

# Procjena aktivnosti solarnih ćelija na osnovi nanokristaličnog ZnO uz različite uvjete pripreve aktivnog filma

---

**Katinić, Tanita**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:946385>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-31**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**PROCJENA AKTIVNOSTI SOLARNIH ĆELIJA NA OSNOVI  
NANOKRISTALIČNOG ZnO UZ RAZLIČITE UVJETE PRIPRAVE  
AKTIVNOG FILMA**

**DIPLOMSKI RAD**

**TANITA KATINIĆ**

**Matični broj: 319**

**Split, listopad 2022.**



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

**PROCJENA AKTIVNOSTI SOLARNIH ČELIJA NA OSNOVI  
NANOKRISTALIČNOG ZnO UZ RAZLIČITE UVJETE PRIPRAVE  
AKTIVNOG FILMA**

**DIPLOMSKI RAD**

**TANITA KATINIĆ**

**Matični broj: 319**

**Split, listopad 2022.**

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

**ACTIVITY ASSESSMENT OF SOLAR CELLS BASED ON  
NANOCRYSTALLINE ZnO UNDER DIFFERENT CONDITIONS OF ACTIVE  
FILM PREPARATION**

**DIPLOMA THESIS**

**TANITA KATINIĆ**

**Parent number: 319**

**Split, October 2022.**

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij Kemijske tehnologije

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijско inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta održanoj 18. ožujka 2022. godine.

**Mentor:** prof. dr. sc. Pero Dabić

### **Procjena aktivnosti solarnih ćelija na osnovi nanokristaličnog ZnO uz različite uvjete pripreme aktivnog filma**

Tanita Katinić, 319

#### **Sažetak:**

U radu je ispitivana aktivnost solarnih ćelija s fotoosjetljivim bojilom (DSSC) na bazi nanokristaličnog cink (II) oksida na način da je fotoinducirani napon ćelija mjeren pri umjetnom osvjetljenju i pri sunčevoj svjetlosti tijekom 10 dana. Pasta nanokristaličnog ZnO pripravljena je uobičajenim postupkom bez primjene kiseline. Konzistencija paste podešena je dodatkom etilnog alkohola i sredstva za poboljšanje kvašenja, neionskog disperganta Triton-X 100. Cilj je bio dobiti kompaktan porozni sloj koji dobro prijanja na površinu vodljivog stakalca. Stakalca s nanesenim slojem nanokristaličnog ZnO termički su obrađena te su nakon obrade uronjena u pripremljenu otopinu antocijanina ekstrahiranog iz suhog cvijeta hibiskusa, kojem je određen UV-Vis spektrogram. Na vodljivu stranu stakalaca za katode solarnih ćelija nanesen je sloj grafita metodom prskanja te su potom katode sušene radi uklanjanja organskog otapala. Stakalca s nanesenim tankim slojem nanočestica ZnO te stakalca s nanesenim slojem grafita proučavana su digitalnim mikroskopom prije i poslije termičke obrade. U fotoćelije su dodavani komercijalni elektrolit te elektroliti pripremljeni na osnovi I<sub>2</sub> i KI otopljenih u etilen-glikolu i tetraetilen-glikolu. Rezultati pokazuju visoku aktivnost fotoćelija i uz umjetno osvjetljenje i na sunčevoj svjetlosti, bez potrebe za dodatkom nove količine elektrolita i do 9 dana.

**Gljučne riječi:** solarna ćelija, DSSC, nanoprah ZnO, grafit, elektrolit, antocijanin

**Rad sadrži:** 54 stranice, 60 slika, 3 tablice, 56 literaturnih referenci, 1 prilog

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### **Sastav povjerenstva za obranu:**

1. prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić – predsjednik
2. izv. prof. sc. Damir Barbir – član
3. prof. dr. sc. Pero Dabić – član-mentor

**Datum obrane:** 28. listopada. 2022.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

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

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25 from March 18<sup>th</sup>, 2022

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

### Activity assessment of solar cells based on nanocrystalline ZnO under different conditions of active film preparation

Tanita Katinić, 319

#### Abstract:

In this paper, the activity of dye-sensitized solar cells (DSSCs) based on nanocrystalline zinc(II) oxide was analyzed by measuring the photo-induced voltage of the cells under artificial lighting and under sunlight over a period of 10 days. The nanocrystalline ZnO paste was prepared by the usual process without the use of acid. The consistency of the paste was adjusted by the addition of ethyl alcohol and a wetting agent, the nonionic dispersion of Triton-X 100. The goal was to obtain a compact porous layer that adheres well to the surface of conductive glass. The conductive side of solar cells with an applied layer of nanocrystalline ZnO was thermally treated and, after the treatment, was immersed in a prepared solution of anthocyanin extracted from a dry hibiscus flower, for which the UV-Vis spectrogram was determined. A layer of graphite was applied to the conductive side of solar cells using the spraying method, and then the cathodes were dried to remove the organic solvent. Glasses with a thin layer of ZnO nanoparticles and glasses with a graphite layer were analyzed with a digital microscope before and after the thermal processing. Commercial electrolytes and electrolytes prepared on the basis of I<sub>2</sub> and KI dissolved in ethylene glycol and tetraethylene glycol were added to the photocells. The results show a high activity of the photocells both with artificial lighting and in the sunlight, without the need to add a new amount of electrolyte for up to 9 days.

**Keywords:** solar cell, DSSC, ZnO nanopowder, graphite, electrolyte, anthocyanin

**Thesis contains:** 54 pages, 60 figures, 3 tables, 56 references, 1 supplement

**Original in:** Croatian

#### Defense committee:

1. Nataša Stipanelov Vrandečić, full professor, Ph. D.– chair person
2. Damir Barbir, associate professor, Ph. D. – member
3. Pero Dabić, full professor, Ph. D. – supervisor

**Defense date:** October 28<sup>th</sup>, 2022

**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 lipnja do listopada 2022. godine.*



*Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Peri Dabiću na ukazanom povjerenju, prenesenom znanju, stručnoj pomoći, savjetima, razumijevanju i strpljenju pri izradi ovog diplomskog rada.*

*Zahvaljujem se mentoru i višem laborantu Zavoda za anorgansku tehnologiju, ing. Stipi Ćubeliću, na veseloj i opuštenoj radnoj atmosferi tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela nastave.*

*Hvala mojim dragim prijateljima na podršci i svim radosnim trenutcima koji će mi zauvijek ostati u lijepom sjećanju.*

*Na kraju, najveće hvala mojoj obitelji, roditeljima i baki A., na svim odricanjima i beskrajnoj podršci i ljubavi koju su mi pružali tijekom cjelokupnog školovanja. Hvala mom malom bratu koji me uvijek nasmijavao i razvedrio i one najteže dane.*

*Bez vas ništa od ovoga ne bi bilo moguće; bili ste uz mene u svim teškim trenucima i gurali naprijed sve ove godine i na tome ću vam biti vječno zahvalna.*

*Fil 4: 6-7, 13*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pregledom dostupnih literaturnih znanstvenih izvora prikupiti podatke o mogućim tehnikama pripreme nanokristaličnog sloja ZnO za izradu solarnih ćelija.
- Pripremiti elektrolite na osnovi I<sub>2</sub> i KI otopljenih u etilen-glikolu i tetraetilen-glikolu. Uporabom komercijalnog elektrolita pripremiti dvije fotoćelije koje će poslužiti kao standard.
- Na vodljivu površinu osam stakalaca nanijeti pastu nanokristaličnog ZnO pripremljenu uobičajenim postupkom bez primjene kiseline. Konzistenciju paste podesiti dodatkom etilnog alkohola i sredstva za poboljšanje kvašenja, neionskog disperganta Triton-X 100.
- Stakalca s nanesenim tankim slojem nanokristaličnog ZnO termički obraditi; prvo sušenjem na zraku 24 sata te u laboratorijskom sušioniku: 20 minuta pri 60 °C te potom 20 minuta pri 130 °C. Četiri suha stakalca zagrijavati u laboratorijskoj peći 30 minuta pri 400 °C, a ostala četiri pri 450 °C.
- Stakalca s termički obrađenim slojem nanokristaličnog ZnO uroniti 24 sata u pripremljenu otopinu antocijanina ekstrahiranog iz suhog cvijeta hibiskusa.
- Na vodljivu stranu osam stakalaca nanijeti sloj grafita te ih sušiti jedan sat pri 60 °C i 30 minuta pri 260 °C.
- Nakon spajanja stakalaca s aktivnim filmom nanopraha ZnO i stakalaca s grafitnim filmom, napraviti kombinacije s po jednom fotoćelijom gdje je aktivni film žaren pri 400 °C i drugom pri 450 °C.  
U prve dvije fotoćelije dodati komercijalni elektrolit, u tri dodati elektrolit pripremljen na osnovi etilen-glikola i u zadnje tri dodati elektrolit s tetraetilen-glikolom.
- Izrađenim solarnim ćelijama 10 dana mjeriti fotoinducirani napon uz umjetno osvjetljenje te na sunčevoj svjetlosti.

## SAŽETAK

U radu je ispitivana aktivnost solarnih ćelija s fotoosjetljivim bojilom (DSSC) na bazi nanokristaličnog cinkova(II) oksida na način da je fotoinducirani napon ćelija mjeren pri umjetnom osvjetljenju i pri sunčevoj svjetlosti tijekom 10 dana.

Pasta nanokristaličnog ZnO pripremljena je uobičajenim postupkom bez primjene kiseline. Konzistencija paste podešana je dodatkom etilnog alkohola i sredstva za poboljšanje kvašenja, neionskog disperganta Triton-X 100. Cilj je bio dobiti kompaktan porozni sloj koji dobro prijanja na površinu vodljivog stakalca. Stakalca s nanosenim slojem nanokristaličnog ZnO termički su obrađena te su nakon obrade uronjena u pripremljenu otopinu antocijanina ekstrahiranog iz suhog cvijeta hibiskusa, kojem je određen UV-Vis spektrogram.

Na vodljivu stranu stakalaca za katode solarnih ćelija nanosen je sloj grafita metodom prskanja te su potom katode sušene radi uklanjanja organskog otapala.

Stakalaca s nanosenim tankim slojem nanočestica ZnO te stakalca s nanosenim slojem grafita proučavana su digitalnim mikroskopom prije i poslije termičke obrade.

U fotoćelije su dodavani komercijalni elektrolit te elektroliti pripremljeni na osnovi I<sub>2</sub> i KI otopljenih u etilen-glikolu i tetraetilen-glikolu.

Rezultati pokazuju visoku aktivnost fotoćelija i uz umjetno osvjetljenje i na sunčevoj svjetlosti, bez potrebe za dodatkom nove količine elektrolita i do 9 dana.

**Ključne riječi:** solarna ćelija, DSSC, nanoprah ZnO, grafit, elektrolit, antocijanin

## **SUMMARY**

In this paper, the activity of dye-sensitized solar cells (DSSCs) based on nanocrystalline zinc(II) oxide was analyzed by measuring the photo-induced voltage of the cells under artificial lighting and under sunlight over a period of 10 days.

The nanocrystalline ZnO paste was prepared by the usual process without the use of acid. The consistency of the paste was adjusted by the addition of ethyl alcohol and a wetting agent, the nonionic dispersion of Triton-X 100. The goal was to obtain a compact porous layer that adheres well to the surface of conductive glass. The conductive side of solar cells with an applied layer of nanocrystalline ZnO was thermally treated and, after the treatment, was immersed in a prepared solution of anthocyanin extracted from a dry hibiscus flower, for which the UV-Vis spectrogram was determined.

A layer of graphite was applied to the conductive side of solar cells using the spraying method, and then the cathodes were dried to remove the organic solvent.

Glasses with a thin layer of ZnO nanoparticles and glasses with a graphite layer were analyzed with a digital microscope before and after the thermal processing.

Commercial electrolytes and electrolytes prepared on the basis of I<sub>2</sub> and KI dissolved in ethylene glycol and tetraethylene glycol were added to the photocells.

The results show a high activity of the photocells both with artificial lighting and in the sunlight, without the need to add a new amount of electrolyte for up to 9 days.

