3

Tablica 4. Vrijednosti $\lambda_{\max}$ pri apsorpcijskim maksimumima korištenih fotoosjetljivih bojila

Fotoosjetljivo bojilo	$\lambda_{\max}$, nm
Antocijanin	536
N3	544

U tablici 4, prikazane su vrijednosti valnih duljina ($\lambda_{\max}$) pri apsorpcijskim maksimumima korištenih bojila. Otopina antocijanina ima apsorpcijski maksimum u vidljivom dijelu spektra na 536 nm, uz širinu valnog područja apsorpcije od 400-600 nm (slika 40). Širina valnog područja apsorpcije vidljivog dijela spektra otopine N3 iznosi od 450-600 nm s apsorpcijskim maksimumom na 544 nm (slika 41).

Budući da antocijanin ima šire područje apsorpcije i apsorpcijski maksimum pri nižoj valnoj duljini, apsorbirat će veću količinu energije, čime je i učinkovitost pretvorbe veća. Rezultati mjerenja fotoinduciranog napona su to potvrdili. Prema tome, otopina antocijanina je prikladnija za korištenje od N3 u ovom tipu solarnih ćelija.

4. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenog eksperimenta izvedeni su sljedeći zaključci:

- Analizom mikroskopskih slika 33 i 34 uočeni su aglomerati što znači da mehanička priprema paste nije dovoljno dobro provedena. Potrebno je miješanje vršiti intenzivno više od jedan sat. Uočene su također mikropukotine nastale skupljanjem sloja prilikom pečenja, što znači da je postupak potrebno provoditi pri nižim temperaturama ako je moguće, ili dodati pomoćna sredstva koja povezuju čestice.
- Antocijanin je pogodniji za korištenje u DSSC solarnim ćelijama u odnosu na N3 bojilo. Sve ćelije, pripravljene i s kiselinom i s alkoholom, pokazuju više vrijednosti fotoinduciranog napona primjenom antocijanina kao bojila.
- Otapalo korišteno za pripravu paste nanokristaličnog ZnO znatno utječe na učinkovitost solarne ćelije.
- N3 bojilo bolje apsorbira sunčevo zračenje u sloju pripremljenom s alkoholom.
- Antocijanin uglavnom pokazuje više vrijednosti fotoinduciranog napona u ćelijama sa slojem pripremljenim od alkohola.
- Alkohol je bolje otapalo u odnosu na kiselinu za pripravu paste ZnO korištene za izradu DSSC ćelija.
- Naknadni dodatak elektrolita produljuje vijek trajanja solarne ćelije.

5. LITERATURA

1. A. Chitransh, B. S. Kalyan, Generation of electricity from solar energy, International Journal of Scientific Research in Engineering and Management **03** (2021) 1-5.
2. G. W. Crabtree, N. S. Lewis, Solar energy conversion, Physic Today, 2007., 37-42.
dostupno na: <https://paperzz.com/doc/9376770/solar-energy-conversion>
3. U. Eicker, R. Nouve, Assessing passive and active solar energy resources in cities using 3D city models, Energy Procedia, **57** (2014) 896-905.
4. URL:<https://www.britannica.com/science/solar-energy/Electricity-generation> (pristupljeno 12. 06.2021.)
5. V. Sekhar, P. Pradeep, A Review Paper on Advancements in Solar PV Technology, Environmental Impact of PV Cell Manufacturing, International Journal of Advanced Research in Science, Communication and Technology **8** (2021) 485-492.
6. URL:https://www.growingproduce.com/wpcontent/uploads/2017/12/Babcoc kRanch_solarfarm.jpg (pristupljeno 12. 06.2021.)
7. L. M. Fraas, Low-Cost Solar Electric Power, Springer Cham, London, 2014.
8. URL:<https://www.vivintsolar.com/learning-center/history-of-solar-energy> (pristupljeno 12. 06.2021.)
9. M. M. Baig, Solar cells and its applications, International Journal of All Research Education and Scientific Methods, **7** (2021) 3493-3500.
10. N. Lewis, G. Crabtree, Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, Rene'e M. Nault Argonne National Laboratory, U.S. Department of Energy, 2005.
dostupno na:
https://science.osti.gov/~media/bes/pdf/reports/files/Basic_Research_Needs_for_Solar_Energy_Utilization_rpt.pdf
11. European Commission, Photovoltaic solar energy, Development and current research, Luxembourg, 2009.
dostupno na:
https://www.energy.eu/publications/2009_report-solar-energy.pdf

