

# Sunčane ćelije s fotoaktivnim bojilima

---

**Kosir, Marko**

**Undergraduate thesis / Završni 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:167:363058>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU**

**SUNČANE ĆELIJE S FOTOAKTIVNIM BOJILIMA**  
**ZAVRŠNI RAD**

**MARKO KOSIR**

**Matični broj: 1202**

**Split, srpanj 2021.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU**  
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**SUNČANE ĆELIJE S FOTOAKTIVNIM BOJILIMA**  
**ZAVRŠNI RAD**

**MARKO KOSIR**

**Matični broj: 1202**

**Split, srpanj 2021.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING**

**DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS**  
**BACHELOR THESIS**

**MARKO KOSIR**

**Parent number: 1202**

**Split, July 2021.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski 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

### SUNČANE ČELIJE S FOTOAKTIVNIM BOJILIMA

Marko Kosir, 1202

#### Sažetak:

U ovom radu proučavana su svojstva, prednosti i mane sunčanih ćelija, rad sunčanih ćelija s fotoaktivnim bojilima (DSSC) i aktivnost fotoaktivnih bojila. Sunčane ćelije su uređaji za pretvorbu svjetlosne energije u električnu energiju. DSSC ćelije pripadaju trećoj generaciji sunčanih ćelija i imaju obećavajuće rezultate u odnosu na ostale sunčane ćelije. Pridaje im se veliki značaj zbog niske cijene u odnosu na ostale uređaje koji rade na istom principu. Ćelija se sastoji od fotosenzibilne anode koja se sastoji od poluvodičkog sloja metalnog oksida ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) presvučenog prozirnim vodljivim filmom (TCO), molekula bojila adsorbiranih na površini poluvodičkog metalnog oksida i pomoćne elektrode. Prednost nad ostalim generacijama ćelija je niska cijena komponenata, visok stupanj iskorištenja i nisu štetne za okoliš. Kod fotoaktivnih bojila najčešće korištena bojila su rutenijevi spojevi zbog njihove široke apsorpcije u vidljivom području, visoke adsorpcije na površini poluvodiča i velike elektrokemijske stabilnosti. Među najznačajnijim fotoaktivnim bojilima je antocijanin koji pored primjene u industriji sunčanih ćelija ima primjenu i u medicini zbog svojih ljekovitih svojstava. Antocijanin je prirodno bojilo koje se može ekstrahirati iz raznih bobičastih plodova poput crne murve i biljki poput hibiskusa.

**Ključne riječi:** sunčane ćelije, DSSC ćelije, fotoaktivna bojila.

**Rad sadrži:** 38 stranica, 21 slika, 37 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:** 20. srpnja 2021.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate 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, electrical session no. 6 from 15<sup>th</sup> and 16<sup>th</sup> December 2020.

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

## DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

Marko Kosir, 1202

### Abstract:

In this paper the properties, advantages and disadvantages of solar cells, dye-sensitized solar cells (DSSC) and activity of the photoactive dyes have been studied. Solar cell is a device that converts energy of light into electrical energy. DSSC solar cells belong to third generation of solar cells and have promising results compared to other solar cells. They are given great importance due to their low cost compared to other devices that work on the same principle. Cell consists of a photosensitive anode that is made of semiconductor layer of metal oxide (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) coated with a transparent conductive oxide (TCO), dye molecules adsorbed on the surface of the semiconductive metal oxide and counter electrode. The advantages over other generation of solar cells is the low cost of components, high efficiency and they are not harmful to the environment. Among photoactive dyes, the most commonly used dyes are ruthenium compounds due to their wide absorption in the visible region, high adsorption on the surface of semiconductors and high electrochemical stability. Among the most important photoactive dyes is anthocyanin, which, in addition to its application in the solar cell industry, is also used in medicine due to its medical properties. Anthocyanin is a natural dye that can be extracted from a variety of berries such as black mulberries and plants such as hibiscus.

**Keywords:** solar cells, DSSC, photoactive dyes.

**Thesis contains:** 38 pages, 21 figures, 37 references

**Original in:** Croatian

### Defence committee:

- |  |                |
|--|----------------|
| 1. Vanja Martinac, full professor, Ph. D.    | - chair person |
| 2. Damir Barbir, associate professor, Ph. D. | - member       |
| 3. Pero Dabić, full professor, Ph. D.        | - supervisor   |

**Defence date:** July 20<sup>th</sup>, 2021.

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

*Završni 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 srpnja 2021. godine.*



*Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Peri Dabiću na ukazanoj pomoći i savjetima pri izradi ovog završnog rada.*

*Zahvaljujem obitelji i prijateljima na velikoj podršci tijekom dosadašnjeg školovanja.*

## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

Pregledom dostupnih literaturnih znanstvenih izvora prikupiti podatke o razvoju i tehnikama pripreve sunčanih ćelija od početka do danas.

Analizirati promjene i poboljšanja s obzirom na izbor materijala i efikasnosti, trajnosti, cijenu i ekološke aspekte pojedinih tipova sunčanih ćelija.

Opisati područje primjene pojedinih sunčanih ćelija i potrebna svojstva za pojedinu primjenu.

Objasniti način rada sunčanih ćelija s fotoaktivnim bojilima i nanoprahom (DSSC – Dye-sensitized solar cell).

Opisati vrste i praktičnu izvedbu sunčanih ćelija na osnovi nanokristaličnih prahova  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  te fotoaktivnih bojila.

Na osnovi prikupljenih podataka zaključiti koji su osnovni optimalni parametri pripreme DSSC sunčanih ćelija s obzirom na izbor nanokristaličnog praha i fotoaktivnih bojila.

## SAŽETAK

U ovom radu proučavana su svojstva, prednosti i mane sunčanih ćelija, rad sunčanih ćelija s fotoaktivnim bojilima (DSSC) i aktivnost fotoaktivnih bojila. Sunčane ćelije su uređaji za pretvorbu svjetlosne energije u električnu energiju. DSSC ćelije pripadaju trećoj generaciji sunčanih ćelija i imaju obećavajuće rezultate u odnosu na ostale sunčane ćelije. Pridaje im se veliki značaj zbog niske cijene u odnosu na ostale uređaje koji rade na istom principu. Ćelija se sastoji od fotosenzibilne anode koja se sastoji od poluvodičkog sloja metalnog oksida ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) presvučenog prozirnim vodljivim filmom (TCO), molekula bojila adsorbiranih na površini poluvodičkog metalnog oksida i pomoćne elektrode. Prednost nad ostalim generacijama ćelija je niska cijena komponenata, visok stupanj iskorištenja i nisu štetne za okoliš. Kod fotoaktivnih bojila najčešće korištena bojila su rutenijevi spojevi zbog njihove široke apsorpcije u vidljivom području, visoke adsorpcije na površini poluvodiča i velike elektrokemijske stabilnosti. Među najznačajnijim fotoaktivnim bojilima je antocijanin koji pored primjene u industriji sunčanih ćelija ima primjenu i u medicini zbog svojih ljekovitih svojstava. Antocijanin je prirodno bojilo koje se može ekstrahirati iz raznih bobičastih plodova poput crne murve i biljki poput hibiskusa.

**Ključne riječi:** sunčane ćelije, DSSC, fotoaktivna bojila.

## **SUMMARY**

In this paper the properties, advantages and disadvantages of solar cells, dye-sensitized solar cells (DSSC) and activity of the photoactive dyes have been studied. Solar cell is a device that converts energy of light into electrical energy. DSSC solar cells belong to third generation of solar cells and have promising results compared to other solar cells. They are given great importance due to their low cost compared to other devices that work on the same principle. Cell consists of a photosensitive anode that is made of semiconductor layer of metal oxide ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) coated with a transparent conductive oxide (TCO), dye molecules adsorbed on the surface of the semiconductive metal oxide and counter electrode. The advantages over other generation of solar cells is the low cost of components, high efficiency and they are not harmful to the environment. Among photoactive dyes, the most commonly used dyes are ruthenium compounds due to their wide absorption in the visible region, high adsorption on the surface of semiconductors and high electrochemical stability. Among the most important photoactive dyes is anthocyanin, which, in addition to its application in the solar cell industry, is also used in medicine due to its medical properties. Anthocyanin is a natural dye that can be extracted from a variety of berries such as black mulberries and plants such as hibiscus.

**Keywords:** solar cells, DSSC, photoactive dyes.

# Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. Fotonaponski efekt .....	4
1.2. Sunčane ćelije.....	5
1.3. Vrste sunčanih ćelija .....	6
1.3.1. Prva generacija sunčanih ćelija.....	8
1.3.1.1. Monokristalne sunčane ćelije .....	8
1.3.1.2. Polikristalne sunčane ćelije .....	9
1.3.2. Druga generacija sunčanih ćelija .....	9
1.3.2.1. Tankoslojne sunčane ćelije na bazi amorfno silicija .....	9
1.3.2.2. Kadmij–telurij tankoslojne sunčane ćelije.....	10
1.3.2.3. CIGS tankoslojne sunčane ćelije .....	11
1.3.3. Treća generacija sunčanih ćelija .....	12
1.3.3.1. Sunčane ćelije na bazi nanokristala (QD) .....	13
1.3.3.2. Organske sunčane ćelije .....	14
1.3.3.3. Višeslojne sunčane ćelije.....	15
1.3.3.4. Sunčane ćelije s fotoaktivnim bojilima .....	16
2. SUNČANE ĆELIJE S FOTOAKTIVNIM BOJILIMA - DSSC.....	17
2.1. Općenito o sunčanim ćelijama s fotoaktivnim bojilima.....	18
2.2. Dijelovi sunčane ćelije s fotoaktivnim bojilima.....	19
2.2.1. Radna elektroda .....	20
2.2.2. Fotoaktivno bojilo.....	21
2.2.3. Elektrolit .....	22
2.2.4. Pomoćna elektroda.....	23
2.3. Način rada sunčane ćelije s fotoaktivnim bojilima .....	23
2.4. Primjena sunčanih ćelija s fotoaktivnim bojilima.....	25

3.	FOTOAKTIVNA BOJILA .....	27
3.1.	Općenito o fotoaktivnim bojilima .....	28
3.2.	Prirodna fotoaktivna bojila.....	28
3.2.1.	Fotoaktivna bojila na osnovi antocijanina .....	29
3.3.	Sintetska fotoaktivna bojila.....	30
3.4.	Komercijalna fotoaktivna bojila.....	31
4.	ZAKLJUČCI.....	33
5.	LITERATURA .....	35