**Keywords:** solar cell, DSSC, ZnO nanopowder, graphite, electrolyte, anthocyanin

## SADRŽAJ

|  |    |
|--|----|
| UVOD .....   | 1  |
| 1. OPĆI DIO .....  | 2  |
| 1.1. Solarne ćelije.....   | 2  |
| 1.2. Fotonaponski efekt.....   | 4  |
| 1.3. Vrste solarnih ćelija .....   | 8  |
| 1.3.1. Solarne ćelije prve generacije .....                                      | 8  |
| 1.3.1.1. Monokristalne silicijske solarne ćelije.....                            | 9  |
| 1.3.1.2. Polikristalne silicijske solarne ćelije.....                            | 9  |
| 1.3.2. Solarne ćelije druge generacije .....                                     | 10 |
| 1.3.2.1. Solarne ćelije na bazi amorfne silicija.....                            | 10 |
| 1.3.2.2. CdTe tankoslojne solarne ćelije.....                                    | 11 |
| 1.3.2.3. CIGS tankoslojne solarne ćelije.....                                    | 12 |
| 1.3.3. Solarne ćelije treće generacije .....                                     | 13 |
| 1.3.3.1. Solarne ćelije na bazi nanokristala.....                                | 13 |
| 1.3.3.2. Višeslojne solarne ćelije .....   | 14 |
| 1.3.3.3. Polimerne solarne ćelije.....   | 15 |
| 1.3.3.4. Solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima .....                         | 16 |
| 1.3.3.4.1. TiO <sub>2</sub> i ZnO nanočestice.....                               | 20 |
| 1.4. Fotoosjetljiva bojila .....   | 21 |
| 1.4.1. Antocijanin.....  | 22 |
| 1.5. Učinkovitost pretvorbe solarne ćelije .....                                 | 24 |
| 1.6. UV – Vis spektroskopija.....  | 24 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO .....   | 26 |
| 2.1. Kemikalije, uređaji i pribor za provedbu eksperimenta.....                  | 26 |
| 2.2. Priprava otopine antocijanina ekstrakcijom iz suhog cvijeta hibiskusa ..... | 27 |
| 2.3. Priprava elektrolita.....   | 28 |
| 2.4. Priprava ZnO paste .....  | 29 |
| 2.5. Postupak izrade fotonaponskih ćelija .....                                  | 30 |
| 2.6. Određivanje kvalitete poroznog sloja ZnO i vodljivog sloja grafita .....    | 38 |
| 2.7. Mjerenje apsorpcije fotoosjetljivih bojila UV - Vis spektroskopijom.....    | 38 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA.....   | 39 |

|   |    |
|---|----|
| 3.1. Analiza mikroskopskih snimki poroznog sloja ZnO i vodljivog sloja grafita.....     | 39 |
| 3.2. Rezultati određivanja površinske otpornosti.....                                   | 41 |
| 3.3. Provjera funkcionalnosti izrađenih solarnih ćelija s fotoosjetljivim bojilom ..... | 42 |
| 3.4. Analiza UV – Vis spektara fotoosjetljivih bojila.....                              | 47 |
| 4. ZAKLJUČAK.....   | 49 |
| 5. LITERATURA .....   | 50 |
| 6. PRILOZI .....  | 54 |

## UVOD

Sunce je najveći i najmoćniji izvor energije te, neposredno ili posredno, izvor gotovo sve raspoložive energije na Zemlji. Ukupna sunčeva energija koja se godišnje uputi prema Zemlji veća je od energije koja se može dobiti iz ukupnih zaliha ugljena i nafte. Energija sunčeva zračenja ili solarna energija je obnovljivi izvor energije, ali unatoč prednostima, korištenje sunčeve energije nije dostatno za potrebe čovječanstva. Razlozi su slaba razvijenost tehnologija za iskorištavanje i pretvorbu sunčeve energije te visoka cijena materijala i proizvodnih procesa takvih sustava.

Sunčeva energija može se direktno pretvoriti u toplinsku energiju ili u električnu energiju, a to su zapravo korisni oblici energije. Električna energija je najkorisniji oblik energije današnjem čovječanstvu jer se jednostavno može pretvoriti u koristan rad.<sup>1</sup> Sekundarni izvori energije koje pokreće solarna energija, poput energije vjetra, energije valova, hidroenergije i biomase, čine većinu obnovljivih izvora energije na zemlji. Solarna energija je obnovljivi izvor energije jer se ne može potrošiti poput fosilnih goriva i vrlo čist izvor energije jer nema štetnih emisija ili zagađenja nastalog zbog upotrebe solarnih panela ili solarnih ćelija. Solarni paneli ili kolektori su najjednostavniji i najjeftiniji način iskorištavanja sunčeve energije. Solarna energija se u kolektorima pretvara u toplinsku energiju i većinom se koristi za grijanje vode ili nekih drugih fluida. Drugi način je koncentriranje solarne energije pomoću sustava zrcala, koja se kasnije standardnim generatorima pretvara u električnu energiju, za upotrebu u velikim energetske postrojenjima. Zbog svoje veličine, ovakvi se sustavi najčešće grade u pustinjama.

Treći i najpoželjniji način iskorištavanja sunčeve energije su fotonaponske (solarne) ćelije koje solarnu energiju pretvaraju izravno u električnu energiju. Fotonaponske ćelije izrađene su od pozitivnog i negativnog sloja. Sunčeva energija na površinu Zemlje stiže u obliku fotona koji prilikom pada na površinu ćelije predaje svoju energiju toj istoj ćeliji. Na taj način dolazi do izbijanja ili ekscitacije elektrona iz atoma koji zatim putuje prema drugoj strani fotonaponske ćelije. Tada dolazi do razlike potencijala, odnosno generiranja električne struje.<sup>2</sup> Solarne ćelije se zbog trenutno visoke cijene i slabe učinkovitosti ne koriste u dovoljnoj mjeri, a njihova uobičajena upotreba je tamo gdje neki drugi izvori energije nisu mogući (npr. cestovni znakovi, sateliti, telekomunikacijski tornjevi). Mogu se koristiti i za napajanje energijom malih potrošača kao što su džepna računala, satovi i signalna svjetla.<sup>3</sup>

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Solarne ćelije

Solarne ili fotonaponske ćelije su poluvodički uređaji koji služe za izravnu pretvorbu sunčeve u električnu energiju fotonaponskim efektom. Više grupiranih solarnih ćelija tvore solarni modul, poznatiji kao solarni panel ili fotonaponska ploča (slika 1), a više povezanih solarnih panela tvore solarno polje (slika 2).



Slika 1. Solarni modul<sup>4</sup>



Slika 2. Solarno polje<sup>5</sup>

Od svih materijala za solarne ćelije, solarne ćelije na bazi kristalnog silicija jedne su od najučinkovitijih. Povrh toga, zalihe silicija mogu biti lako dostupne jer je to druga najzastupljenija sirovina koja se može pronaći na Zemlji.<sup>6</sup>



Rad solarnih ćelija zasniva se na fotonaponskom efektu, kojeg je 1839. godine otkrio francuski fizičar Edmond Becquerel. U eksperimentu je srebrov klorid dodao u kiselu otopinu i osvijetlio ga dok je bio spojen na platinske elektrode. Kao rezultat toga, došlo je do generiranja napona i struje.<sup>7</sup>

Prvu solarnu ćeliju izradio je američki izumitelj Charles Fritts, 1883. godine., oblaganjem selenom kao poluvodiča s tankim slojem zlata. Takva ćelija postigla je učinkovitost pretvorbe sunčeve energije u električnu 1-2 %, zbog čega nije bila primjenjiva.

U Bell laboratoriju (New Jersey) 1940. godine, R. Ohl je razvio prvu solarnu silicijevu ćeliju, čija je učinkovitost bila oko 1%. U istom laboratoriju 1954. godine, skupina znanstvenika proizvela je prvu modernu fotonaponsku ćeliju (silicij u kombinaciji s borom i arsenom) s učinkovitošću do 6 %. Ovo otkriće dovelo je do stvaranja prvog solarnog modula, nazvanog Bellova solarna baterija, sposobnog za napajanje električne opreme.<sup>8</sup>

Većina današnjih komercijalnih fotonaponskih ćelija ima učinkovitost 15-20 %.

Kako je proizvodna cijena prvih solarnih ćelija bila vrlo visoka, one svoju prvu komercijalnu primjenu nisu našle na Zemlji, nego u svemirskim istraživanjima na satelitima (slika 3).<sup>9</sup> Prvi satelit na solarni pogon, Vanguard 1, u svemir je lansiran 1958. godine te je Zemljinu orbitu okružio više od 197 000 puta tijekom 50 godina.

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

U svibnju 2022. godine, istraživači u Nacionalnom laboratoriju za obnovljivu energiju SAD-a, stvorili su solarnu ćeliju s rekordnom učinkovitošću od 39,5 % zemaljske i 34,2 % svemirske učinkovitosti. Ove ćelije postavljaju novi standard za dostižnu učinkovitost u svim fotonaponskim tehnologijama.

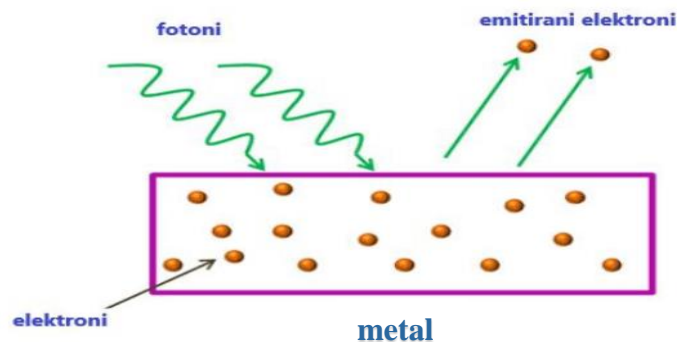
Razvojem i usavršavanjem tehnologije izrade fotonaponskih sustava doći će do daljnjeg smanjivanja njihove cijene i rasta tržišta primjene ovakvih sustava.<sup>10</sup>



Slika 3. Svemirski satelit opskrbljen solarnim ćelijama<sup>9</sup>

## 1.2. Fotonaponski efekt

Fotonaponski efekt predstavlja stvaranje napona na krajevima poluvodičkog elementa prilikom izlaganja svjetlu, čime fotonaponska ćelija postaje izvor istosmjerne električne struje.



Slika 4. Fotoelektrični efekt<sup>11</sup>

Poseban tip fotonaponskih sustava su sustavi koji rade po principu fotoelektričnog efekta (slika 4). Oni direktno pretvaraju solarnu u električnu energiju pomoću interakcije poluvodičke elektrode i elektrolita. Fotonaponski efekt izravno je vezan uz fotoelektrični efekt, ali ih je potrebno razlikovati. Kod fotoelektričnog efekta, elektroni se oslobađaju s površine materijala nakon izlaganja dovoljnoj količini sunčeva zračenja. Kod fotonaponskog efekta, solarna ćelija apsorbira fotone koji uzrokuju stvaranje parova elektron-praznina. Fotoelektrični efekt je fizikalna pojava prilikom koje djelovanjem elektromagnetskog zračenja dovoljno kratke valne duljine, dolazi do izbijanja elektrona iz materijala izloženog svjetlosti. Elektroni se emitiraju s površine materijala ukoliko je frekvencija upadnog zračenja, odnosno frekvencija fotona, veća od granične frekvencije

materijala. Ako elektron u materijalu apsorbira cjelokupnu energiju visokofrekventnog fotona te nakon toga njegova energija postane veća od izlaznog rada materijala, on izlazi iz materijala. Izlazni elektroni kreću se prema drugoj strani panela stvarajući tako razliku potencijala, odnosno generira se električna struja.

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. Iz toga slijedi da je fotoelektrični efekt interakcija dviju čestica, ulaznog fotona i izbačenog elektrona.<sup>11,12</sup>

Pri praćenju emisije i apsorpcije sunčeva zračenja (elektromagnetskih valova), zračenje se može promatrati kao snop čestica, tzv. fotona. Tako je, na primjer, za proračun fotostruje solarne ćelije potrebno poznavati tok fotona koji upadaju na ćeliju. Svaki foton nosi određenu količinu energije. Cjelokupni raspon zračenja koje emitira Sunce naziva se elektromagnetskim spektrom. Elektromagnetska zračenja uzajamno se razlikuju jedino po frekvenciji. Svjetlost nastaje kada se električni naboji kreću u elektromagnetskom polju. Atom odašilje svjetlost kada je neki od njegovih elektrona potaknut dodatnom energijom izvana. Zračenje pobuđenih elektrona predočava se valom. Svjetlost manje energije ima manju frekvenciju ili učestalost, no veću valnu duljinu, a ona s više energije ima veću frekvenciju, ali manju valnu duljinu. Dakle, fotoni su čestice bez naboja koje se gibaju brzinom svjetlosti  $c_0$ . Energija fotona prikazana je Einsteinovom relacijom:

$$E = h \nu = h \frac{c_0}{\lambda} \quad (1)$$

gdje je:

$h$  – Planckova konstanta, ( $6,625 \cdot 10^{-34}$  Js)

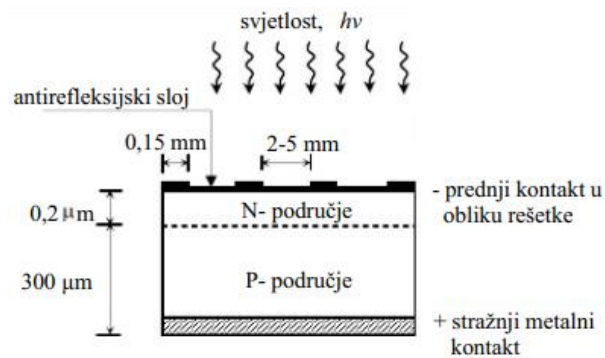
$\nu$  – frekvencija promatranoga elektromagnetskog zračenja, 1/s

$c_0$  – brzina svjetlosti, ( $3 \cdot 10^8$  m/s)

$\lambda$  – valna duljina,  $\mu\text{m}$

Solarna ćelija je uređaj s PN-spojem. N-tip se odnosi na negativno nabijene elektrone koje doniraju atomi nečistoće donora, a P-tip se odnosi na pozitivno nabijene rupe koje stvaraju atomi nečistoće akceptora. N-tip mora biti tanji od P-tipa kako bi elektroni mogli proći kroz strujni krug u kratkom vremenu i generirati struju prije nego što se rekombiniraju s rupama. Osim toga, na N-sloj se nanosi prozirni antirefleksni premaz

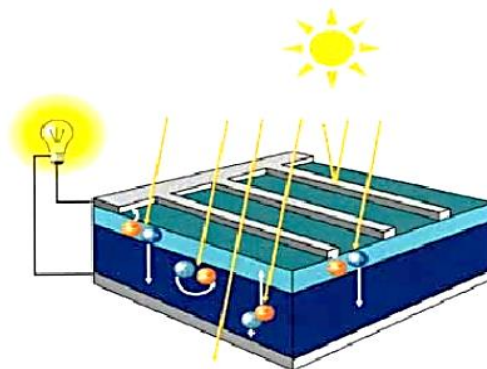
kako bi se smanjila površinska refleksija i poboljšao prijenos svjetlosti do poluvodičkog materijala.