12. H. W. Johnson, J. C. Head, The Future of Solar Energy, Mit ei, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 2015.
dostupno na: <https://energy.mit.edu/wp-content/uploads/2015/05/MITEL-The-Future-of-Solar-Energy.pdf>
13. URL:<https://eko.zagreb.hr/UserDocsImages/arhiva/Slike/fotonaponske%20%C4%87elije/Osnovna%20struktura%20fotonaponskih%20%C4%87elija1.jpg> (pristupljeno 12. 06.2021.)
14. K. Jäger, O. Isabella, A. H. M. Smets, Solar Energy Fundamentals, Technology and Systems, Delft University of Technology, Delft, 2014.
15. URL:<https://www.sfzg.unizg.hr/download/repository/L14SDM.pdf> (pristupljeno 18. 06.2021.)
16. URL:<https://www.physics-and-radio-electronics.com/blog/photoelectric-effect> (pristupljeno 20. 06.2021.)
17. Lj. Majdandžić, Fotonaponski sustavi, Tehnička škola R. Bošković, Zagreb, 2013.
18. M. T. Kibria, A. Ahammed, S. M. Sony, F. Hossain, S. Ul-Islam, A Review: Comparative studies on different generation solar cells technology (Paper ID E33), Proceedings of 5th International Conference on Environmental Aspects of Bangladesh [ICEAB 2014] 51-53, dostupno na: <http://benjapan.org/ICEAB/proceedingsICEAB14/i14%20p33.pdf>
19. 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.
20. URL:<http://learn4electrical.altervista.org/difference-between-monocrystalline-and-polycrystalline-solar-panels/> (pristupljeno 20. 06.2021.)
21. U. Stutenbaeumer, B. Mesfin, Equivalent model of monocrystalline, polycrystalline and amorphous silicon solar cells, Renewable Energy, **18** (1999) 501-512.
22. URL:<http://learn4electrical.altervista.org/difference-between-monocrystalline-and-polycrystalline-solar-panels/> (pristupljeno 20. 06.2021.)
23. A. M. Bagher, M. Vahid, M. Mohsen, Types of Solar Cells and Application, American Journal of Optics and Photonics, **3** (2015) 94-113.
24. URL:<https://4.imimg.com/data4/JD/BY/MY-34947539/amorphous-silicon-solar-cell-500x500.jpg> (pristupljeno 01.07.2021.)

25. URL:https://encryptedtbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQGShBj_GcFW3aF7MFDxfZHLDA7luCWcUdyu_WGKGwzt4VpIrh2oJSIuUsw_HxHmJtQ5GQ&usqp=CAU (pristupljeno 01.07.2021.)
26. URL:<https://www.izovac.com/en/technology/cigs/> (pristupljeno 01.07.2021.)
27. URL:<https://www.altenergymag.com/article/2018/05/quantum-dot-solar-cells-arecoming/28547/> (pristupljeno 02.07.2021.)
28. URL:<https://scitechdaily.com/solar-technology-breakthrough-world-record-quantum-dot-solar-cell-efficiency/> (pristupljeno 02.07.2021.)
29. P. Dabić, D. Barbir, Novi anorganski materijali, Laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013.
30. M. Prudenziati, J. Hormadaly, Printed Films, Elsevier Inc, Amsterdam, 2012.
31. URL:<https://www.iitbmonash.org/news/future-looks-bright-for-organic-solar-cells/> (pristupljeno 03.07.2021.)
32. D. Wei, Dye Sensitized Solar Cells, International Journal of Molecular Science, **11** (2011) 1103-1113.
33. S. Kantesaria, Optimization of dye-sensitized solar cells (DSSCs) through co-adsorption and tri-adsorption of organic dyes, Chronicle of The New Researchers, **1** (2014) 13-18.
34. Solar Cell Nanotechnology, 1st Ed., ed by A. Tiwari, R. Boukherroub, M. Sharon, Wiley, 2013.
35. M. Penny, Mathematical Modelling of Dye-Sensitized Solar Cells, Queensland University of Technology, Ph D Thesis, Queensland, 2006.
36. J. P. Correa Baena, Doped-Tin Oxide Aerogels in Dye-Sensitized Solar Cells, University of Connecticut, Ph D Thesis, Connecticut, 2014.
37. L. P. Joshi¹, K. P. Subedi, Preparation and characterization of zinc oxide nanosheets for dye-sensitized solar cell using vitis vinifera dye extraction, Journal of Electrical and Electronics Engineering, **2** (2015) 1-15.
38. I. S Mohamad, S S Ismail, M N Norizan, S A Z Murad, M M A Abdullah, ZnO Photoanode Effect on the Efficiency Performance of Organic Based Dye Sensitized Solar Cell, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, **209** (2017) 012028, 1-7.

39. M.D. Tyona, R.U. Osuji, F.I. Ezema, A review of zinc oxide photoanode films for dye-sensitized solar cells based on zinc oxide nanostructures, *Advances in Nano Research*, **1** (2013) 43-58.
40. N. Shahzad, F. Risplendi, Comparison of Hemi-Squaraine Sensitized TiO₂ and ZnO Photoanodes for DSSC Applications, *The Journal of Physical Chemistry*, **117**(2013) 22778-22783.
41. URL:<https://www.ossila.com/products/n3-dye> (pristupljeno 15.07.2021.)
42. 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. Dostupno na: https://folk.ntnu.no/skoge/prost/proceedings/ecce6_sep07/upload/123.pdf
43. URL:https://www.researchgate.net/publication/248510222_The_stability_of_pelargonidinbased_anthocyanins_at_varying_water_activity (pristupljeno 16.07.2021.)
44. Nj. Radić, L. Kukoč Modun, Uvod u analitičku kemiju, Školska knjiga, Zagreb, 2016.
45. URL:<https://repozitorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit%3A402/datastream/PDF/view> (pristupljeno 17.07.2021.)
46. M. Naftaly, S. Das , J. Gallop, Sheet Resistance Measurements of Conductive Thin Films: A Comparison of Techniques, *Electronics*, **10** (2021) 1-10.