**UVOD**

Sunce pokreće 99,98% svjetske opskrbe energijom. Sunčeva energija se može pretvoriti u toplinu i električnu energiju. Postoji više načina pretvorbe sunčeve svjetlosti u električnu energiju. Široko rasprostranjene su elektrane u kojima se voda zagrijava uređajima za koncentriranje sunčeve svjetlosti što rezultira visokotemperaturnom vodenom parom koja pokreće generator. Drugi, puno bitniji uređaji koji pretvaraju sunčevu svjetlost u električnu energiju nazivaju se fotoelektrične sunčane ćelije.<sup>1</sup> Fotonaponski efekt je prvi put otkriven u 19. stoljeću, ali moderne sunčane ćelije su napravljene sredinom 1950.-tih.<sup>2</sup>

Početak zanimanja za pretvorbu sunčeve energije u električnu energiju započelo je proučavanjem fotosinteze. Fotosinteza je proces u kojemu biljka iz ugljikovog (IV) oksida i vode proizvodi šećere i kisik uz pomoć Sunca. Postotak pretvorbe sunčeve svjetlosti u kemijsku energiju za fotosintezu je 3-6%.<sup>3</sup>

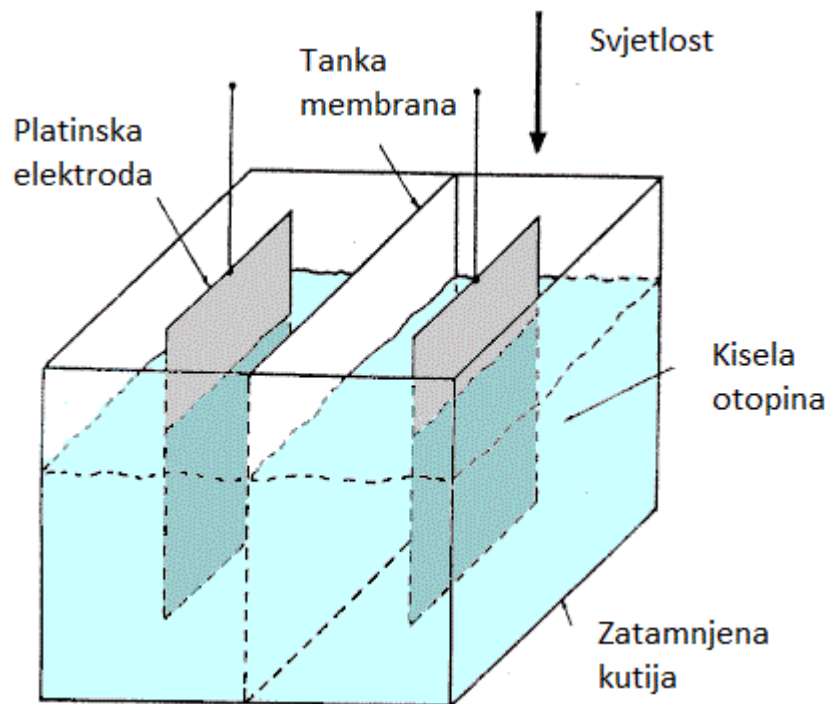
Razvojem industrije zalihe fosilnih goriva ubrzano se smanjuju. Čovječanstvo je prisiljeno služiti se novim alternativnim izvorima energije, goriva na bazi ugljika, nuklearna energija i obnovljivi izvori energije. Jedan od najbitnijih obnovljivih izvora energije je Sunčeva svjetlost. Sunčane ćelije s fotoaktivnim bojilima se smatraju najboljim izborom zbog male cijene materijala od kojeg su napravljene.



## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. Fotonaponski efekt

Francuski fizičar E. Becquerel prvi je opisao fotonaponski efekt 1839. godine. Becquerel je uočio kada se dvije zlatne ili platinske elektrode urone u razrijeđenu kiselinu i izlože svjetlu na nejednolik način da se proizvodi električna struja. Sustav koji je promatrao, prikazan na slici 1, sastojao se od dvije platinske elektrode, svaka uronjena u stratificiranu tekućinu koja sadrži dvije tvari koje bi međusobno reagirale pod utjecajem svjetlosti.<sup>4</sup>



Slika 1. Dijagram Becquerelove aparature.<sup>5</sup>

Fotonaponski efekt je fizički proces pretvorbe sunčeve svjetlosti u električnu energiju. Ova tehnologija uključuje izravnu pretvorbu sunčeva zračenja u električnu energiju bez mehanički pokretnih dijelova ili visokih temperatura.<sup>1</sup> Nakon što se sunčana ćelija osvjetli sunčevom svjetlosti, zahvaljujući fotonaponskom efektu pojavljuje se elektromotorna sila, tj. napon i na taj način sunčana ćelija postaje izvorom električne energije. U 1870.-tim godinama znanstvenici W. Smith, W. G. Adams i R. Day otkrili su fotonaponski efekt na seleniju. Par godina nakon njih američki znanstvenik C. Fritts je na

metalnu podlogu stavio komad amornog selenija i prekrio ga zlatnim listićima. Primjetio je da selenij proizvodi struju koja je kontinuirana, konstantna i od znatne jakosti pri izlaganju sunčevoj svjetlosti.<sup>6</sup>

## 1.2. Sunčane ćelije

Sunčane ćelije su poluvodički uređaji koji izravno pretvaraju sunčevu energiju u električnu energiju pomoću fotonaponskog efekta bez ikakvih termalnih ciklusa, mehaničkih ciklusa i kemijskih reakcija. Najčešće se provode kao p/n poluvodički spojevi u kojima se svjetlosna energija u fotonima pretvara u električnu energiju kada fotoni udare od poluprovodnički uređaj.<sup>2</sup> Na slici 2 prikazane su sunčane ćelije.



*Slika 2. Sunčane ćelije.<sup>7</sup>*

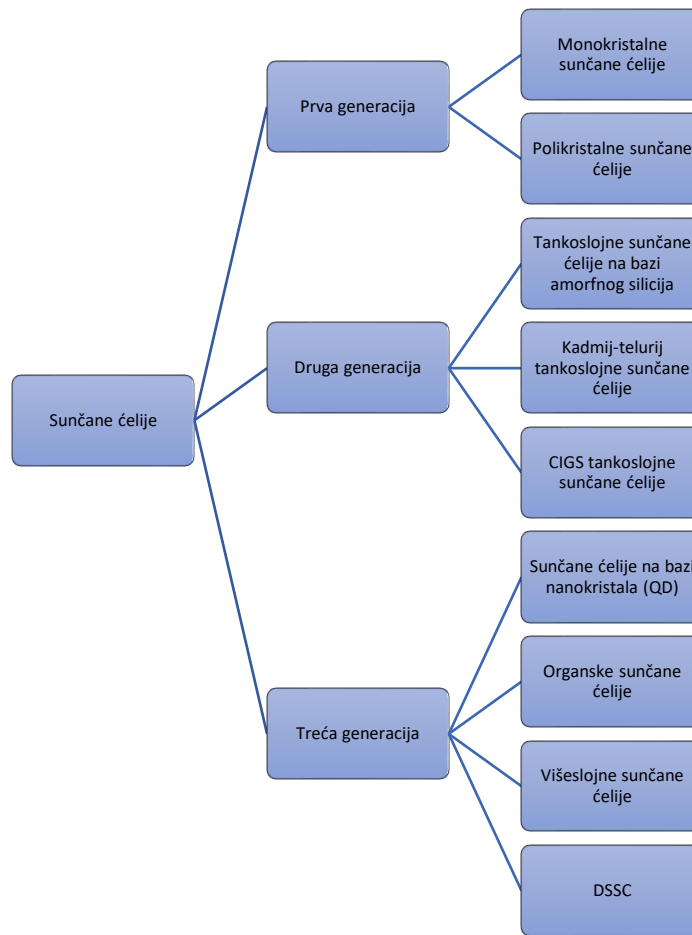
Početak razvoja sunčanih ćelija započeo je nakon otkrića fotonaponskog efekta 1839. godine. Prve sunčane ćelije su bile tankoslojne ćelije na bazi bakrova (I) oksida i sunčane ćelije na bazi amornog selenija. Njihova iskorištenja bila su manja od 1%. Godine 1954. znanstvenik Chapin je osmislio monokristalne silicijske sunčane ćelije s iskorištenjem od

6%. U rasponu od par godina znanstvenici su povećali iskorištenje monokristalnih silicijskih ćelija na 15% što je bilo jako obećavajuće u to vrijeme. Otkriće polikristalnih pločica dogodilo se 1970. godine. Mogli su biti korišteni za sunčane ćelije samo ako je veličina kristala barem 20 puta veća od duljine optičke apsorpcije. Iskorištenje ovakvih sunčanih ćelija je bilo oko 14%. Već duži niz godina sunčane ćelije na bazi silicija drže tržište, ali u posljednje vrijeme na tržište su došle nove vrste sunčanih ćelija s iskorištenjima i do 41%. Primarni faktor koji određuje hoće li se sunčane ćelije koristiti kao izvor energije je cijena po jedinici izlaza.<sup>8</sup>

### **1.3. Vrste sunčanih ćelija**

Najčešće proizvedene ćelije izrađene su od monokristalnog silicija i koriste se bez koncentracije sunčeve svjetlosti. Ćelije od silicija prave se od tanko piljenih monokristalnih ingota ili tankih silicijskih mreža koje ne zahtjevaju rezanje. U eksperimentima se najčešće koristi poluvodički galijev arsenid zbog svoje visoke učinkovitosti i sposobnosti rada pri visokim temperaturama.<sup>9</sup>

Sunčane ćelije mogu se podijeliti na sunčane ćelije prve generacije, sunčane ćelije druge generacije i sunčane ćelije treće generacije. Na slici 3 je prikazana shematska podjela sunčanih ćelija.