Slika 5. Silicijeva solarna ćelija<sup>9</sup>

U silicijevoj solarnoj ćeliji (slika 5), na površini pločice P-tipa silicija difundirane su primjese, tako da na tankom površinskom sloju nastane područje N-tipa poluvodiča.<sup>13</sup> Da bi se skupili naboji nastali apsorpcijom fotona iz sunčeva zračenja, na prednjoj površini ćelije nalazi se metalna rešetka koja ne pokriva više od 5 % površine, tako da gotovo ne utječe na apsorpciju sunčeva zračenja. Stražnja strana ćelije prekrivena je metalnim kontaktom. Kada se solarna ćelija osvjetli, na njezinim se krajevima pojavljuje elektromotorna sila, tj. napon. Tako solarna ćelija postaje poluvodička dioda, tj. PN-spoj, i ponaša se kao ispravljački uređaj koji propušta struju samo u jednom smjeru.

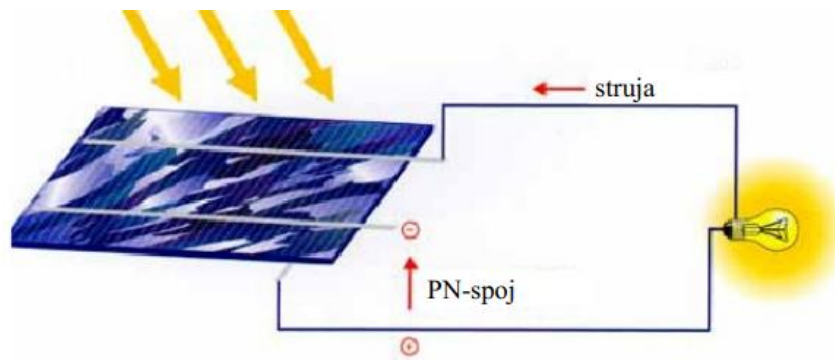
PN-spoj nastaje kada se jednom dijelu kristala čistog poluvodiča dodaju akceptorske primjese, tako da nastane P-tip poluvodiča, a drugom dijelu donorske primjese, te nastaje P-tip poluvodiča. Na granici između tih dvaju područja (PN-spoj), kao posljedica gradijenta koncentracije, nastaje difuzija elektrona iz N-područja prema P-području i šupljina iz P-područja prema N-području.



Slika 6. Nastanak parova elektron-šupljina u solarnoj ćeliji<sup>9</sup>

Kada se solarna ćelija, odnosno PN-spoj osvijetli, apsorbirani fotoni proizvode parove elektron-šupljina, što je prikazano na slici 6. Ako apsorpcija nastane daleko od PN-spoja, nastali par ubrzo se rekombinira. Međutim, nastane li apsorpcija unutar ili blizu PN-spoja, unutrašnje električno polje, koje postoji u osiromašenom području, odvaja nastali elektron i šupljinu. Elektron se giba prema N-strani, a šupljina prema P-strani. Zbog skupljanja elektrona i šupljina na odgovarajućim suprotnim stranama PN-spoja dolazi do pojave elektromotorne sile na krajevima solarne ćelije. Kada se solarna ćelija osvijetli, kontakt na P-dijelu postaje pozitivan, a na N-dijelu negativan.

Ako su kontakti ćelije spojeni s vanjskim trošilom proteći će električna struja, a solarna ćelija postaje izvorom električne energije (slika 7).<sup>9</sup>



Slika 7. Solarna ćelija kao izvor električne energije<sup>9</sup>

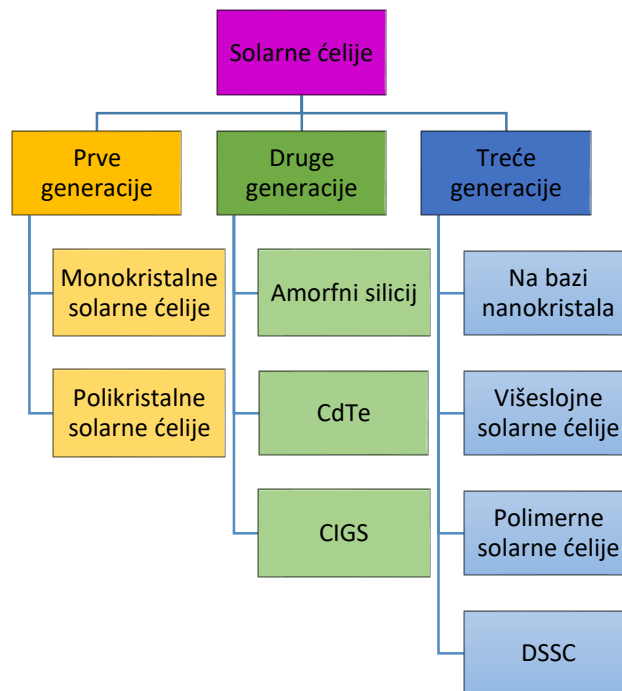
Sve fotonaponske ćelije ovise o apsorpciji svjetlosti, naknadnom formiranju i prostornom razdvajanju elektrona i šupljina te skupljanju elektrona i šupljina različitih energija (električni potencijal).

Učinkovitost stvaranja elektrona i šupljina, odvajanje i skupljanje određuje fotostruju, a energetska razlika između elektrona i šupljina u njihovom konačnom stanju prije izlaska iz ćelije određuje fotonapon. Umnožak fotostruje i fotonapona daje generiranu električnu snagu, koja podijeljena s upadnom snagom sunčevog zračenja, određuje učinkovitost pretvaranja solarne energije u električnu energiju.

Poluvodičke ćelije mogu se podijeliti u tri kategorije: anorganske ćelije, temeljene na čvrstim anorganskim poluvodičima; organske ćelije, na bazi organskih poluvodiča; fotoelektrokemijske ćelije, bazirane na interakcijama između poluvodiča i elektrolita.<sup>14</sup>

### 1.3. Vrste solarnih ćelija

Solarne ćelije se dijele na ćelije prve, druge i treće generacije (slika 8). Podjela se temelji na različitim tehnologijama primijenjenim u proizvodnji te vrsti materijala korištenog za njihovu proizvodnju. Tako je prva generacija karakterizirana solarnim ćelijama temeljenim na kristalnom siliciju. Solarne ćelije druge generacije su temeljene na tehnologiji tankog filma, dok su solarne ćelije treće generacije temeljene na nanokristalima i nanoporoznim materijalima.<sup>15</sup>



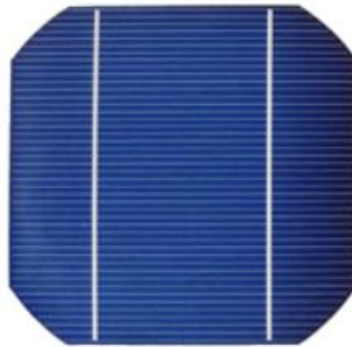
Slika 8. Podjela solarnih ćelija

#### 1.3.1. Solarne ćelije prve generacije

Prvu generaciju solarnih ćelija predstavljaju ćelije proizvedene od kristalnog silicija (silicijskih pločica). Najstarije su i najčešće korištene solarne ćelije zbog svoje velike učinkovitosti, dobre izvedbe i stabilnog rada te razvijenih tehnologija proizvodnje. Glavni nedostatak solarnih ćelija na bazi kristalnog silicija je visoka cijena uzrokovana lošom apsorpcijom svjetla, zbog čega je potrebno nanositi deblje slojeve. Razlikuju se, na temelju stupnja kristalizacije, dvije vrste solarnih ćelija prve generacije: monokristalne i polikristalne silicijske solarne ćelije. Učinkovitost monokristalnih silicijskih solarnih ćelija veća je od one polikristalnih silicijskih solarnih ćelija, no proizvodnja polikristalnih je jednostavnija i jeftinija.<sup>15</sup>

### 1.3.1.1. Monokristalne silicijske solarne ćelije

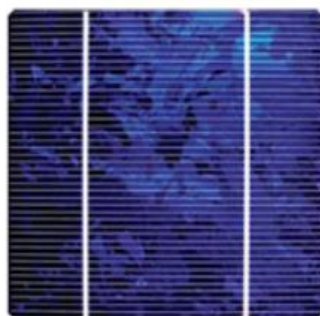
Monokristalne silicijske solarne ćelije (slika 9) proizvode se iz pojedinačnih kristala čistog silicija tzv. Czochralski procesom. Silicij može biti dopiran malim količinama nečistoća, no prvo se mora taliti, a zatim se iz taline, kontroliranom kristalizacijom, vade monokristalni ingoti cilindričnog oblika, koji se režu u ploče te se dobivaju ćelije karakterističnog izgleda. Monokristalne solarne ćelije imaju jako veliku učinkovitost s ozbirom da su izrađene od najkvalitetnijeg silicija, a njihov stupanj učinkovitosti iznosi 15-20 %. Životni vijek im je 25 godina i više, što ih čini, osim jednom od najučinkovitijih, 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.<sup>15,16</sup>



Slika 9. Monokristalna silicijeva solarna ćelija<sup>17</sup>

### 1.3.1.2. Polikristalne silicijske solarne ćelije

Polikristalne solarne ćelije (slika 10) proizvode se hlađenjem grafitnog kalupa s rastaljenim silicijem. Skrućivanjem rastaljenog silicija nastaju različite kristalne strukture, koje se režu u kvadratne pločice. Ove ćelije se zapravo sastoje od ćelija unutar kojih se nalaze međusobno povezani različiti kristali silicija. Proizvodnja polikristalnih silicijevih solarnih ćelija je ekonomičnija u usporedbi s monokristalnim silicijevim solarnim ćelijama; nastaje manje otpada, ali je i stupanj pretvorbe manji te iznosi 12-14 %. Razlog tome je manje kontrolirana kristalizacija hlađenjem, nego kod nastanka monokristalnog silicija, uslijed koje nastaju defekti koji umanjuju stupanj pretvorbe. Pri povišenim temperaturama rade slabije u odnosu na monokristalne ćelije jer imaju nižu toleranciju na toplinu. Unatoč nedostacima, polikristalne solarne ćelije su trenutno najzastupljenije na tržištu zbog jednostavnije izrade i niže cijene.<sup>18,19</sup>



Slika 10. Polikristalna silicijeva solarna ćelija<sup>17</sup>

### 1.3.2. Solarne ćelije druge generacije

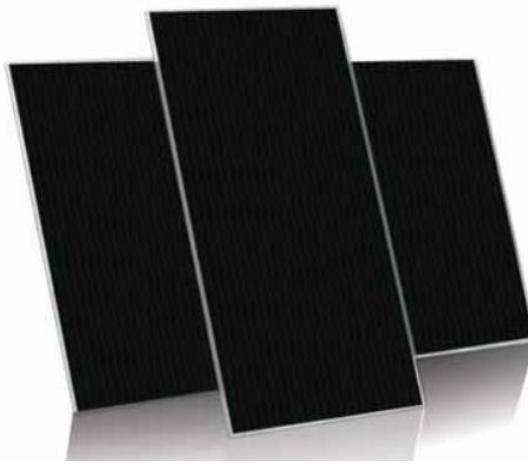
Solarne ćelije druge generacije obično se nazivaju tankoslojne solarne ćelije jer su u usporedbi s ćelijama na bazi kristalnog silicija izrađene od slojeva poluvodičkih materijala debljine samo nekoliko mikrometara. Ova kategorija ćelija može se podijeliti na tri tipa: solarne ćelije od amornog silicija (a - Si), kadmijevog telurida (CdTe) te bakar – indij - galij - selenida (CIGS). Također ih karakterizira niža cijena proizvodnje u odnosu na prvu generaciju, ali i niži stupanj pretvorbe koji iznosi 5-15 %. Proizvode se nanošenjem tankih slojeva fotoosjetljivog materijala na podlogu, koja može biti staklo, plastika ili nehrđajući čelik. Rijetkost elemenata na kojima se temelji izrada ćelija druge generacije te njihova štetnost za okoliš, ograničava masovnu proizvodnju ovih tipova ćelija.<sup>20</sup>

#### 1.3.2.1. Solarne ćelije na bazi amornog silicija

Amorfne silicijeve solarne ćelije (slika 11) se izrađuju premazivanjem dopiranog silikonskog materijala na stražnju stranu stakla ili neke druge podloge. Solarne ćelije od amornog silicija mogu se proizvoditi pri niskim temperaturama obrade, čime se dopušta uporaba različitih jeftinih polimera i drugih fleksibilnih podloga, koje zahtijevaju manju količinu energije za obradu. Shodno tome, a-Si solarne ćelije su relativno jeftine i široko dostupne. Kod ovih solarnih ćelija, silicijskom materijalu nedostaje određeni raspored atoma u rešetki, tj. struktura je nekristalična. Amorfni silicij bolje apsorbira svjetlo od kristalnog silicija, zbog čega i postoji mogućnost uporabe tankih slojeva. Solarne ćelije na bazi amornog silicija općenito su tamno smeđe boje na reflektirajućoj strani, dok su na provodnoj strani srebrnaste. Glavni problem a-Si solarnih ćelija je nestabilnost i slaba učinkovitost. Iako su prikladne za promjenjive klimatske uvjete, imaju nizak stupanj



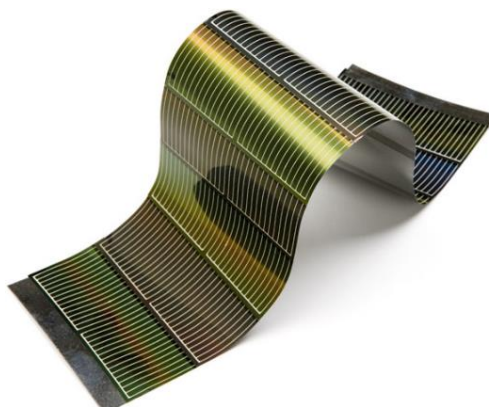
pretvorbe čija je vrijednost 4-8 %. S obzirom na nisku pretvorbu, ove solarne ćelije koriste se samo za napajanje uređaja poput džepnih računala.<sup>20,21</sup>



Slika 11. Solarne ćelije na bazi amornog silicija<sup>22</sup>

#### 1.3.2.2. CdTe tankoslojne solarne ćelije

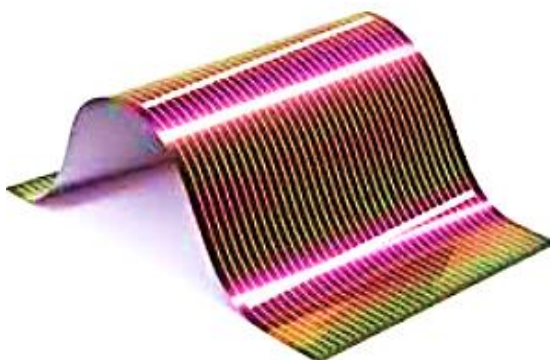
Među tankoslojnim solarnim ćelijama, kadmijev telurid (CdTe) jedan je od obećavajućih pristupa proizvodnje solarnih ćelija visoke učinkovitosti uz nisku cijenu. Proizvodnja solarnih ćelija na bazi kadmijeva telurida jedina je ekonomski održiva proizvodnja uz solarne panele kristalnog silicija. CdTe solarne ćelije (slika 12) se sintetiziraju iz polikristalnih materijala na podlozi. Druga metoda uključuje taloženje, odnosno vrši se oblaganje podloge višestrukim slojevima CdTe solarnih ćelija. Ove solarne ćelije se mogu izraditi na polimernim podlogama te mogu biti fleksibilne. CdTe ima visok koeficijent optičke apsorpcije te je kemijski stabilan što ga čini atraktivnim materijalom za projektiranje tankoslojnih solarnih ćelija. Učinkovitost pretvorbe solarne u električnu energiju iznosi 9-11 %. Negativna strana CdTe su različiti ekološki problemi koji se javljaju prilikom uporabe solarnih ćelija na bazi CdTe. Kadmij je jedan od 6 najsmrtonosnijih i najotrovnijih poznatih metala i iako je CdTe manje toksičan od elementarnog kadmija, postoji opasnost od akumulacije u živim organizmima kod akutne izloženosti. Veliki problem predstavlja i zbrinjavanje te recikliranje materijala na bazi kadmija zbog njihove toksičnosti; skupo je i štetno po okoliš i društvo.<sup>21</sup>



Slika 12. CdTe tankoslojna solarna ćelija<sup>23</sup>

### 1.3.2.3. CIGS tankoslojne solarne ćelije

CIGS (slika 13) je višeslojna poluvodička solarna ćelija, koja se sastoji od četiri elementa: bakra, indija, galija i selena. Od svih tankoslojnih solarnih ćelija, CIGS ćelije imaju najveći stupanj pretvorbe koji se kreće u rasponu 10-20 %, što je najbliže učinkovitosti ćelija na bazi kristalnog silicija. Također, imaju duži vijek trajanja bez značajne degradacije te sadrže manje količine toksičnog materijala u odnosu na CdTe tankoslojne ćelije. Materijal snažno apsorbira sunčevu svjetlost pa je potreban dosta tanji film. Tehnike obrade CIGS ćelija su: prskanje, isparavanje, tehnika elektrokemijskog taloženja, tiskanje i taloženje elektronskim snopom. Prskanje može biti reaktivni proces u jednom koraku (elementi se redom prskaju na podlogu) ili višestupanjsko, gdje se selen prska naknadno na spoj ostala tri elementa. Proces zajedničkog isparavanja elemenata vrši se na vrućoj podlozi, u jednom ili više koraka obrade. Kao podloge za CIGS ćelije mogu se koristiti podloge kao što su staklo, polimeri, čelik, aluminij, a moguća je i proizvodnja fleksibilnih modula. CIGS ćelije nisu značajno teške i s obzirom na nizak profil, mogu se integrirati u vozila manjih i većih dimenzija, pa čak i zrakoplove, smanjujući tako otpor zraka.<sup>24,25</sup>



Slika 13. CIGS tankoslojna solarna ćelija<sup>25</sup>

### 1.3.3. Solarne ćelije treće generacije

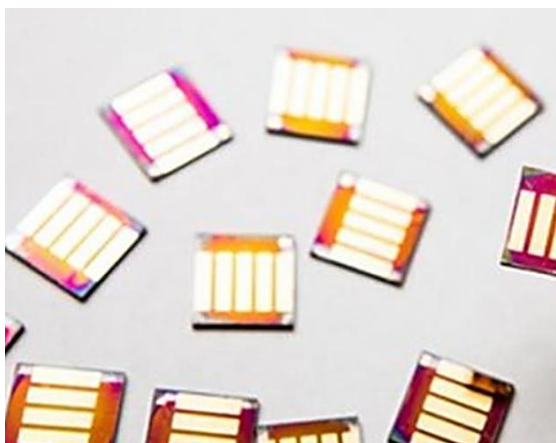
Treća generacija solarnih ćelija temelji se na novim tehnologijama koje imaju za cilj poboljšati slabe električne performanse druge generacije solarnih ćelija uz zadržavanje vrlo niskih troškova proizvodnje. Općenito su to ćelije koje ne trebaju PN-spoj potreban u tradicionalnim poluvodičkim ćelijama na bazi silicija. Tehnologije treće generacije su obećavajuće, ali nisu još dovoljno istražene u komercijalnom smislu.

Najrazvijeniji tipovi solarnih ćelija treće generacije su:

- solarne ćelije na bazi nanokristala (QD),
- solarne ćelije na bazi polimera,
- višeslojne solarne ćelije i
- solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima (DSSC).<sup>15,20</sup>

#### 1.3.3.1. Solarne ćelije na bazi nanokristala

Solarne ćelije na bazi nanokristala, poznate i pod kraticom QD (engl. quantum dots), prikazane su na slici 14. Ove se solarne ćelije sastoje pretežno od poluvodiča prijelaznih metala nanometarskih veličina čestica. Kvantne točke (QD) definirane su kao poluvodički kristali veličine 2-10 nm. Kontrolom dimenzija kvantnih točaka, elektromagnetsko polje može emitirati svjetlo različitih valnih duljina i boja, što omogućava iskorištavanje šireg spektra sunčeva zračenja. Što je veličina kristala manja, energetski procjep je širi i potrebno je više energije za ekscitaciju elektrona. S napretkom nanotehnologije, poluvodički materijal na bazi nanokristala zamjenjuje poluvodički materijal u amorfnom stanju (Si, CdTe ili CIGS). Za proizvodnju QD-ćelija često se koriste porozni TiO<sub>2</sub> ili porozni Si. Tri su različita načina integracije QD- solarnih ćelija: metal-poluvodički spoj, poluvodičke nanostrukturirane polimerne solarne ćelije i solarne ćelije temeljene na senzibilizaciji. Ovaj tip ćelija dobio je na važnosti zbog velikog potencijala za povećanje učinkovitosti, čak do 42 %, u usporedbi s tradicionalnim silicijevim solarnim ćelijama. Struktura QD-solarnih ćelija prikazana je na slici 15.



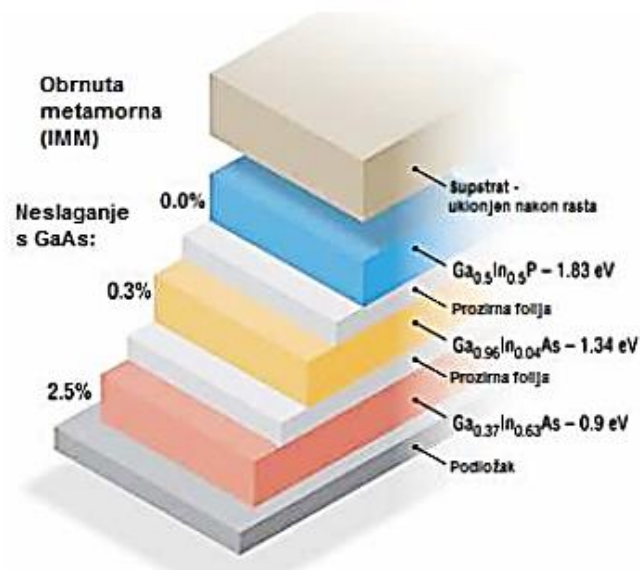
Slika 14. QD solarne ćelije <sup>27</sup>

|                             |
|-----------------------------|
| Supstrat                    |
| Injektirani elektroni $e^-$ |
| QD                          |
| Šupljina $p^+$              |
| Anoda (prozirna)            |

Slika 15. Struktura solarnih ćelija na bazi nanokristala<sup>20</sup>

### 1.3.3.2. Višeslojne solarne ćelije

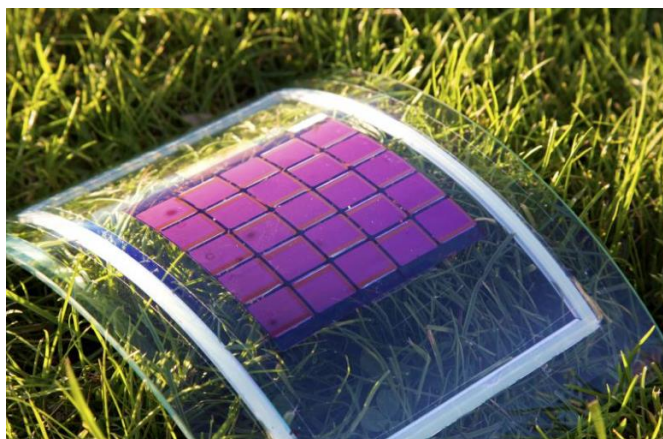
Fotonaponske višeslojne ćelije (engl. *tandem cell*, *multi junction cell*) skupina su ćelija koja se naglo razvija, ali cijena im je još uvijek dosta visoka. Imaju učinkovitost veću od 40 % budući da obuhvaćaju veći dio sunčeva spektra. Primjer takve ćelije je tip InGaP/GaAs/InGaAs s učinkovitošću od 42,3 %, čiji je presjek pokazan na slici 16. Struktura im je takva da su ćelije s različitim energijskim procjepima poslagane jedna iznad druge tako da sunčeva svjetlost prvo pada na materijal s najvećim energijskim procjepom. Neapsorbirani fotoni u prvoj ćeliji, prenose se na drugu ćeliju koja upija preostalo sunčevo zračenje dovoljno visoke energije, a ostatak zračenja s manjom energijom prolazi dalje do sljedećeg sloja. Ovakav selektivni proces apsorpiranja se nastavlja do zadnje ćelije koja ima najmanji energijski procjep. Slojevi u višeslojnoj ćeliji se mogu spajati mehaničkim putem ili se polažu u slojeve koji se zatim spajaju u kaskadnu strukturu.<sup>28</sup>