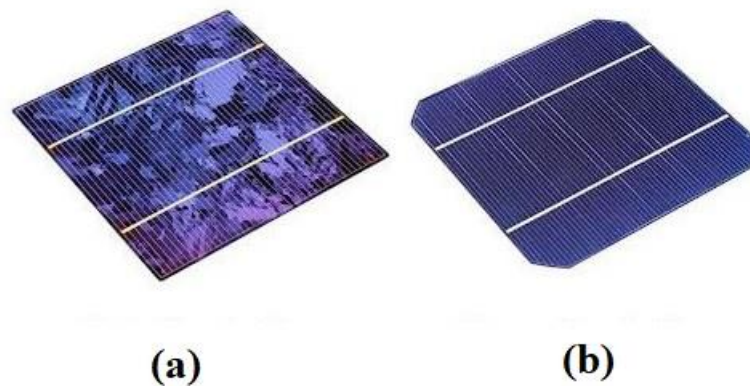


Slika 3. Podjela sunčanih ćelija po generacijama.<sup>10</sup>

Sunčane ćelije prve generacije napravljene su na bazi silicija i najzastupljenije su na tržištu. Postoje dvije vrste sunčanih ćelija prve generacije: monokristalne i polikristalne sunčane ćelije. Sunčane ćelije druge generacije napravljene su u obliku tankog filma na bazi amornog silicija, kadmijeva telurida (CdTe) i bakrova, indijeva, galijeva diselenida (CIGS). Sunčane ćelije treće generacije temelje se na tehnologiji nanokristalnih i nanoporoznih materijala. Postoje četiri vrste sunčanih ćelija treće generacije: sunčane ćelije na bazi nanokristala (QD), organske sunčane ćelije, višeslojne ćelije i sunčane ćelije s fotoosjetljivim bojilima (DSSC).

### 1.3.1. Prva generacija sunčanih ćelija

Sunčane ćelije prve generacije proizvode se od silicijskih pločica. Postoje dvije vrste sunčanih ćelija prve generacije: monokristalne sunčane ćelije i polikristalne sunčane ćelije. Ova generacija ćelija se najčešće koristi zbog njihove visoke učinkovitosti pretvorbe. Najčešće se montiraju na krovove kuća u urbanim i ruralnim područjima. Na slici 4 su prikazane polikristalna i monokristalna sunčana ćelija.



Slika 4. Polikristalna, (a) i monokristalna, (b) sunčana ćelija.<sup>11</sup>

#### 1.3.1.1. Monokristalne sunčane ćelije

Monokristalne sunčane ćelije dobivaju se metodom koja se naziva Chrozalski metoda koja se najčešće koristi u fotonaponskoj industriji. U ovoj metodi silicijev oksid se s raznim kemikalijama obrađuje u lučnoj peći pri oko 1500 °C. Nakon toga se čestica silicija koja se naziva jezgra ubaci u tu otopinu. Nakon što se otopina ohladi jezgra na kojoj se stvorio silicij se izvuče i prolazi kroz daljnu obradu. Silicij koji je dobiven ovom metodom nalazi se u obliku poluga. Poluga silicija reže se na pravokutne blokove. Laboratorijska učinkovitost ovih sunčanih ćelija je oko 25% dok je u stvarnosti između 12% i 16%. Za monokristalne sunčane ćelije je važno da je silicij čist, netoksičan i vrlo stabilan. Nedostatak ove metode je gubitak materijala tijekom faze obrade.<sup>12</sup>

### **1.3.1.2. Polikristalne sunčane ćelije**

Polikristalne sunčane ćelije izrađene su od silicijskih vrpce i njihova struktura pokazuje polikristalna svojstva. Polikristalni silicij karakteriziraju nedostaci uzrokovani prisutnošću zrna kristalnog silicija, visokom koncentracijom dislokacija i nečistoća. Ti nedostaci smanjuju vijek trajanja i mobilnost nosača, pojačavaju rekombinaciju nosača i time smanjuju učinkovitost sunčanih ćelija. Zbog toga su polikristalne sunčane ćelije jeftinije za proizvodnju nego monokristalne sunčane ćelije, ali su manje učinkovite.<sup>13</sup> Učinkovitost polikristalnih sunčanih ćelija je oko 12-15%, dok je laboratorijska učinkovitost oko 16%.<sup>12</sup>

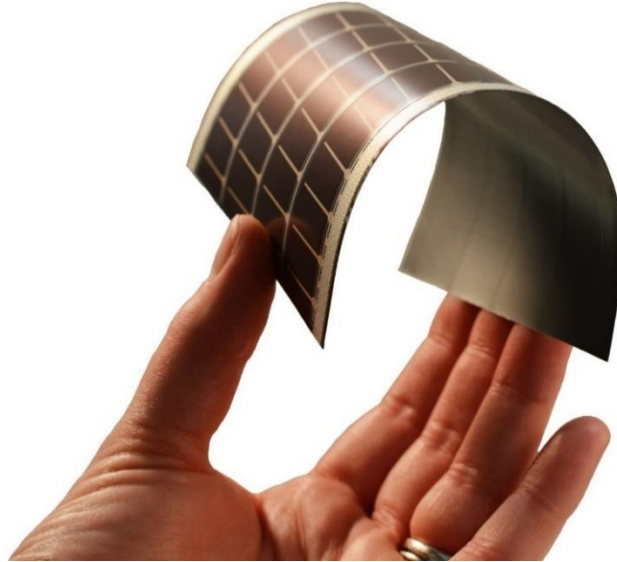
### **1.3.2. Druga generacija sunčanih ćelija**

Radi smanjenja troškova sunčanih modula došlo je do prelaska na tehnologiju tankog filma i upotrebe poluvodiča s direktnim razmakom naslonjenih na jeftinu podlogu velike površine (staklo, metalna folija, plastika). Druga generacija sunčanih ćelija najčešće se koristi kao ugradni ili poluprozirni materijal kojim se može prekriti vanjski dio zgrade ili prozori. Vodeće vrste u tehnologijama tankog filma su sunčane ćelije na bazi amornog silicija (a-Si), kadmijeva-telurida (CdTe) i bakrova-indijeva-galijeva diselenida (CIGS).<sup>13</sup>

#### **1.3.2.1. Tankoslojne sunčane ćelije na bazi amornog silicija**

Ova vrsta sunčanih ćelija izrađuje se taloženjem tankog silicijskog sloja na stranu podlogu. Na teksturiranoj podlozi silicij se taloži u amornom obliku nakon čega slijedi kristalizacija u čvrstoj fazi i pasivacija vodikom. Amorfni silicij pretvara se u polikristalni sloj nakon žarenja pri 400-600 °C. Na slici 5 je prikazana sunčana ćelija na bazi amornog silicija. Debljina takvog sloja iznosi između desetak nanometara pa sve do desetak mikrometara. Kao rezultat teksture svjetlost se koso prenosi u silicijski film i tako značajno poboljšava optičku duljinu puta. Najbitnije tankoslojne sunčane ćelije na bazi amornog silicija su na staklenoj podlozi. Ova vrsta tankoslojnih sunčanih ćelija može

znatno smanjiti troškove proizvodnje fotonaponskih modula zbog značajnog stanjivanja sloja koji se upija i upotrebe jeftinih staklenih podloga.<sup>13</sup>



*Slika 5.* Tankoslojna sunčana ćelija na bazi amornog silicija.<sup>14</sup>

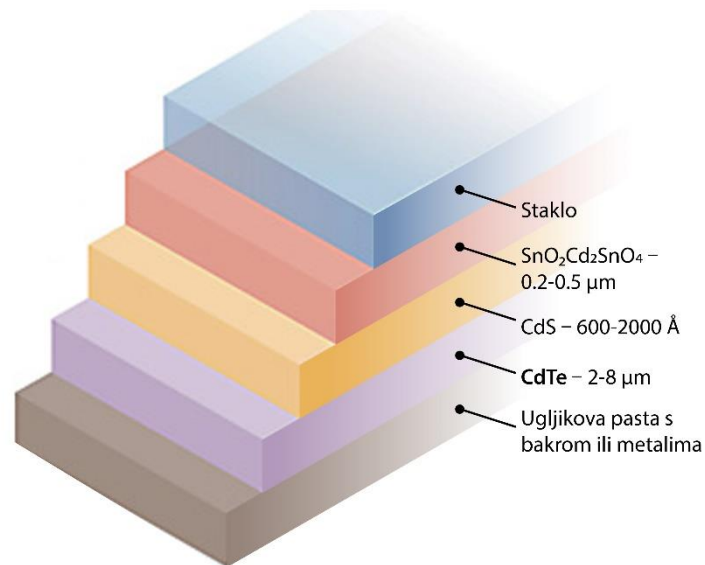
Laboratorijska učinkovitost ovih ćelija je oko 27%, ali u stvarnosti je između 8% i 10%.<sup>12</sup>

#### **1.3.2.2. Kadmij–telurij tankoslojne sunčane ćelije**

Kadmij–telurij (CdTe) je poluvodič s izravnim razmakom, tako da je debljina sloja od samo nekoliko mikrona dovoljna za gotovo potpunu apsorpciju sunčeva zračenja (97-98%). Porastom temperature učinkovitost CdTe sunčane ćelije smanjuje se manje nego kod silicijskih uređaja. Ova vrsta tankoslojnog materijala u odnosu na ostale je jednostavnija i prikladnija za veliku proizvodnju. Pri proizvodnji sunčanih ćelija, sloj CdTe se nanosi na soda-vapnenu staklenu podlogu koja je prekrivena prozirnim električno provodljivim oksidnim slojem. Nakon taloženja stražnjih elektroda, sunčana ćelija prekriva se drugim staklom koristeći brtveni materijal etilenvinil acetat (EVA) koji osigurava trajnost i stabilnost uređaja.<sup>13</sup> Laboratorijska učinkovitost je do 17% dok je



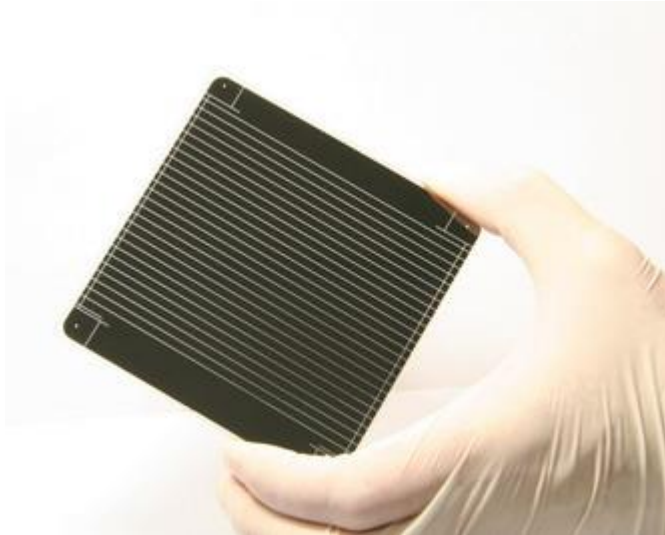
stvarna oko 9-10%.<sup>12</sup> Na slici 6 je prikazan sastav i debljina pojedinog sloja u Cd-Te tankoslojnoj sunčanoj ćeliji.