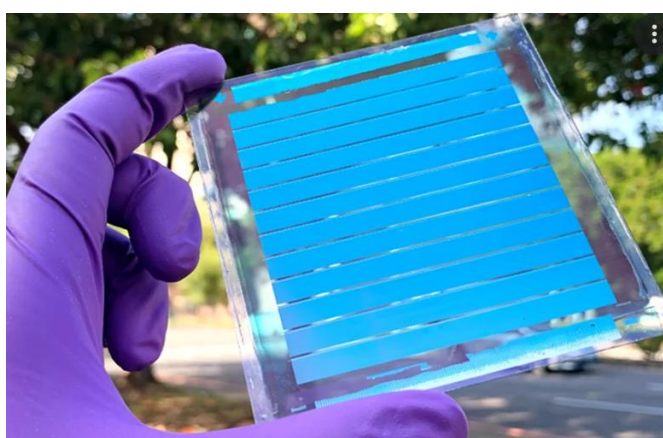
Slika 16. Presjek fotonaponske ćelije tipa InGaP/GaAs/InGaAs<sup>28</sup>

### 1.3.3.3. Polimerne solarne ćelije

Polimerne solarne ćelije (engl. *polymer solar cell*, PSC) spadaju u skupinu organskih solarnih ćelija, a općenito su fleksibilne zahvaljujući polimernoj podlozi. Znanstvenici A. J. Heeger, A. MacDiarmid i M. Shirakawa dobili su Nobelovu nagradu za kemiju 2000. godine, otkrivši provodne polimerne materijale. Tako su nastale prve polimerne solarne ćelije. PSC (slika 17) se sastoji od serijski povezanih tankih aktivnih polimernih slojeva, a primjenjuje se obično kombinacija donora (polimer) i akceptora (fuleren). Slojevi donora i akceptora su smješteni između električnih kontakata i obloženi polimernom folijom ili vrpcom. Kontinuiranim istraživanjem ovog tipa solarnih ćelija, došlo je do značajnog povećanja učinkovitosti sa 6 % na 17 %. Porast stupnja učinkovitosti omogućen je uvođenjem novih materijala, kao što su polimeri niskih energetske razina, novi derivati fulerena i druge akceptorske molekule koje poboljšavaju svojstva postojećih materijala. Osim visokog stupnja učinkovitosti i fleksibilnosti, ovaj tip ćelija ima i druge prednosti, a to su: niski troškovi proizvodnje, manja štetnost za okoliš, manja masa te lagana integracija s drugim proizvodima. Kao takve, ove solarne ćelije na bazi organskih materijala, vrlo su dobra alternativa solarnim ćelijama na bazi silicija. PSC se mogu proizvoditi iz otopine (slika 18) što značajno snižava cijenu te mogu biti proizvedene transparentne, zbog čega mogu biti i konstrukcijski materijal za npr. prozore, a ujedno i proizvoditi električnu energiju. Nedostatak im je kratak vijek trajanja (do godinu dana).<sup>21,29</sup>



Slika 17. Polimerna solarna ćelija<sup>30</sup>



Slika 18. Polimerna ćelija proizvedna iz otopine<sup>31</sup>

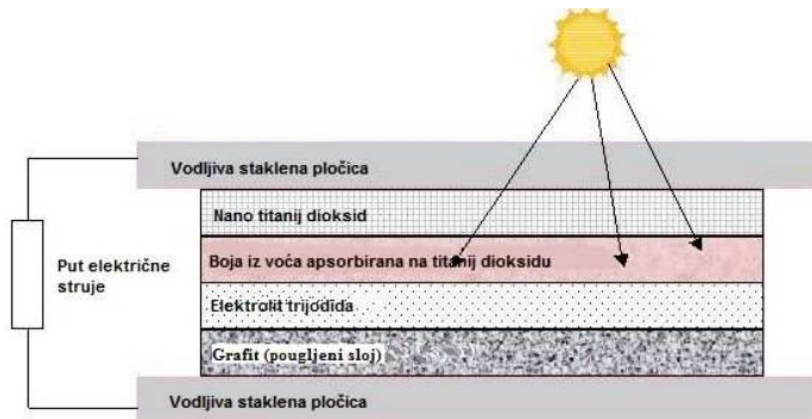
#### 1.3.3.4. Solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima

Solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima (engl. *dye-sensitized solar cell*, DSSC) pripadaju skupini tankoslojnih solarnih ćelija koje su pod opsežnim istraživanjem više od dva desetljeća zbog svoje niske cijene i niske toksičnosti te jednostavne metodologije pripreme i jednostavnosti proizvodnje. Nedostatak je mali stupanj učinkovitosti koji se kreće 5-11 % primjenom sintetičkih bojila i 0,2-1,7 % primjenom prirodnih organskih bojila.<sup>32,33</sup> Solarne ćelije osjetljive na boju pojavile su se kao tehnički i ekonomski vjerodostojna alternativa fotonaponskim uređajima s PN-spojem. U kasnim 1960-ima otkriveno je da se električna energija može generirati u elektrokemijskim ćelijama pomoću osvijetljenih organskih boja. Na kalifornijskom sveučilištu Berkeley, klorofil je ekstrahiran iz špinata, a prva elektroda od ZnO, osjetljiva na klorofil, sintetizirana je 1972. Po prvi put, ubrizgavanjem elektrona pobuđenih molekula boje u široki zabranjeni pojas poluvodiča, fotoni su pretvoreni u električnu energiju. Provedeno je puno istraživanja na monokristalima ZnO, ali učinkovitost ovih solarnih ćelija osjetljivih na boju bila je vrlo

loša, jer je monosloj molekula boje mogao apsorbirati upadnu svjetlost samo do 1 %. Stoga je optimizirana poroznost elektrode, koja se sastoji od finog oksidnog praha, kako bi se poboljšala apsorpcija boje, a kao rezultat toga poboljšana je i učinkovitost skupljanja svjetlosti.<sup>32</sup> Razvijene su ćelije na bazi nanokristaličnog  $\text{TiO}_2$  (slika 19) s učinkovitošću oko 12 %. M. Grätzel i suradnici 1991. godine, izumili su poseban oblik takvih fotonaponskih ćelija, tzv. Grätzelove solarne ćelije, gdje se pored nanokristaličnog  $\text{TiO}_2$  praha primijenjuje i fotoosjetljivo organsko bojilo iz bobičastog voća. S obzirom na povoljnu cijenu polaznih materijala, jednostavnost postupka (bez zahtjeva za skupom opremom te posebnim laboratorijskim uvjetima) te kratko vrijeme pripreve, ovaj tip ćelija je izrazito pogodan i ekonomičan za laboratorijska istraživanja. Grätzelova solarna ćelija shematski je prikazana na slici 20.<sup>28</sup>



Slika 19. Tankoslojna ćelija na osnovi nanokristaličnog  $\text{TiO}_2$ <sup>28</sup>



Slika 20. Shematski prikaz Grätzelove solarne ćelije<sup>28</sup>

DSSC se sastoje od četiri ključne komponente: radne elektrode, fotoosjetljivog bojila, elektrolita (redoks-medijator) i protuelektrode.<sup>32</sup> Moguća je uporaba različitih poluvodičkih materijala, elektrolita i bojila, koja mogu biti prirodna (organska) ili sintetska, a kao vodljivo staklo se najčešće koristi staklo sa slojem  $\text{SnO}_2$ . DSSC se

izrađuje prekrivanjem površine vodljivog materijala (staklena pločica sa slojem vodljivog oksida) slojem nanokristaličnog poluvodiča sa širokim područjem prijelaza (TiO<sub>2</sub> ili ZnO), na koji se zatim apsorbira fotoosjetljivo bojilo. Poluvodički materijal sa slojem apsorbiranog bojila djeluje kao fotoanoda tj. radna elektroda. Protuelektrode (katode) DSSC-a uglavnom se pripremaju korištenjem platine (Pt) ili ugljika (C). Radna i protuelektroda se spajaju u sendvič strukturu, a zatim se između elektroda dodaje elektrolit (najčešće redoks sustav jodid/trijodid), koji služi kao vodič koji električki spaja elektrode. Pri osvjetljenju DSSC-a, fotoosjetljivo bojilo apsorbira energiju fotona, čime elektroni prelaze iz osnovnog u pobuđeno stanje. Javlja se fotoinducirani napon, uslijed čega dolazi do izbacivanja elektrona iz molekule fotoosjetljivog bojila velikom brzinom. Oslobođeni elektroni na fotoanodi difundiraju kroz porozni film TiO<sub>2</sub> i tako se prenose do vodljivog stakla, odakle kroz vanjski strujni krug putuju do protuelektrode. Budući da se na elektrodi nalazi sloj vodljivog oksida, javlja se tok struje. Regeneracija izgubljenih elektrona iz fotoosjetljivog bojila se vrši redoks procesom u elektrolitu. Protuelektroda katalizira redukciju I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> tekućeg elektrolita. Nastali jodidni ion u kontaktu je s bojom koje je izgubilo elektron te ga reducira, pri čemu se bojilo vraća u osnovno stanje uz nastanak trijodida.<sup>34,35</sup>

Mehanizam pretvorbe sunčeve svjetlosti u elektricitet (slika 21) može se objasniti preko pet osnovnih stupnjeva procesa:

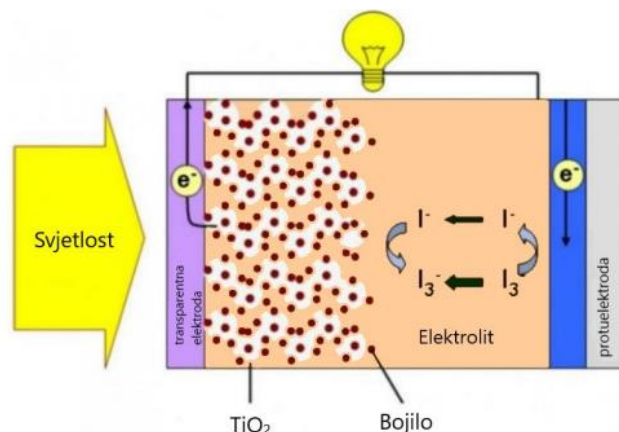
1.  $D + h\nu \longrightarrow D^*$  (Sunčeva svjetlost, odnosno fotoni pobuđuju elektrone iz organskog bojila na površini poluvodiča)
2.  $D^* \longrightarrow D^+ + e^-$  (elektroni se oslobađaju i kroz radnu elektrodu dolaze do vodljivog stakla)
3.  $D^+ + I^- \longrightarrow I_3^- + D$  (organsko bojilo nadoknađuje elektron preko jodid iona)
4. nastali trijodid, I<sub>3</sub><sup>-</sup>, difundira do suprotne elektrode gdje prelazi u jodid ion (5.)
5.  $I_3^- \longrightarrow I^-$ , I<sup>-</sup> difundira do molekule organskog bojila

pri čemu je :

- D - organsko bojilo (antocijanini ili slični spojevi),
- D\* - pobuđeno bojilo,
- D<sup>+</sup> - oksidirano bojilo
- hν - energija fotona (h - Planckova konstanta, ν - valna duljina fotona).



Na ovaj se način zatvara ciklus te ako se na elektrode spoji voltmetar, može se izmjeriti razlika potencijala.<sup>28</sup>

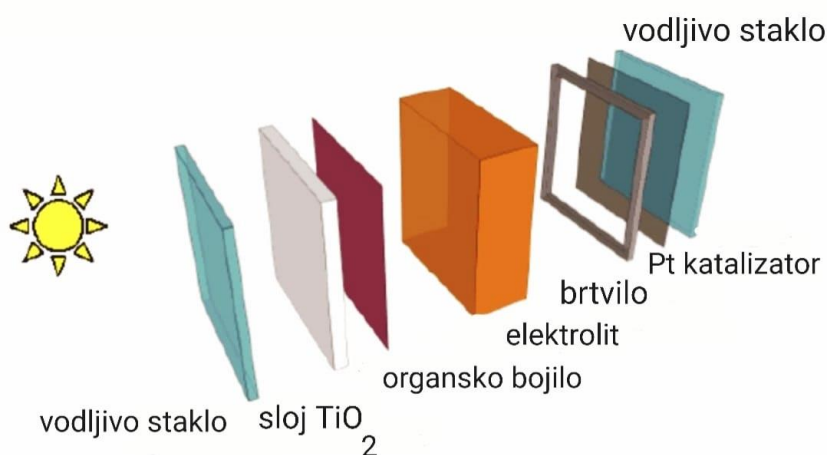


Slika 21. Mehanizam djelovanja DSSC-a<sup>36</sup>

TiO<sub>2</sub> se uglavnom koristi kao poluvodički sloj zbog toga što je netoksičan, lako dostupan i relativno jeftin. Međutim, ti poluvodički slojevi apsorbiraju samo mali dio svjetlosti u UV području; stoga se te iste radne elektrode uranjaju u mješavinu fotoosjetljivog bojila. Nakon namakanja filma u otopini bojila, bojilo se kovalentno veže na površinu TiO<sub>2</sub>. Zbog visoko porozne strukture i velike površine elektrode, veliki broj molekula bojila se veže na površinu nanokristalnog TiO<sub>2</sub>, a time se povećava apsorpcija svjetla na površini poluvodiča.<sup>32</sup>