Slika 6. Shematski prikaz slojeva Cd-Te tankoslojne sunčane ćelije.<sup>15</sup>

### 1.3.2.3. CIGS tankoslojne sunčane ćelije

Glavni predstavnici ove vrste sunčanih ćelija su složeni poluvodiči elemenata iz I, III i VI skupine periodnog sustava elemenata. CIGS ( $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ) legura dobije se od  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) i  $\text{CuGaSe}_2$  u bilo kojem omjeru.<sup>13</sup> Dodatkom galija CIS spoju povećava se učinkovitost. Međutim, povećanje broja elemenata u spoju otežava kontrolu svojstava spoja. Na slici 7 je prikazan izgled CIGS tankoslojne sunčane ćelije.



*Slika 7. Prikaz CIGS tankoslojne sunčane ćelije.<sup>16</sup>*

Postoje dvije metode proizvodnje CIGS tankoslojnih sunčanih ćelija, prva je isparavanje elemenata u vakumu istovremeno, a druga je reakcija tankoslojne bakar indij legure sa selenom u odgovarajućem okruženju koje se naziva selenizacija. Koeficijent apsorpcije CIGS tankoslojnih sunčanih ćelija je vrlo visok.<sup>12</sup> Zbog prisutnih defekata vodljivost CIGS tankoslojnih sunčanih ćelija je p-tipa. Učinkovitost  $\text{CuInSe}_2$  sunčanih ćelija je od 12-15%, a u slučaju CIGS legure postiže se rekordna učinkovitost od 20% postignutu među svim vrstama tankoslojnih sunčanih ćelija. Glavni problem ovih sunčanih ćelija je kontroliranje kemijskog sastava materijala i visoka toksičnost  $\text{H}_2\text{Se}$ .<sup>13</sup>

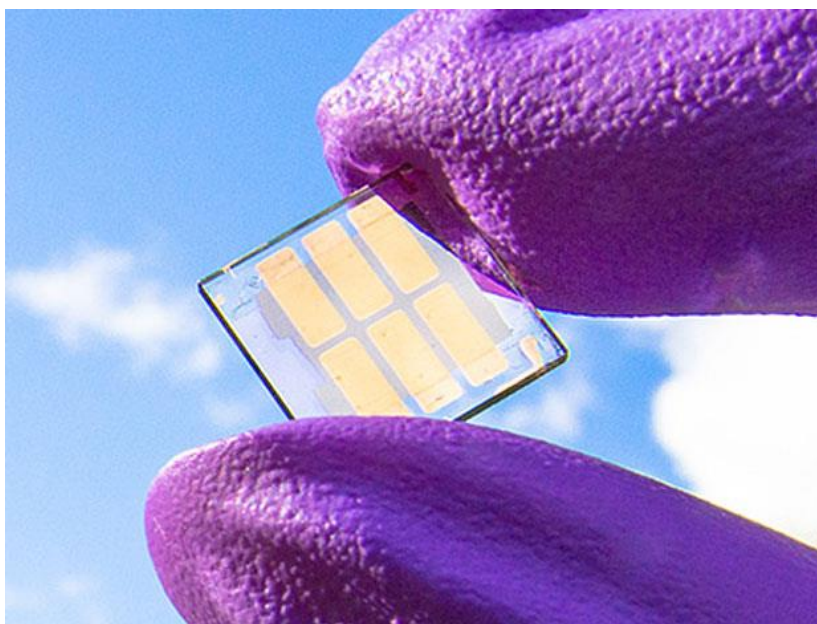
### **1.3.3. Treća generacija sunčanih ćelija**

Treća generacija sunčanih ćelija poboljšava loše električne performanse uz održavanje vrlo niskih proizvodnih troškova. Istraživanja ciljaju na učinkovitost pretvorbe od 30-60% uz zadržavanje niskih troškova materijala i proizvodnje, ali ta istraživanja još traju i nisu još u komercijalnoj primjeni.<sup>12</sup>

Radi često prozirnih i različitih boja, treća generacija sunčanih ćelija može se koristiti kao ukrasni arhitektonski detalj i za razne elektroničke uređaje. Treća generacija sunčanih ćelija dijeli se na: sunčane ćelije s fotoaktivnim bojilima (DSSC), višeslojne sunčane ćelije, organske sunčane ćelije i sunčane ćelije na bazi nanokristala (QD).

### 1.3.3.1. Sunčane ćelije na bazi nanokristala (QD)

Prednost korištenja ćelija na bazi nanokristala u odnosu na organske boje je njihova sposobnost održavanja emisije i pri izloženosti ultraljubičastom svjetlu i sposobnost sakupljanja određenih valnih duljina u sunčevom spektru odabirom odgovarajućih veličina kvantnih točaka. Optička učinkovitost i faktor koncentracije sunčanih koncentratora s kvantnim točkama ograničeni su niskim luminiscentnim kvantnim prinosima kvantnih točaka i velikim gubicima na reapsorpciji. Prema istraživanjima se vidi da je luminiscentna kvantna učinkovitost oko 80% dok je luminiscentna kvantna učinkovitost organskih boja 100%. Na slici 8 je prikazana QD (engl. *Quantum dots*) sunčana ćelija.



Slika 8. QD sunčana ćelija.<sup>17</sup>

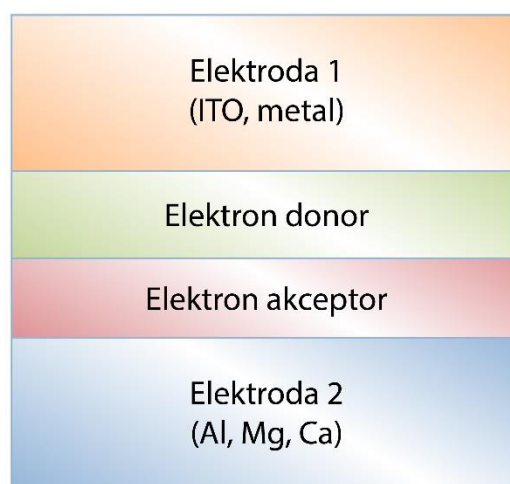
Priprema akrilnih ploča koje sadrže kvantne točke polimerizacijom mnogo je složenija od onih koje koriste organske boje jer su kvantne točke pasivizirane hidrofobnim ligandima, što uzrokuje da kvantne točke stvaraju zamućene disperzije u hidrofilnom monomeru. Jedan od najpoznatijih luminiscentnih kvantnih točaka koje se koriste za pravljenje sunčanih ćelija je kadmijev sulfid (CdS). U 2008. godini razvijen je

CdS ugrađen u tanki film prevlakom sol-gela na silikatnoj matrici. Veličina CdS kristalita povećava se porastom temperature žarenja.<sup>1</sup>

### 1.3.3.2. Organske sunčane ćelije

Organske sunčane ćelije koriste tanke slojeve organske tvari debljine oko 100 nm. Prve organske ćelije (Chamberlain, 1983) sastojale su se od jednog sloja fotoaktivnog materijala koji je bio smješten između dvije elektrode različitih funkcija. Današnje organske sunčane ćelije koriste dva različita organska sloja sa specifičnim svojstvima. Kod organskih sunčanih ćelija fotogenerirani elektroni i šupljine odvojeni su električnim poljem p-n spoja. Laboratorijska učinkovitost je oko 7%, dok je u praksi 1-2%. Nedostaci organskih sunčanih ćelija su nestabilnost protiv oksidacije i redukcije. Također rekristalizacija i nagla promjena temperature mogu dovesti do propadanja uređaja i smanjenja performansi tijekom vremena.<sup>13</sup>

Međutim, učinkovitost pretvorbe energije organskih fotonaponskih ćelija je i dalje niska u odnosu na anorganske fotonaponske ćelije. Organske sunčane ćelije su tankoslojni uređaji presvučeni s jednim ili više komponentnih slojeva na bazi  $\pi$ -konjugiranih (poluvodičkih) organskih molekula, oligomera ili polimera. Shematski prikaz organske sunčane ćelije prikazan je na slici 9.

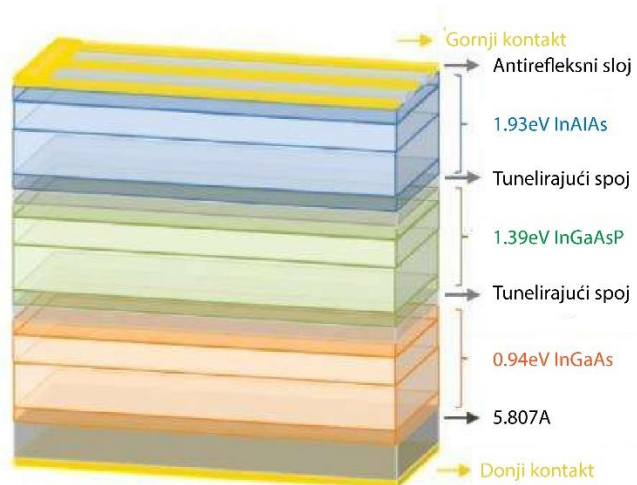


Slika 9. Shematski prikaz organske sunčane ćelije.<sup>18</sup>

Osnovni dio ćelije sastoji se od poluvodičkog polimernog sloja koji je utisnut između dvije metalne elektrode različitih radnih funkcija, a koji se sastoji od donorskog i akceptorskog sloja. Polimer se nanosi s elektronskim akceptorskim slojem na vrhu što je većinom fuleren(C-60). Ovakav raspored uređaja olakšava nižu brzinu rekombinacije elektrona i šupljina, što je nužan uvjet za proizvodnju energije kod organskih sunčanih ćelija.<sup>1</sup>

### 1.3.3.3. Višeslojne sunčane ćelije

Višeslojna sunčana ćelija djelovat će jednako kao i zbroj pojedinačnih ćelija. Maksimalna teorijska granica iskorištenja za trostruki spoj je 56%. Trostruki spojevi se proizvode od poluvodičkih materijala od elemenata III–V skupine kako bi se postigla učinkovitost pretvorbe do 44,4% pod koncentriranim svjetlom. Ćelije s trostrukim spojem zahtijevaju visokokvalitetne epitaksijalne spojeve monolitno složene u seriju i uglavnom proizvedene metalnom organskom epitaksijom u parnoj fazi (MOVPE). Kontroliranje temperature mora biti pažljivo osmišljen dio sustava kako bi se izbjeglo pogoršanje preformansi zbog visoke razine koncentracije svjetlosti u fotonaponskim koncentradorima.<sup>19</sup> Na slici 10 prikazan je shematski prikaz slojeva višeslojne sunčane ćelije.