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. Na učinkovitost DSSC-a značajno utječu kvaliteta i debljina nanoporoznog poluvodičkog sloja na površini vodljivog stakla te vezanje fotoosjetljivog bojila na porozni nanostrukturirani sloj poluvodiča. Kvalitetu sloja narušava formiranje mikropukotina na površini filma, nastajanje aglomerata poluvodičkog sloja i slaba adhezija čestica na površinu vodljivog stakla. Mikropukotine nastaju uslijed smanjena čvrstoće vezanja, a nastanak istih moguće je minimizirati dodatkom tvari koje imaju sposobnost povezivanja nanočestica. Do aglomeracije čestica može doći tijekom pripreve paste poluvodiča, a sprječava se dodavanjem neionskih disperganata. Neki znanstvenici su potvrdili da i dodatak otapala, poput acetil acetona ili etilen-glikola, utječe na učinkovitost ovih ćelija te smanjuje stvaranje aglomerata.<sup>37</sup>

Glavna razlika između ovog tipa ćelija u odnosu na druge je u mehanizmu apsorpcije energije fotona. Kod DSSC-a, 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 klasičnog tipa, nužno je postojanje električnog polja za razdvajanje naboja, dok se kod DSSC-a razdvajanje naboja odvija mehanizmom difuzije kroz porozni sloj. Tipična konfiguracija DSSC-a prikazana je na slici 22.<sup>35</sup>



Slika 22. Tipična konfiguracija solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilom<sup>38</sup>

#### 1.3.3.4.1. TiO<sub>2</sub> i ZnO nanočestice

Poluvodiči u DSSC-u skupljaju elektrone izbačene iz fotoosjetljivog bojila te ih prenose na površinu vodljivog stakla. Koriste se poluvodiči nano dimenzija s velikom specifičnom površinom, bitnom za ravnomjernu apsorpciju bojila i veliku brzinu prijenosa naboja. Također, poluvodiči moraju imati široki energijski procijep između valentne i vodljive vrpce, kako ne bi došlo do apsorpcije energije fotona u poluvodiču i nastanka para elektron-praznina. Najčešće se koriste titanov(IV) oksid i cinkov(II) oksid. Učinkovitost DSSC-a ovisi o svojstvima TiO<sub>2</sub>, odnosno ZnO. Najviše utjecaja ima njihova morfologija, veličina čestica i pora te sastav faza.

Prednosti TiO<sub>2</sub> su visoka osjetljivost, stabilnost strukture prilikom izlaganja sunčevom zračenju, sposobnost apsorpcije velike količine bojila, inertnost i bezopasnost, kao i relativno niska cijena. Uobičajena veličina čestica korištenih pri izradi solarnih ćelija kreće se u rasponu 8 - 10 nm, dok je debljina filma 2 - 20 μm. Istraživanja su pokazala da

se maksimalna učinkovitost pretvorbe dobije uz debljinu sloja 12 - 24  $\mu\text{m}$ , no učinkovitost također ovisi i o upotrijebljenom fotoosjetljivom bojilu, kao i vrsti elektrolita.

Nanokristalični ZnO predstavlja dobru alternativu  $\text{TiO}_2$  zbog dobrih električnih, optičkih i drugih svojstva, ali i niže cijene. Pasta od nanokristalnog praha i bojila većinom se pripravlja uz dodatak kiseline koja otapa ZnO. Oba poluvodiča imaju sličnu vrijednost energijskog procijepa, no učinkovitost sloja nanočestica ZnO nešto je manja u odnosu na sloj  $\text{TiO}_2$ , čiji je stupanj pretvorbe oko 12 %. Uzrok tome je otapanje ZnO sloja prilikom nanošenja bojila, pri čemu nastaje  $\text{Zn}^{2+}$  ion koji lako tvori komplekse s korištenim organskim bojilima. Kako bi se spriječilo otapanje ZnO, a ujedno i smanjena učinkovitost, bojilo je potrebno ekstrahirati, a nanošenje bojila bi trebalo provesti u što kraćem vremenu. Prednost ZnO nad  $\text{TiO}_2$  je svojstvo jačeg privlačenja elektrona i njihova veća pokretljivost, što pogoduje bržem prijenosu naboja, a čime je smanjena vjerojatnost rekombinacije elektrona. Nedostatak je manja kemijska stabilnost u odnosu na  $\text{TiO}_2$ .

Novija istraživanja bave se korištenjem  $\text{TiO}_2$  i ZnO nanočestica različitih nano struktura. Primjer su nanocjevčice, nanožice ili nanoštapići s velikim omjerom površine i volumena u strukturi sloja, a na taj se način povećava i sama učinkovitost pretvorbe solarne u električnu energiju.<sup>39-41</sup>

#### **1.4. Fotoosjetljiva bojila**

Kao što se može zaključiti iz samog naziva DSSC-a, fotoosjetljiva bojila su ključna komponenta u ovim ćelijama, kako za apsorpciju, tako i za pretvorbu te iste sunčeve energije u električnu energiju. Kako bi se bojila mogla koristiti u pripravi solarnih ćelija, 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. Također, moraju imati visoki afinitet prema poluvodiču kako bi se osigurala dobra pokrivenost površine, što dovodi do apsorpcije veće količine svjetlosti. Najučinkovitija bojila koja se trenutno koriste za izradu DSSC-a su na bazi rutenija (Ru). Karakteriziraju ih visoka stabilnost i dobar prijenos naboja u vidljivom dijelu spektra, ali i visoka cijena, rijetkost i toksičnost Ru te poteškoće u pročišćavanju. Alternativa rutenijevim bojilima su organska bojila, koja mogu biti prirodna (npr. antocijanin, klorofil) i sintetska (npr. metil plavo, rhodamin B). Za sada su organska bojila (slike 23-25) najbolja održiva alternativa, unatoč manjoj učinkovitosti od solarnih ćelija

s Ru bojilima, jer su lako dostupna, jednostavna za izradu, niske cijene i nisu štetna za okoliš.<sup>42,43</sup>



Slika 23. Rhodamin B<sup>44</sup>



Slika 24. Metil plavo<sup>45</sup>



Slika 25. Klorofil<sup>46</sup>

#### 1.4.1. Antocijanin

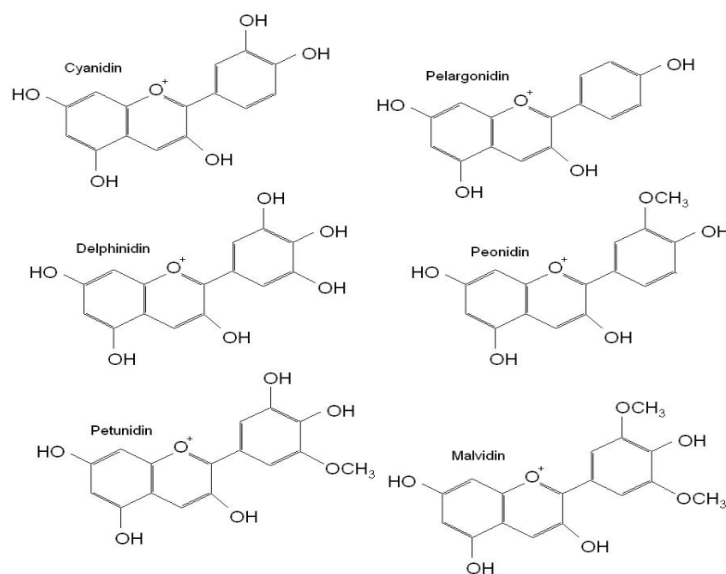
Hibiscus sabdariffa (slika 26), poznat kao Roselle, uzgaja se u zemljama srednje i zapadne Afrike te jugoistočne Azije. Bogat je bioaktivnim spojevima kao što su antocijanini i drugi flavonoidi, organske kiseline i polisaharidi koji su odgovorni za njegovo antioksidativno, antibakterijsko, protuupalno, hepatoprotektivno i antikolesterolsko djelovanje. Antocijanini su pigmenti koji su odgovorni za mnoge atraktivne boje biljaka, kao što su hibiskus, ljubičica, grožđe, maline, kupine, borovnice. Budući da imaju visok sadržaj antocijanina, latice hibiskusa su dobro bojilo, a do sada je identificirano više od 300 vrsta antocijanina te su druga najvažnija skupina pigmenata vidljivih ljudskom okom nakon klorofila. Bezopasni su i topljivi u vodi pa su primjenjivi u farmaceutskoj, kozmetičkoj, tekstilnoj i prehrambenoj industriji.<sup>47,48</sup>



Slika 26. Cvijet hibiskusa<sup>49</sup>

Istraživanja su pokazala da čašica cvijeta hibiskusa sadrži četiri glavna antocijanina (slika 27): delfinidin - 3 - sambubiocid, cianidin - 3 - sambubiocid, delfinidin - 3 - glukozid i cianidin - 3 - glukozid. Navedene molekule su visokoreaktivne, a na njihovu stabilnost i boju utječu temperatura, pH vrijednost te količina svjetlosti, kisika i enzima. Analizom UV-Vis spektra antocijanina izoliranog iz cvijeta hibiskusa utvrđeno je da postiže maksimalnu apsorpciju sunčeve svjetlosti pri vrijednosti valne duljine koja iznosi oko 544 nm.

U prirodi antocijanini postoje kao glikozidi, a od strukturnih varijacija -H, -OH i -OCH<sub>3</sub> grupa na B - prstenu proizilazi 6 različitih aglikona antocijanina (slika 27) : pelargonidin, cianidin, delfinidin, peonidin, petunidin i malvidin. Aglikoni nastaju kiselinском ili enzimskom hidrolizom i izuzetno su nestabilni, dok glikozidna supstitucija povećava stabilnost i topljivost u vodi. Na stabilnost antocijanina također utječu i koncentracija i molekularni pigmentacijski efekti.<sup>50,51</sup>



Slika 27. Strukture aglikona antocijanina<sup>51</sup>

### 1.5. Učinkovitost pretvorbe solarne ćelije

Učinkovitost pretvorbe osnovni je parametar za usporedbu solarnih ćelija, a ovisi o uvjetima kojima je solarna ćelija izložena prilikom određivanja. Ti uvjeti su intenzitet i spektar sunčeva zračenja te temperatura koji moraju biti strogo kontrolirani kako bi bilo moguće usporediti performanse različitih ćelija. Učinkovitost predstavlja omjer maksimalne snage koju ćelija može dati,  $P_{max}$  i snage upadnog sunčeva zračenja,  $P_{in}$ .

Drugi važan parametar je faktor punjenja (eng. *fill factor*, FF) koji pokazuje koliko se stvarna ćelija približava idealnoj, odnosno koliki je utjecaj otpora same ćelije. Njegova se vrijednost kreće 0-1, a obično iznosi oko 0,7-0,9.

Učinkovitost solarne ćelije bit će veća što je vrijednost faktora punjenja bliža jedinici i što je iznos struje kratkog spoja veći.<sup>34,39</sup>

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

$$P_{max} = V_{OC} I_{SC} FF \quad (3)$$

$$\eta = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_{in}} \quad (4)$$

gdje je:

- $\eta$  – učinkovitost
- $P_{max}$  – maksimalna snaga koju ćelija može dati, W
- $P_{in}$  – upadna snaga sunčeva zračenja, W
- $V_{OC}$  – napon otvorenog strujnog kruga, V
- $I_{SC}$  – struja kratkog spoja, A
- FF – faktor punjenja, %

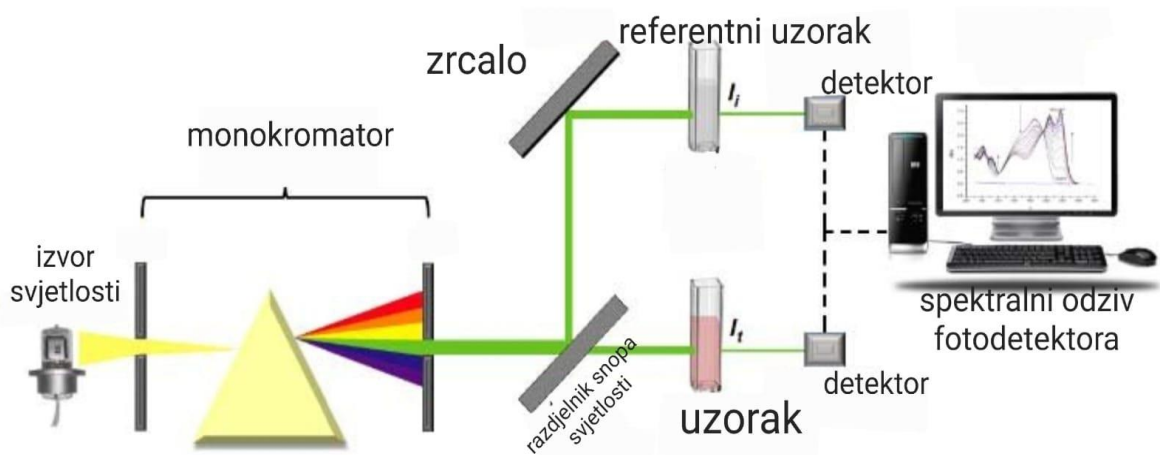
### 1.6. UV – Vis spektroskopija

Spektroskopija je znanost koja proučava inetrakciju tvari i elektromagnetskog zračenja, dok se spektroskopske metode temelje se na apsorpciji i emisiji zračenja, koje je proporcionalno količini, odnosno koncentraciji analita u uzorku. Pri osvjetljenju uzorka, dolazi do energetske promjene u molekuli, odnosno molekula prelazi iz osnovnog u pobuđeno stanje, što znači da elektroni prelaze iz nižeg u više energetske stanje. Mjerenje

se temelji na bilježenju inteziteta zračenja koje je uzorak apsorbirao, propustio ili reflektirao, što ovisi o valnoj duljini upadnog zračenja. Na taj način se dobije spektar elektromagnetskog zračenja uzorka koji se analizira.