Slika 10. Shematski prikaz slojeva višeslojne sunčane ćelije.<sup>20</sup>

#### 1.3.3.4. Sunčane ćelije s fotoaktivnim bojilima

Sunčane ćelije s fotoaktivnim bojilima ili DSSC (**engl.** *Dye-sensitized solar cells*) smatraju se trećom generacijom fotonaponskih ćelija koje pokazuju ogroman potencijal da postanu revolucionarna tehnologija. Godine 1991. profesor M. Grätzel predstavio je novi tip sunčanih ćelija koje se sastoje od nanoporoznih širokopoljarnih poluvodičkih filmova uronjenih u otopinu boje. Na slici 11 prikazan je profesor M. Grätzel s DSSC sunčanom ćelijom.



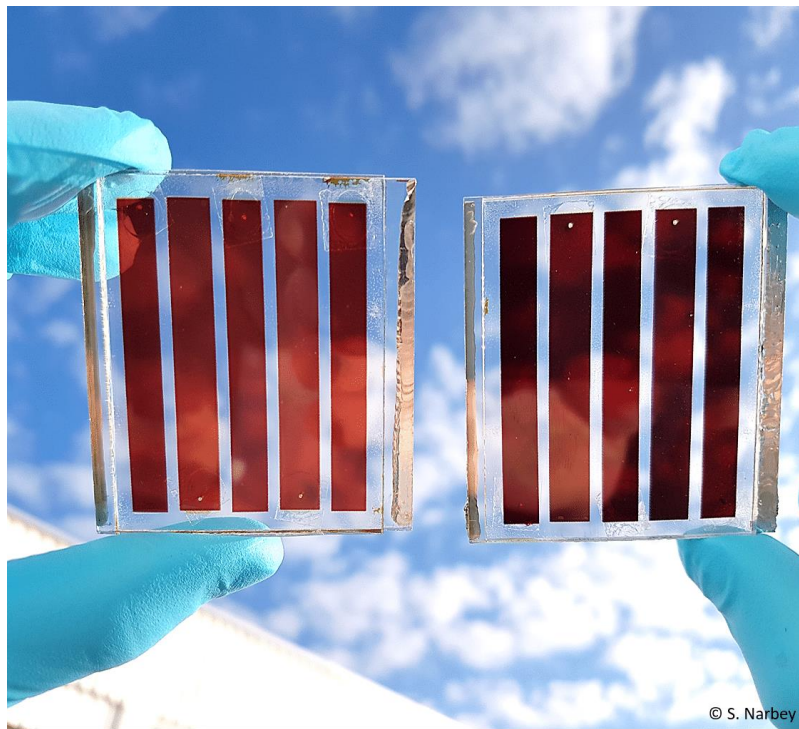
Slika 11. Profesor Michael Grätzel s DSSC solarnom ćelijom.<sup>21</sup>

Sunčane ćelije s fotoaktivnim bojilima sastoje se od elektrode prekrivene nanokristalnim poluvodičkim oksidnim filmom, senzibilizatora boje, elektrolita, pomoćne elektrode i prozirne vodljive podloge.<sup>22</sup> Smatraju se alternativom uobičajenim sunčanim ćelijama na bazi silicija radi manjih troškova. Učinkovitost sunčanih ćelija s fotoaktivnim bojilima iznosi 12%, što je više od organskih sunčanih ćelija, ali niže od sunčanih ćelija na bazi silicija.<sup>1</sup>

## **2. SUNČANE ČELIJE S FOTOAKTIVNIM BOJILIMA - DSSC**

## 2.1. Općenito o sunčanim ćelijama s fotoaktivnim bojilima

Godine 1991. švicarski znanstvenik M. Grätzel izumio je sunčane ćelije s fotoaktivnim bojilima koje se još nazivaju i Grätzelove ćelije prikazane na slici 12. Ova vrsta sunčanih ćelija bazira se na funkcionalnoj fotoelektrodi nanočestica s bojom koja apsorbira svjetlost. Nudi obećavajuću alternativu klasičnim silicijskim sunčanim ćelijama. Neke od prednosti nad silicijskim ćelijama su niski troškovi pri proizvodnji i široko dostupni jeftini materijali. Učinkovitost pretvorbe ove generacije sunčanih ćelija se ne smanjuje porastom temperature čak do 60 °C.<sup>3</sup>



Slika 12. DSSC sunčana ćelija.<sup>23</sup>

Postupak izrade DSSC-a je jednostavan i isplativ, a ne zahtjeva korištenje čiste sobe (**engl.** *clean-room*) i visoku čistoću materijala. Najveća razlika sunčanih ćelija s fotoaktivnim bojilima od silicijskih sunčanih ćelija je to što se kontaktna faza s poluvodičem zamjenjuje elektrolitom što ga čini fotokemijskom ćelijom. Napredak u proizvodnji nanokristalnih materijala, postizanje procesa optičke apsorpcije i odvajanje naboja upotrebom kombinacije senzibilizatora s poluvodičkim materijalom od



širokopojasnih nanokristala kao materijal koji apsorbira svjetlost uvelike je utjecao na učinkovitost sunčanih ćelija.

Parametri koji utječu na učinkovitost DSSC sunčanih ćelija su:

- struja kratkog spoja ( $I_{sc}$ ) – izmjerena struja ćelije izmjerena kada je potencijal ćelije 0 V
- potencijal otvorenog kruga ( $V_{oc}$ ) – izmjereni potencijal ćelije kada je struja u ćeliji 0 A
- maksimalna izlazna snaga ( $P_{max}$ ) – izlazna snaga ćelije je umnožak izmjerene struje ćelije i napona  $P(V) = I \cdot V$  – maksimalna snaga odgovara površini najvećeg pravokutnika koji može stati unutar krivulje strujnog napona
- faktor punjenja (FF) – omjer maksimalne snage prema vanjskim vrijednostima kratkog i otvorenog kruga

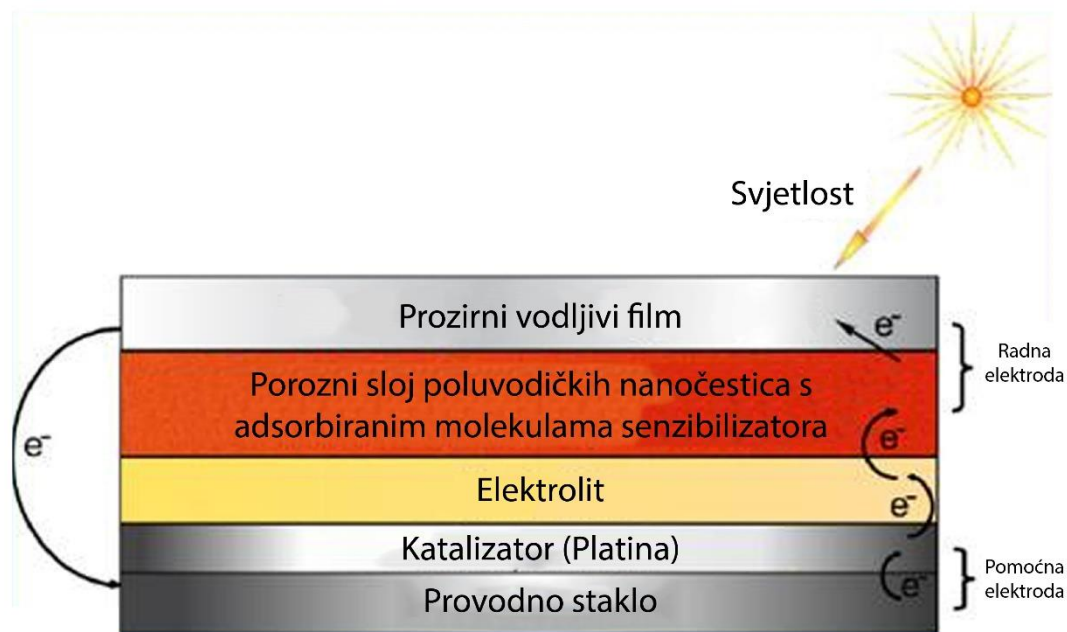
$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (1)$$

- učinkovitost ( $\eta$ ) – definirana kao omjer maksimalne električne snage i snage zračenja koje pada na površinu sunčanih ćelija<sup>1</sup>

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (2)$$

## 2.2. Dijelovi sunčane ćelije s fotoaktivnim bojilima

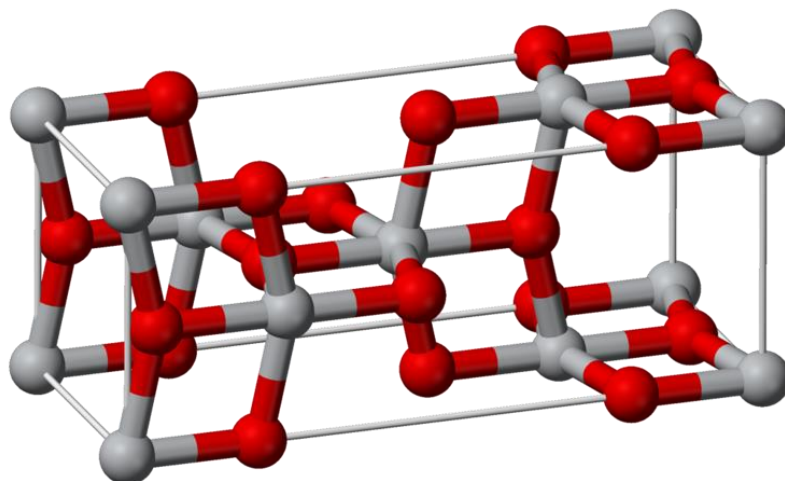
Osnovni dijelovi DSSC sunčanih ćelija su: radna elektroda, fotoaktivno bojilo, elektrolit i pomoćna elektroda (**engl.** *Counter electrode*). Radna elektroda natopljena je fotoaktivnim bojilom i pričvršćena na pomoćnu elektrodu natopljenu tankim slojem elektrolita uz pomoć topive trake kako bi se spriječilo istjecanje elektrolita.<sup>24</sup> Shematski prikaz dijelova DSSC sunčane ćelije prikazan je na slici 13.