Instrument koji se koristi za analizu spektra elektromagnetskog zračenja naziva se spektrofotometar. Sastoji se od izvora zračenja, monokromatora i fotodetektora s elektroničkim očitanjem koji pokazuje broj proporcionalan intenzitetu zračenja ili valnoj duljini. Spektrofotometri se dijele na jednozračne i dvozračne, a razlika je u količini puteva svjetlosti i broju uzoraka koje uređaj može obraditi istovremeno. Kod jednozračnog spektrofotometra postoji samo jedan put svjetlosti uz istovremenu obradu jednog uzorka, a referentni uzorak se mora snimiti zasebno te naknadno obraditi. Dvozračni spektrofotometri (slika 28) imaju dva puta svjetlosti i tako mogu istovremeno obrađivati i mjereni i referentni uzorak, a naknadna obrada spektra nije potrebna.

UV-Vis spektroskopija vezana je za efekte apsorpcije i emisije u ultraljubičastom (200-400 nm) i vidljivom (400-700 nm) dijelu spektra elektromagnetskog zračenja. Koristi se za kvantitativno određivanje analita poput iona prijelaznih metala i visoko konjugiranih organskih spojeva te je kao takva pogodna za određivanje apsorpcije fotoosjetljivih bojila korištenih u solarnim ćelijama s tim istim bojilima.<sup>52</sup>



Slika 28. Shematski prikaz principa rada dvozračnog spektrofotometra<sup>53</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Kemikalije, uređaji i pribor za provedbu eksperimenta

Kemikalije:

- suhi cvijet hibiskusa, proizvođač Suban d.o.o., Hrvatska
- etanol 96%-tni, proizvođač GRAM-MOL d.o.o., Hrvatska
- deionizirana voda specifične električne provodnosti od 1 mS/cm
- nanokristalični ZnO, promjer čestica < 50 nm, proizvođač Sigma-Aldrich, Njemačka
- neionski dispergant, Triton 100-X, proizvođač Sigma-Aldrich, Njemačka
- tetraetilen-glikol, TEG, proizvođač Sigma.Aldrich, Njemačka
- etilen-glikol EMPLURA® , EG, proizvođač Merck KGaA, Njemačka
- kalijev jodid, proizvođač GRAM-MOL d.o.o., Hrvatska
- jod, proizvođač VWR Chemicals, Belgija
- grafit u spreju, Graphit 33, proizvođač Kontakt Chemie, Njemačka

Uređaji i pribor:

- ultrazvučna kupelj, Digital Ultrasonic Cleaner, proizvođač Venneman.eu, Nizozemska
- UV – Vis – NIR spektrofotometar, proizvođač Agilent, SAD
- uređaj za mikro filtraciju, Rocker 300, proizvođač Rocker Scientific Co., Taiwan
- mikroskop Biolux AL 20x-1280x, proizvođač Bresser, Njemačka
- laboratorijska peć za žarenje Demiterm Easy 9, proizvođač Elektrosanitarij.hr, Hrvatska
- laboratorijski sušionik FN 400, proizvođač Nüve, Turska
- analitička vaga
- vodljiva stakalca (25 x 25 mm)
- stezaljke za spajanje stakalaca
- ljepljiva traka
- multimetar
- ahatni tarionik
- izvor svjetlosti (električna žarulja i sunčeva svjetlost)



## 2.2. Priprava otopine antocijanina ekstrakcijom iz suhog cvijeta hibiskusa

Količina od 5 grama suhog cvijeta hibiskusa usitnjena je u tarioniku (slika 29) i prenesena u laboratorijsku čašu. Pripremljenom uzorku dodano je 50 mL 96 %-tnog etanola. Dobivena otopina pohranjena je na mračnom i hladnom mjestu 24 sata.



Slika 29. Suhi cvijet hibiskusa izmrvljen u tarioniku

Nakon isteka zadanog vremena, provedena je potpomognuta ekstrakcija u ultrazvučnoj kupelji (slika 30) u tri navrata po 180 sekundi pri temperaturi 60 °C. Dobivena je otopina tamno crvene boje koja je prvo filtrirana (slika 31), a zatim pohranjena u odgovarajućoj ambalaži na mjesto koje nije izloženo sunčevoj svjetlosti. Tako pripravljena otopina se koristila kasnije kao fotoosjetljivo bojilo u solarnim ćelijama.



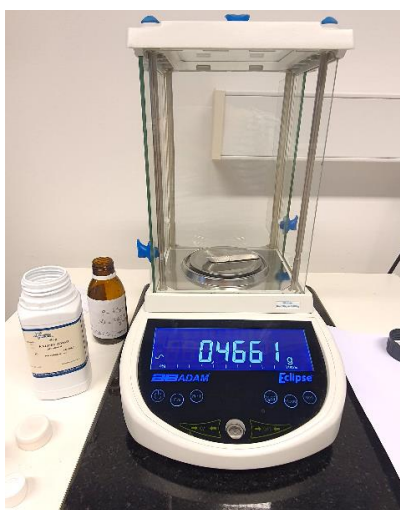
Slika 30. Potpomognuta ekstrakcija antocijanina u ultrazvučnoj kupelji



Slika 31. Uređaj za provedbu mikrofiltracije

### 2.3. Priprava elektrolita

Za pripravu elektrolita na bazi  $I_2$  i KI otopljenih u etilen-glikolu i tetraetilen-glikolu bilo je prvo potrebno odvagati određenu količinu  $I_2$  i KI na analitičkoj vagi (slika 32). Potrebna količina određena je pomoću grafova koji prikazuju ovisnost jakosti struje i napona o koncentraciji  $I_2$ , odnosno KI. S grafa je očitano da najbolji odziv za  $I_2$  daje koncentracija od 0,075 mol/L, dok za KI ta vrijednost iznosi 0,6 mol/L.<sup>54</sup> Mase  $I_2$  i KI izračunate su iz umnoška njihovih molarnih masa i očitanih koncentracija. Izvagano je dva puta po 0,1904 g  $I_2$  i dva puta po 0,9966 g KI te je sadržaj prebačen u staklene zatamnjene bočice od po 10 mL i nadopunjen etilen-glikolom, odnosno tetraetilen-glikolom. Bočice s pripremljenim elektrolitima kratko su stavljene u ultrazvučnu kupelj (slika 33), a zatim ostavljene na hladnom i mračnom mjestu do korištenja.



Slika 32. Analitička vaga na kojoj su izvagani uzorci KI i  $I_2$



Slika 33. Ultrazvučna kupelj s uzorcima elektrolita

#### 2.4. Priprava ZnO paste

Za pripravu paste prvo je potrebno pripremiti 10 mL 70%-tnog etanola iz 96%-tnog etanola. Proveden je izračun te je 7,89 mL 96 %-tnog etanola otopljeno u deioniziranoj vodi do točnog volumena (10 mL). Izvagano je 2 g nanokristaličnog ZnO i preneseno u ahatni tarionik. U početku je, uz intenzivno miješanje, dodano 1 mL etanola i nekoliko kapi neionskog disperganta, Tritona 100-X, koji služi kao sredstvo za kvašenje. Navedeni pribor i kemikalije su prikazani na slici 34. Ukupna količina dodanog etanola tijekom miješanja iznosi 7,2 mL, a Tritona 100-X 1,35 mL. Dobivena smjesa intezivno je miješana 2 h, sve dok se nije dobila jednolična koloidna suspenzija, konzistencije slične pasti za zube (slika 35).



Slika 34. Korišteni pribor i kemikalije pri izradi ZnO paste



Slika 35. Različite konzistencije ZnO paste na početku i na kraju miješanja

## 2.5. Postupak izrade fotonaponskih ćelija

Izrađena je serija od osam fotonaponskih ćelija s poroznim slojem ZnO. U svim ćelijama je korišten antocijanin kao fotoosjetljivo bojilo. Četiri ćelije su obrađene pri 400 °C, a četiri pri 450 °C te su im dodani komercijalni elektrolit, etilen-glikol i tetraetilen-glikol prema redoslijedu prikazanom u tablici 1.

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

|        | Oznaka ćelije | Oksidni sloj | Fotoosjetljivo bojilo | Elektrolit         |
|--------|---------------|--------------|-----------------------|--------------------|
| 400 °C | 1             | ZnO          | antocijanin           | komercijalni       |
|        | 2             |              |                       | etilen-glikol      |
|        | 3             |              |                       | etilen-glikol      |
|        | 4             |              |                       | tetraetilen-glikol |
| 450 °C | 5             | ZnO          | antocijanin           | komercijalni       |
|        | 6             |              |                       | etilen-glikol      |
|        | 7             |              |                       | tetraetilen-glikol |
|        | 8             |              |                       | tetraetilen-glikol |

Osnovni koraci pri izradi solarnih ćelija su:

- izrada stakalaca s poroznim slojem ZnO,
- izrada stakalaca s vodljivim grafitnim slojem,
- spajanje stakalaca uz dodatak različitih elektrolita i
- provjera funkcionalnosti pripravljenih ćelija.

a) Izrada stakalaca s poroznim slojem ZnO

Šesnaest stakalaca prvo je isprano etanolom i destiliranom vodom te osušeno. Zatim je određena vodljiva strana stakalaca pomoću multimetra (slika 36). Mjereni su i napon i struja, pomoću uređaja prikazanih na slici 37, kako bi se mogla odrediti površinska otpornost u svrhu selekcije stakalaca. Stakalca s manjim vrijednostima specifičnog otpora koriste se kao anode, odnosno na njih se nanosi pasta ZnO, dok su ona s većim vrijednostima korištena kao katode, s nanesenim slojem grafita. Površinska otpornost predstavlja otpor između dva suprotna kraja površine koja se mjeri, a računa se prema jednadžbi:

$$\rho_s = \frac{V}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \quad (5)$$

gdje je:

$\rho_s$  – površinska otpornost,  $\Omega/\text{sq}$

$V$  – istosmjerni napon, V

$I$  – istosmjerna struja, A



Slika 36. Određivanje vodljive strane stakalca pomoću multimetra

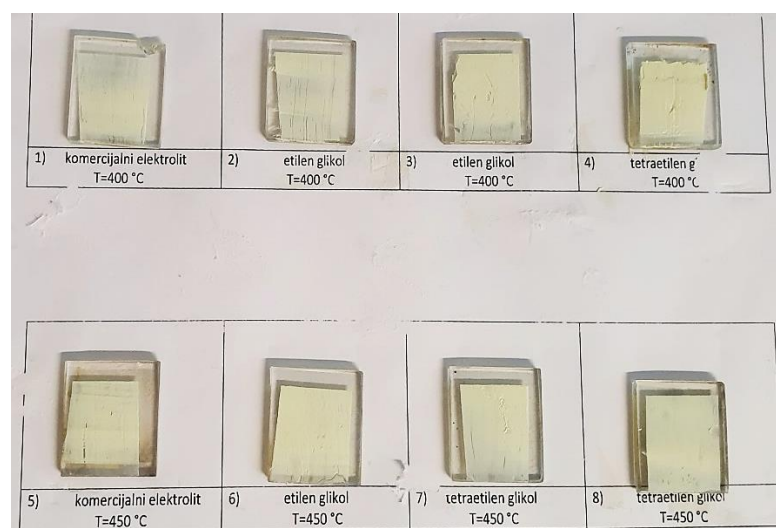


Slika 37. Mjerenje napona i struje u svrhu određivanja površinske otpornosti

Nakon selekcije stakalaca, pripravljena je pasta ZnO prema prethodno opisanom postupku (2.4.). Prije nanošenja paste, vodljiva strana stakalaca zalijepi se ljepljivom trakom s tri strane (2-3 mm od ruba), a strana koja nije zalijepljena trakom služi kao spojno mjesto (slika 38). Također prije nanošenja paste, stakalaca su lagano obrisana vatom namočenom u 96 %-tnoj otopini etanola kako bi se uklonile eventualne nečistoće. Nakon što su se stakalaca osušila, na njihovu slobodnu površinu je pomoću plastične lopatice ravnomjerno nanescna pripremljena pasta (slika 39). Postupak je bilo potrebno izvesti brzo kako se pasta ne bi osušila u procesu nanošenja.