Slika 13. Shematski prikaz DSSC sunčane ćelije.<sup>25</sup>

### 2.2.1. Radna elektroda

Priprema radne elektrode sastoji se od taloženja tankog sloja oksidnih poluvodičkih materijala ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) koji su n-tip poluvodiča i  $\text{NiO}$  koji je p-tip na prozirnju provodnu staklenu ploču koja je prevučena s kositrovim oksidom dopiranim fluorom (**engl.** *flourine-doped tin oxide, FTO*) ili s kositrovim oksidom dopiranim indijem (**engl.** *indium tin oxide, ITO*). Ovi oksidi imaju širok razmak energetskog pojasa od 3–3,2 eV. Međutim upotreba anatasa, mineralnog oblika  $\text{TiO}_2$  pokazala se puno bolja sa svojim razmakom energetskog pojasa većim od 3,2 eV.<sup>24</sup> Na slici 14 je prikazana kristalna struktura anatasa.



*Slika 14. Prikaz kristalne strukture anatasa.<sup>26</sup>*

Titanijev dioksid se zbog svoje netoksičnosti, niske cijene i dostupnosti najčešće koristi kao poluvodički sloj. Poluvodički sloj apsorbira samo mali dio svjetlosti u UV području te se zbog toga radna elektroda uranja u smjesu fotoosjetljivog bojila i otapala. Namakanjem filma unutar otopine boja, boje se kovalentno vežu na površinu  $\text{TiO}_2$ . Zbog svoje vrlo porozne strukture i velike površine elektrode velik broj molekula boje se pričvrsti na površinu  $\text{TiO}_2$ .<sup>3</sup>

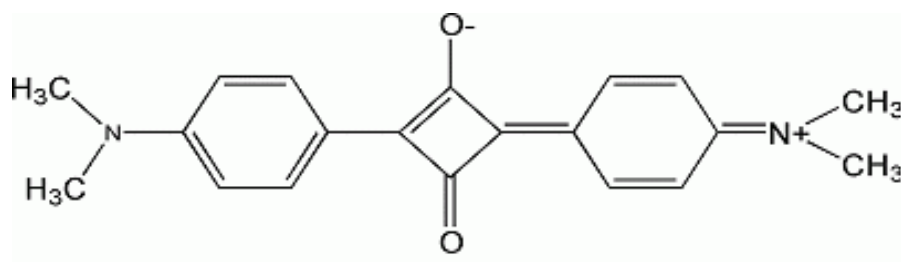
### 2.2.2. Fotoaktivno bojilo

Fotoaktivno bojilo je odgovorno za maksimalnu apsorpciju upadne svjetlosti na DSSC sunčanim ćelijama. Neke od karakteristika koje su poželjne kod bojila su:

- jaka apsorpcija svjetlosti u vidljivom spektru i NIR području (spektar blizu infracrvenog područja)
- boja mora biti luminiscentna
- dobra topljivost u organskim otapalima
- prisutnost prikladnih sidrenih grupa poput  $-\text{COOH}$
- prikladna dispozicija HOMO i LUMO molekula boje

- dobra toplinska stabilnost
- dobra kemijska stabilnost

Primjeri najčešće korištenih bojila za DSSC sunčane ćelije su: koordinacijski kompleksi Ru i Os, skvareini (slika 15), porfirini, perileni, pentaceni, cijanini i kumarini.<sup>3</sup>



Slika 15. Molekula skvareinske boje.<sup>27</sup>

### 2.2.3. Elektrolit

Elektrolit ima vrlo važnu ulogu kod DSSC sunčanih ćelija. Radna elektroda i pomoćna elektroda su spojene zajedno, a elektrolit se naknadno dodaje uz pomoć šprice. Prisutnost elektrolita olakšava prijenos naboja između radne i pomoćne elektrode. Elektrolit mora posjedovati sljedeća svojstva:<sup>24</sup>

- redoks par mora učinkovito regenerirati oksidirano bojilo
- mora biti kemijski, termički i elektrokemijski stabilan
- ne smije biti korozivan prema drugim komponentama u sustavu
- mora omogućiti brzu difuziju nosača naboja, poboljšati provodljivost i omogućiti učinkovit kontakt radne i pomoćne elektrode
- apsorpcijski spektri elektrolita se ne smiju preklapati sa apsorpcijskim spektrima bojila.

Najbolji redoks medijator se pokazao jodid/trijodid. Smjesa  $I^-/I_3^-$  apsorbira i u području vidljive svjetlosti pa zbog toga njihova koncentracija mora biti što niža. Otapala poput ACN (acetonitril) zbog svoje niske viskoznosti dopuštaju upotrebu niskih koncentracija jodida. Mana ovog otapala je njegovo nisko vrelište i visoki tlakovi pare pa

se ne mogu koristiti na povišenim temperaturama ( $> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Daljnjim istraživanjem utvrđeno je da su ionske tekućine iz porodice soli dialkilimidazol idealne za ovu svrhu. Imaju mnoga poželjna svojstva poput zanemarivog tlaka pare, visoke toplinske stabilnosti i netoksičnosti za okoliš. Jedina mana im je velika viskoznost koja ograničava difuziju naboja, ali to se rješava miješanjem s otapalima niske viskoznosti.<sup>3</sup>

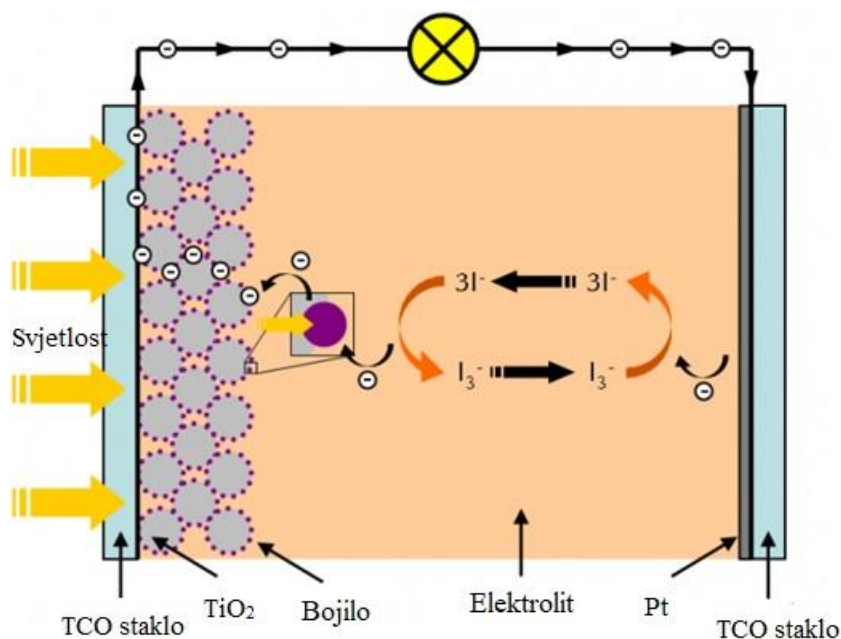
#### **2.2.4. Pomoćna elektroda**

Pomoćna elektroda sastoji se od staklene ploče na koju se nanosi sloj platine ili neki drugi vodljivi materijal. Za izradu DSSC sunčanih ćelija za pomoćnu elektrodu često se uz platinu koristi i ugljik. Pomoćna elektroda katalizira redukciju  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  tekućeg elektrolita i skuplja šupljine iz materijala za transport šupljina (HTM). Platina pokazuje veliku učinkovitost, ali zbog svoje visoke cijene zamijenjena je nekim drugima alternativama poput ugljika, karbonil-sulfida (COS), legure FeSe i  $\text{CoNi}_{0,25}$ .<sup>24</sup>

Korištenjem elektrode s aktivnim ugljenom koja sadrži čađu ili PEDOT (poli (3,4-etilen dioksi-tiofen polistirensulfonat)) poboljšana je učinkovitost pretvorbe energije u usporedbi s platinskom pomoćnom elektrodom.<sup>3</sup>

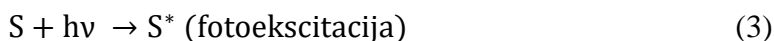
### **2.3. Način rada sunčane ćelije s fotoaktivnim bojilima**

DSSC sunčane ćelije daju električnu struju pod utjecajem svjetla. Shematski prikaz rada DSSC sunčane ćelije prikazan je na slici 16.



Slika 16. Shematski prikaz rada DSSC sunčane ćelije.<sup>28</sup>

Izlaganjem sunčane ćelije s fotoaktivnim bojilom vidljivoj svjetlosti događa se niz reakcija. Prvo se razmatra reakcija koja se događa na anodi, gdje apsorpcija svjetlosti na bojilu S dovodi do stvaranja elektronički pobuđenog stanja S\* prema reakciji 3:



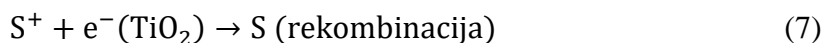
Molekula u pobuđenom stanju može se vratiti u početno stanje ili proći oksidativno gašenje ubrizgavajući elektrone u vodljivu zonu TiO<sub>2</sub> prema reakcijama 4 i 5:



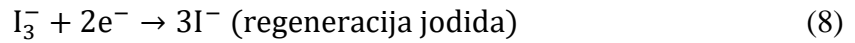
Ubrizgani elektroni putuju kroz mezoporoznu mrežu čestica do elektrode povratnog kolektora kako bi prošli kroz vanjski krug. Oksidirano bojilo brzo se reducira u osnovno stanje pomoću donora prisutnog u elektrolitu (jodida) prikazano jednačbom 6:



Zbog nedostatka redoks posrednika za presretanje i reduciranje oksidiranog bojila S<sup>+</sup> odvija se rekombinacija s elektronima od titanijskog sloja prema jednačbi 7:



Elektroni koji kroz vanjski krug dođu do pomoćne elektrode reduciraju oksidirani jodid ( $I_3^-$ ), tako da se čitav niz reakcija prijenosa elektrona uključujući bojilo i redoks posrednika čini cikličkim prikazano jednačbom 8:



Ako se dogode samo prikazane jednačbe događa se izravna pretvorba sunčeve svjetlosti u energiju.<sup>3</sup>

## 2.4. Primjena sunčanih ćelija s fotoaktivnim bojilima

Od trenutka kada su otkrivene DSSC sunčane ćelije, radi se na njihovoj učinkovitosti i primjenjivosti u praksi. Glavni čimbenik za razvoj DSSC sunčanih ćelija je dugoročna stabilnost. DSSC sunčane ćelije su pronašle niz primjena u fotonaponskoj industriji. Najvažniji segmenti fotonaponske industrije su potrošački proizvodi i udaljene zajednice. Na tržištu potrošačkih proizvoda 2000.-tih godina aktualni su bili sunčani punjači koji su se prodavali samostalno ili kao dio ostalih proizvoda, bežična tipkovnica i sjenila za prozore. Britanska firma G24 je bila najveća konkurencija na ovom području. Godine 2009. njihovi proizvodi su izašli na tržište, a među najzanimljivijim su ruksak sa sunčanom ćelijom (slika 17) i bežična DSSC tipkovnica.



Slika 17. Ruksak sa sunčanom ćelijom.<sup>29</sup>

Godine 2001. australska tvrtka Dyesol predstavila je jednu od prvih DSSC ćelija za fotonaponske elemente integrirane u zgradu (**engl.** *Building-integrated photovoltaics, BIPV*), a 2004. godine ugradili su svoje poluprozirne DSSC prozore u prototip kuće budućnosti (slika 18) koja je bila izložena u Sydneyu.



Slika 18. Kuća budućnosti s poluprozirnim DSSC prozorima.<sup>30</sup>

Godine 2010. irska tvrtka SolarPrint Ltd. je potpisala partnerstvo s talijanskim proizvođačem automobila Fiat za ugradnju DSSC modula u automobile za dodatno napajanje. Pored već spomenutih tvrtki, veliki interes su pokazali i Toyota Central, Panasonic Co. Ltd i Sony Co. Ltd.<sup>31</sup>



### **3. FOTOAKTIVNA BOJILA**

### 3.1. Općenito o fotoaktivnim bojilima

Fotoaktivno bojilo u DSSC sunčanim ćelijama djeluje kao senzibilizator i njegova uloga je apsorpcija i pretvorba svjetlosne energije u električnu energiju. Spojevi rutenija su se pokazali kao najbolji fotosenzibilizatori zbog svog širokog apsorpcijskog pojasa. Međutim, veliki nedostatak im je visoka cijena. Fotoaktivna bojila moraju ispunjavati neke uvjete kao što su: apsorpcijski spektar mora obuhvaćati cijelu vidljivu vrpcu uključujući i dio blizu infracrvene svjetlosti (NIR) i fotosenzibilizator mora imati sidrene grupe (-COOH, -SO<sub>3</sub>H).<sup>32</sup>

Fotoaktivna bojila dijele se na organska bojila i komercijalna organometalna bojila. Organska bojila se dijele na prirodna i sintetska.

Apsorpcija fotoaktivnog bojila<sup>33</sup> opisuje se Beer-Lambertovim zakonom:

$$\frac{I(x)}{I_0} = 10^{-\alpha(\lambda) \cdot x \cdot c_{bojila}} \quad (9)$$

gdje je:

- I(x) – svjetlosna jakost u točki x
- I<sub>0</sub> – početna svjetlosna jakost
- α – koeficijent apsorpcije
- λ – valna duljina
- c<sub>bojila</sub> – koncentracija bojila
- x – dužina puta.

### 3.2. Prirodna fotoaktivna bojila

U prirodi mogu se pronaći razni pigmenti sadržani u voću, povrću i biljkama koji se lako izdvajaju i mogu upotrebljavati kao fotoaktivna bojila u DSSC ćelijama. Prirodna bojila imaju veliki koeficijent apsorpcije u vidljivom području, jednostavno se pripremaju i ekološki su prihvatljivi. Njihova laka dostupnost i niska cijena u odnosu na spojeve

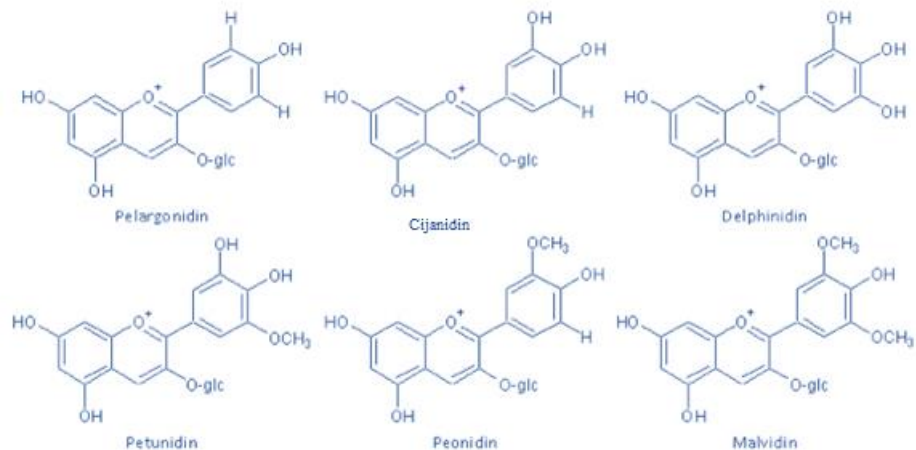
rutenija im je velika prednost. Najpoznatija prirodna bojila su: klorofil, karotenoid, antocijanin i flavonoid. U tablici broj 1 prikazana su neka prirodna bojila i njihovi fotoelektrokemijski parametri.

**Tablica 1.** Fotoelektrokemijski parametri prirodnih boja ekstrahiranih iz lišća, cvijeća, voća, povrća i sjemenka.<sup>33</sup>

Otopina boje	$I_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
Kora mandarine	0,74	0,59	63,1	0,28
Ruža	0,97	0,60	65,9	0,38
Ljiljan	0,51	0,50	66,7	0,17
Listovi limuna	0,29	0,54	0,7	0,05
Grožđe	0,09	0,34	61,1	0,38
Kava	0,85	0,56	68,7	0,33
Hibiskus sabdariffa	1,63	0,40	0,6	0,37
Maline	0,26	0,42	64,8	1,50
Špinat	0,47	0,55	0,5	0,13

### 3.2.1. Fotoaktivna bojila na osnovi antocijanina

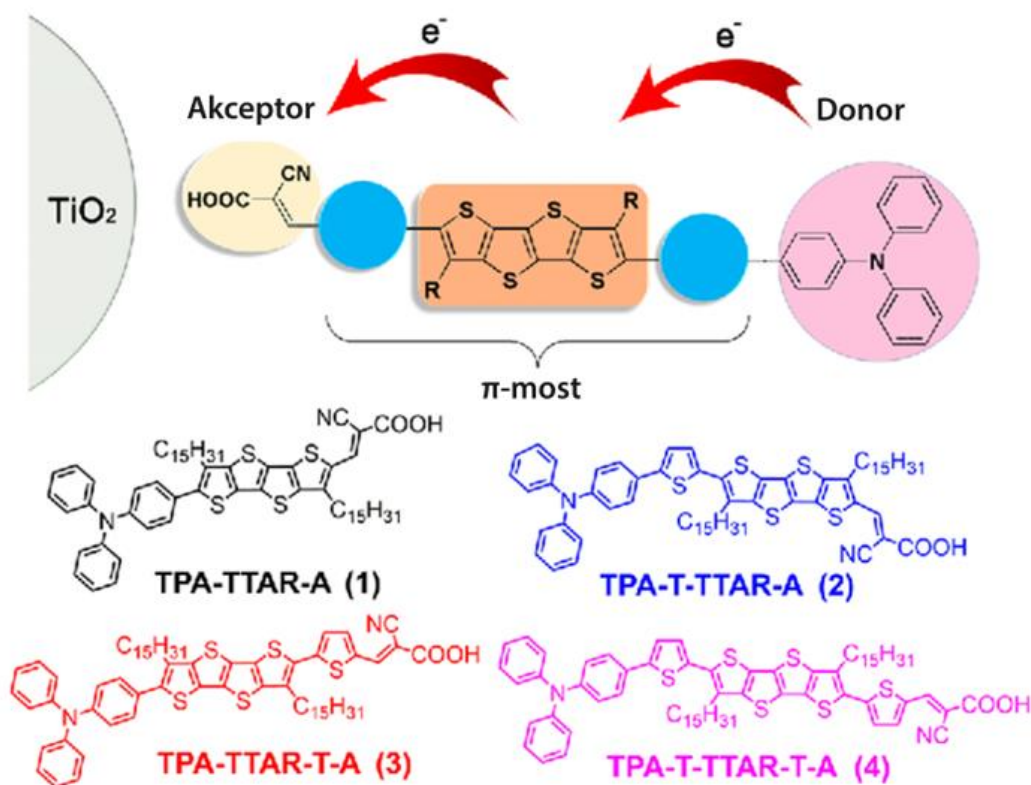
Antocijanini (**grč.** *Anthos-cvijet i kyáneos-plava*) su polifenolni pigmenti koji su odgovorni za mnoge crveno-narančaste pa sve do plavo-ljubičaste boje prisutne u biljci. U prirodi je pronađeno preko 700 vrsta antocijana. Antocijanini se rijetko mogu naći kao aglikoni, gdje se antocijanid veže na šećere koji su obično konjugirani na C3 hidroksilnu skupinu C prstena. Antocijanini imaju veliku važnost u medicini zbog svojih ljekovitih svojstava. Istraživanja su pokazala da antocijanini nisu toksični za ljude, te djeluju na: poboljšanje vida, kardiovaskularne bolesti, neuroprotekciju, imaju antidijabetička svojstva, djeluju protuupalno i pomažu kod zaštite od raka. Veliki izvori antocijanina u prirodi mogu se pronaći u raznom bobičastom voću među kojima je najznačajniji plod crne murve. Na slici 19 su prikazane strukture šest aglikona antocijanina koji najviše prevladavaju u prirodi.<sup>34</sup>



Slika 19. Strukture aglikona antocijanina.<sup>35</sup>

### 3.3. Sintetska fotoaktivna bojila

Najpoznatija sintetska fotoaktivna bojila su kumarin, indolin, oligotiofen, dialkilamin, porfirin i trifenilamin. U svojoj strukturi ne posjeduju metal za razliku od nekih poznatijih komercijalnih bojila poput spojeva rutenija. Razlog njihovog korištenja je manja toksičnost, vrlo visok molarni koeficijent slabljenja, lagana sinteza i stabilnost pri višim temperaturama. Molekularna struktura ovih spojeva podijeljena je u tri glavna dijela: donorski dio, odvajački dio i akceptorski dio. Učinkovitost pretvorbe može se postići izmjenjivanjem strukture bojila na način da se proširi  $\pi$  konjugacije povezuvača i da se poveća sposobnost davanja i primanja elektrona.<sup>33</sup> Na slici 20 shematski su prikazani dijelovi molekule sintetskog fotoaktivnog bojila na primjeru konjugiranih trifenilamina.

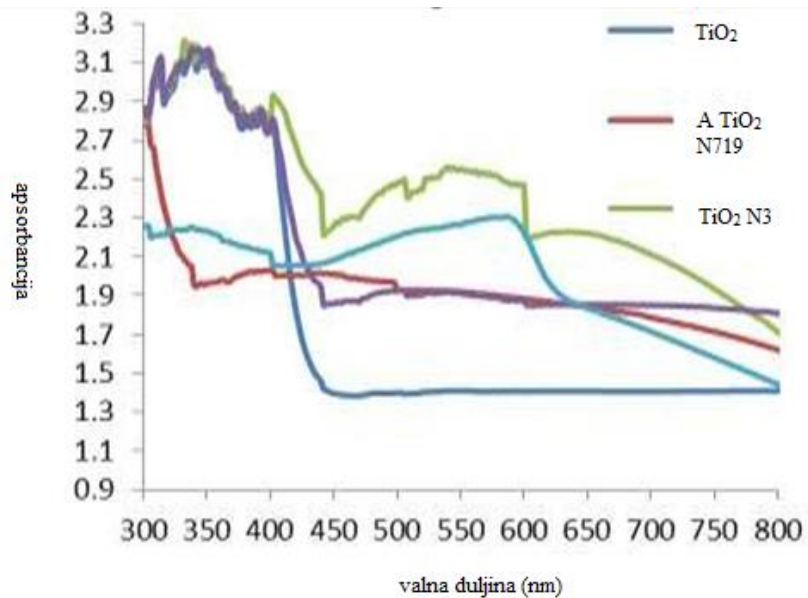


Slika 20: Shematski prikaz donora,  $\pi$ -mosta i akceptora.<sup>36</sup>

### 3.4. Komercijalna fotoaktivna bojila

Komercijalna fotoaktivna bojila oblikovana su kromoforom koji se sastoji od liganda s molekulom metala u sredini. Ligand ima barem jednu sidrenu skupinu kojoj je funkcija da se adsorbira na površinu poluvodiča. Najčešće korištena fotoaktivna bojila su spojevi rutenija zbog njihove široke apsorpcije u vidljivom području i visoke adsorpcije na površini poluvodiča. Također imaju jako dobru elektrokemijsku stabilnost.<sup>32</sup> Godine 1993. znanstvenik M. K. Nazeeruddin izvijestio je da je postignuta učinkovitost pretvorbe od 10,3% koristeći rutenijevu boju N3 kao senzibilizator. Apsorbira zračenja do 800 nm zbog slabo vezanih NCS skupina. Par godina nakon toga, godine 2006. godine radio je na novoj boji nazvanoj N719 koja je bila jako slična N3, ali za razliku od N3 postignuta je veća učinkovitost pretvorbe od 11,2%. Struktura boje N719 za razliku od N3 ima tetrabutil-amonij umjesto  $H^+$  u dvije karboksilne skupine. Znanstvenik M. K. Nazeeruddin je radio i na takozvanoj „crnoj boji“ (N749) koja je pokazala slične

preformanse kao i N3 i N719. Međutim, koeficijent apsorpcije crne boje niži je od N3 i N719 boja. Na slici 21 prikazan je UV-Vis spektar  $\text{TiO}_2$  s različitim bojilima.<sup>33</sup>



Slika 21: UV-Vis spektar  $\text{TiO}_2$  sa različitim bojilima.<sup>37</sup>

## **4. ZAKLJUČCI**

Iz dostupne literature može se zaključiti:

- Sunčane ćelije prve generacije se najviše upotrebljavaju zbog niske cijene i dugotrajnosti.
- Kadmij-telurij tankoslojne sunčane ćelije imaju najveće iskorištenje među svim tankoslojnim sunčanim ćelijama.
- Sunčane ćelije sa fotoaktivnim bojilima imaju veliki praktični potencijal zbog niske cijene izrade i visokog stupnja iskorištenja.
- Upotreba  $\text{TiO}_2$  kao poluvodičkog spoja u DSSC sunčanim ćelijama pokazala se najboljom zbog njegove netoksičnosti, niske cijene i dostupnosti u obliku anatasa.
- Najidealniji elektrolit za DSSC sunčane ćelije su ionske tekućine iz porodice soli dialkilimidazol zbog svog zanemarivog tlaka pare, visoke toplinske stabilnosti i netoksičnosti za okoliš.
- Najbolji materijal za pomoćnu elektrodu je ugljik, karbonil-sulfid (COS), legure FeSe i  $\text{CoNi}_{0,25}$  – zamjenjuju skupu platinu.
- Spojevi rutenija su se pokazali najboljima kao fotoaktivno bojilo za DSSC sunčane ćelije.



## **5. LITERATURA**

1. A. Tiwari, R. Boukherroub, M. Sharon, *Solar cell nanotechnology*, Scrivener Publishing LLC., Salem 2014., pp. 161-174, 283-285, 359-362.
2. G. M. Crawley, *Solar Energy*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Hackensack, 2016.
3. K. Kalyanasundaram, *Dye-sensitized solar cells*, EPFL Press, Lausanne, 2010.
4. A. W. Copeland, O. D. Black, A. B. Garrett, *The Photovoltaic Effect*, The Ohio State University, Ohio 1942., p. 177.
5. URL:<https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/first-photovoltaic-devices%20> (pristupljeno 01.06.2021.)
6. Lj. Majdandžić, *Fotonaponski sustavi*, Tehnička škola Ruđera Boškovića, Zagreb 2013., str. 11.
7. URL:<https://www.printedelectronicsworld.com/articles/20422/carbon-dot-based-method-for-increasing-the-efficiency-of-solar-cells> (pristupljeno 11.06.2021)
8. L. Fraas, L. Partain, *Solar cells and their applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2010.
9. C. Hu, R. M. White, *Solar cells From Basics to Advanced Systems*, McGraw-Hill Book Company, Berkeley 1983., p. 9.
10. URL:[https://www.researchgate.net/figure/Solar-cell-generations-Reproduced-from-Bhogaitaa-M-Shuklab-AD-Pratibha-Nalini\\_fig6\\_325275824](https://www.researchgate.net/figure/Solar-cell-generations-Reproduced-from-Bhogaitaa-M-Shuklab-AD-Pratibha-Nalini_fig6_325275824) (pristupljeno 17.05.2021.)
11. URL:<https://www.yakanlighting.com/solar-panel-types-benifits-of-each> (pristupljeno 11.06.2021.)
12. T. Işık, *Solar cell review*, Bachelor Thesis, Işık University, Istanbul 2015., pp. 28-33.
13. L. A. Kosyachenko, *Solar cells–thin-film technologies*, InTech, Rijeka 2011., pp. 10-18.
14. URL:<https://www.powerfilmsolar.com/technology/thin-film> (pristupljeno 11.06.2021.)

15. URL:<https://www.nrel.gov/pv/cadmium-telluride-solar-cells.html> (pristupljeno 12.06.2021.)
16. URL:<https://www.izovac.com/en/technology/cigs/> (pristupljeno 12.06.2021.)
17. URL:<https://spectrum.ieee.org/nanoclast/green-tech/solar/quantum-dot-solar-cells-break-conversion-efficiency-record> (pristupljeno 12.06.2021.)
18. URL:<http://large.stanford.edu/courses/2017/ph240/blakemore2/> (pristupljeno 13.06.2021.)
19. S. J. C. Irvine, *Materials Challenges Inorganic Photovoltaic Solar Energy*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015., p. 45.
20. URL:<https://phys.org/news/2013-02-multijunction-solar-cell-efficiency-goal.html> (pristupljeno 13.06.2021.)
21. URL:<https://phys.org/news/2013-07-dye-sensitized-solar-cells-rival-conventional.html> (pristupljeno 13.06.2021.)
22. M. R. Travino, *Dye-Sensitized Solar Cells And Solar Cell Performance*, Nova Science Publisher, Inc., New York, 2012.
23. URL:<https://www.pv-magazine.com/2020/12/11/semi-transparent-dye-sensitized-solar-module-with-8-7-efficiency/> (pristupljeno 14.06.2021.)
24. K. Sharma, V. Sharma, S. Sharma, *Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status*, Nanoscale Research Letters, 13 (2018) 381.
25. URL:<http://article.sciencepublishinggroup.com/html/10.11648.j.am.20160505.1.1.html> (pristupljeno 14.06.2021.)
26. URL:<https://bs.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Anatase-unit-cell-3D-balls.png> (pristupljeno 16.06.2021.)
27. URL:[https://www.wikiwand.com/en/Squaraine\\_dye](https://www.wikiwand.com/en/Squaraine_dye) (pristupljeno 14.06.2021.)
28. URL:<https://www.gamry.com/application-notes/physechem/dssc-dye-sensitized-solar-cells/> (pristupljeno 15.06.2021.)
29. URL:<https://gcell.com/product/gratzel-solar-backpack> (pristupljeno 15.06.2021.)

30. URL:[https://www.solarnovus.com/learning-from-nature-dye-sensitized-solar-cells\\_N1598.html](https://www.solarnovus.com/learning-from-nature-dye-sensitized-solar-cells_N1598.html) (pristupljeno 15.06.2021.)
31. C. A. Andrei, *Towards Efficient Photovoltaic Devices: Key facts and Experiments on Dye Sensitized Solar Cells*, Cambridge Scholars Publishing, Newcastle upon Tyne 2017., pp. 15-19.
32. K. H. Lateef, *Spectrophotometric Study of Dyes for Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)*, Journal of Global Pharma Technology, 9 (2012) 206-212.
33. S. Shalini, R. Balasundaraprabhu, T. S. Kumar, N. Prabavathy, S. Senthilarasu, S. Prasanna, *Status and Outlook of Sensitizers/Dyes Used in Dye Sensitized Solar Cells (DSSC): A Review*, International Journal of Energy Research, Tamil Nadu, Penryn, 6 (2015) 1303-1320.
34. T. C. Wallace, M. M. Giusti, *Anthocyanins*, Advances in Nutrition, 6 (2015) 620-622.
35. URL:<https://www.creative-proteomics.com/services/anthocyanins-profiling-service.htm> (pristupljeno 21.06.2021.)
36. URL:<https://www.semanticscholar.org/paper/Metal-free-tetrathienoacene-sensitizers-for-solar-Zhou-Prabakaran/365922de50717aa24da63de5606f2fc7f49e629a> (pristupljeno 21.06.2021)
37. URL:[https://www.researchgate.net/figure/UV-Vis-spectra-of-tio2-in-different-dyes\\_fig3\\_328827833](https://www.researchgate.net/figure/UV-Vis-spectra-of-tio2-in-different-dyes_fig3_328827833) (pristupljeno 21.06.2021.)