Slika 38. Stakalca zalijepljena ljepljivom trakom



Slika 39. Stakalaca s nanesenim slojem ZnO

Tako pripravljena stakalca su termički obrađena, prvo sušenjem na zraku 24 sata, a zatim u laboratorijskom sušioniku (slika 40) 20 minuta pri temperaturi od 60 °C, a potom 20 minuta pri temperaturi od 130 °C. Prije sušenja bilo je potrebno ukloniti ljepljivu traku s rubova. Kada su se stakalca dovoljno ohladila, prenesna su u laboratorijsku peć (slika 41) gdje su se prvo žarila četiri stakalca pri 400 °C, a zatim ostala četiri pri 450 °C. Nakon žarenja stakalca su ostavljena na zraku kako bi se ohladila.

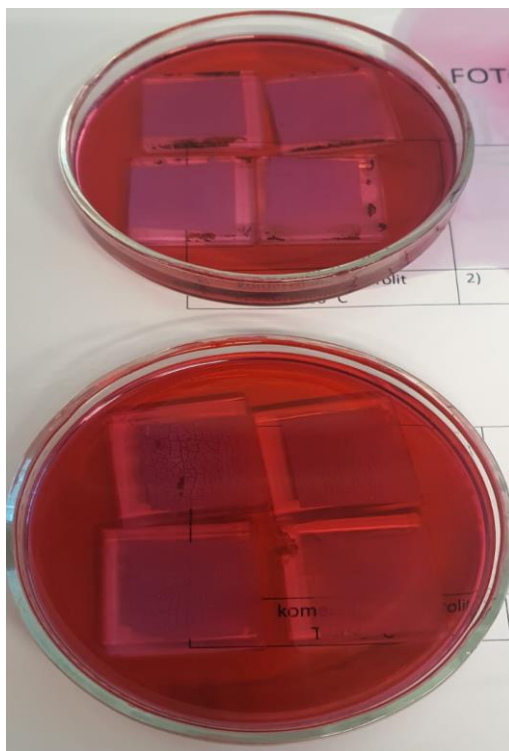


Slika 40. Laboratorijski sušionik



Slika 41. Laboratorijska peć

Ohlađena stakalca s obrađenim poroznim slojem ZnO uronjena su u pripravljenu otopinu fotoosjetljivog bojila, antocijanina ekstrahiranog iz cvijeta hibiskusa, i ostavljena tako 24 sata (slika 42).



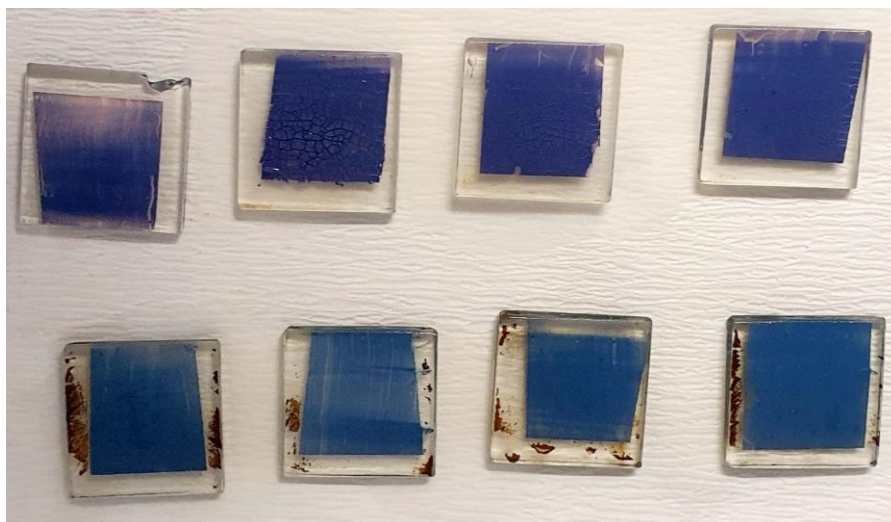
Slika 42. Stakalca sa slojem ZnO uronjena u otopinu antocijanina

Nakon 24 sata, stakalca su lagano isprana destiliranom vodom kako bi se uklonili ostaci bojila, a potom su kratko sušena u sušioniku pri temperaturi 105 °C (slika 43) kako bi se uklonili eventualni ostaci vode. Stakalca s nanesenim oksidnim slojem i slojem bojila ostavljena su na zraku do uporabe (slika 44.)



Slika 43. Sušionik za provedbu sušenja stakalaca pri temperaturi 105 °C





Slika 44. Stakalaca s nanesenim oksidnim slojem ZnO s apsorbiranim bojilom

b) Izrada stakalaca s vodljivim grafitnim slojem

Na vodljivu stranu preostalih osam stakalaca, koje služe kao katode solarnih ćelija, nanesen je tanki sloj grafita tehnikom naprskavanja (slika 45). Kako bi se uklonio ostatak organskog otapala, stakalca s nanesenim slojem grafita sušena su u sušioniku sat vremena pri temperaturi 60 °C (slika 46), a potom 30 minuta pri temperaturi 260 °C.



Slika 45. Nanošenje sloja grafita tehnikom naprskavanja



Slika 46. Sušenje sloja grafita u sušioniku pri temperaturi 60 °C

Na sljedećoj slici 47. prikazane su ćelije s osušenim slojem grafita.



Slika 47. Ćelije s osušenim slojem grafita

c) Spajanje stakalaca uz dodatak različitih elektrolita

Stakalca s poroznim slojem ZnO uz apsorbirano bojilo i stakalca s vodljivim grafitnim slojem, pažljivo su spojena sa slojevima prema unutra, ali djelomično smaknuta (oko 0,5 cm) te su pričvršćena stezaljkama. Postupak je nužno provoditi s velikim oprezom kako ne bi došlo do oštećenja slojeva. Na suprotnim stranama spojenih stakalaca dodana je se mala količina otopine elektrolita (slika 48), redom kako je navedno u tablici 1. Elektrolit se kapilarnim silama jednoliko rasporedi kroz porozni sloj unutar ćelije. Višak elektrolita s rubova ćelija koji nisu u međusobnom kontaktu se obriše papirantim ubrusom ili vatenim štapićem. Pripremljene solarne ćelije prikazane su na slici 49.



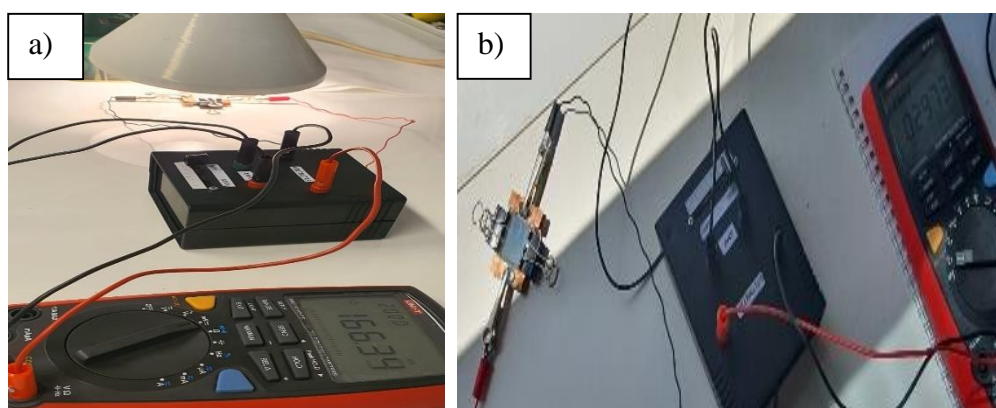
Slika 48. Dodavanje elektrolita u sloj ZnO između spojenih stakalaca



Slika 49. Izrađene solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilom

d) Provjera funkcionalnosti pripravljenih ćelija

Provjera efikasnosti izrađenih solarnih ćelija provodi se mjerenjem fotoinduciranog napona multimetrom. Mjerenje se provodi pri umjetnom osvjetljenju (slika 50 a)) i pri sunčevoj svjetlosti (slika 50 b)) u trajanju od 10 dana. Za umjetno osvjetljenje koristi se izvor svjetla snage 40 W koji je udaljen 5 cm od površine solarne ćelije. Anoda, koju predstavlja sloj ZnO s bojilom, prilikom mjerenja mora biti okrenuta prema izvoru svjetla, dok je katoda, odnosno sloj grafita okrenut prema dolje. S obzirom na zadovoljavajuće rezultate koje su davale izrađene ćelije, nova količina elektrolita dodana je tek prije desetog, odnosno zadnjeg dana mjerenja radi usporedbe.



Slika 50. Mjerenje fotoinduciranog napona pomoću multimetra a) pri umjetnom osvjetljenju b) pri sunčevoj svjetlosti

## 2.6. Određivanje kvalitete poroznog sloja ZnO i vodljivog sloja grafita

Površine stakalaca s oksidnim slojem prije nanošenja bojila i stakalaca s grafitnim slojem, analizirane su digitalnim mikroskopom Biolux AL 20x-1280x (slika 51). Oba sloja snimana su prije i poslije sušenja, odnosno žarenja pod uvećanjima 4x i 10x. Na osnovu dobivenih slika moguće je odrediti kompaktnost slojeva, odnosno utvrditi je li došlo do stvaranja mikropukotina ili aglomerata.



Slika 51. Digitalni mikroskop korišten za snimanje površine slojeva solarne ćelije

## 2.7. Mjerenje apsorpcije fotoosjetljivih bojila UV - Vis spektroskopijom

Pomoću UV – Vis - NIR spektrofotometra (slika 52) provedeno je mjerenje apsorpcije pripremljene otopine antocijanina unutar područja ultraljubičastog i vidljivog zračenja, u svrhu određivanja valnog područja antocijanina. Mjerenje je provedeno u području valnih duljina 250-750 nm.

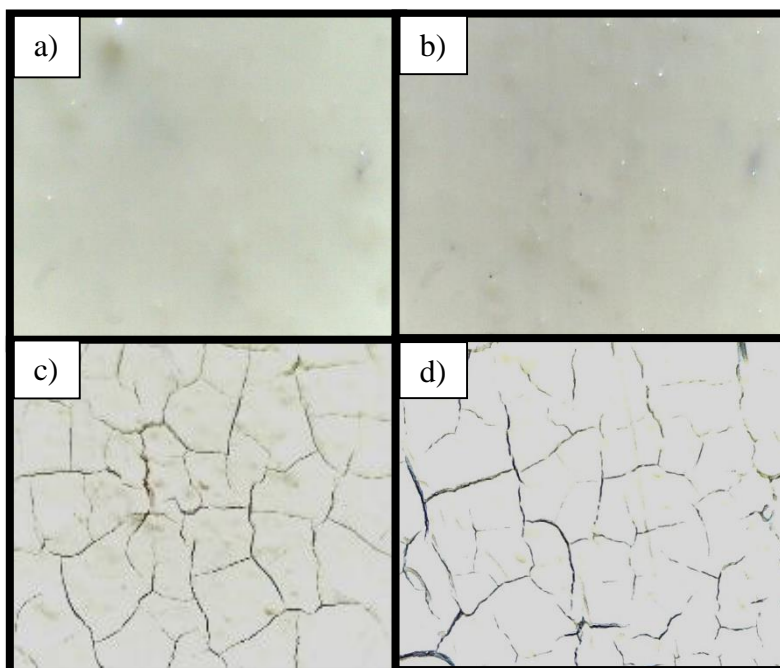


Slika 52. UV – Vis – NIR spektrofotometar korišten za određivanje valnog područja antocijanina

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

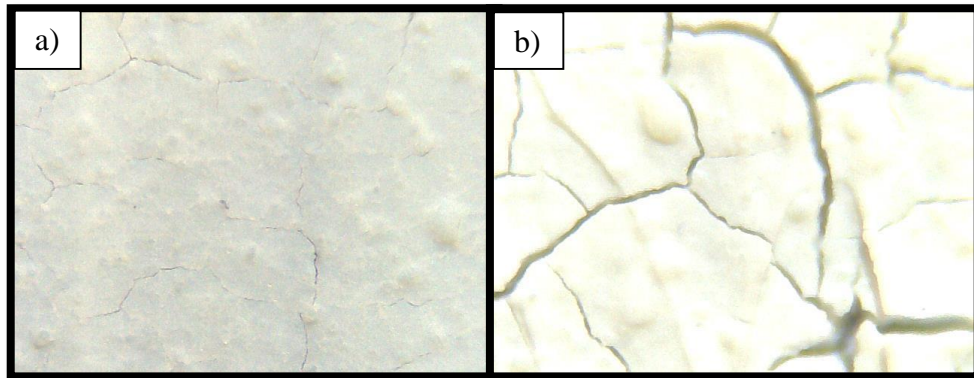
#### 3.1. Analiza mikroskopskih snimki poroznog sloja ZnO i vodljivog sloja grafita

Digitalnim mikroskopom (slika 51) snimljena su dva stakalca sa slojem ZnO prije termičke obrade (slika 53, a) i b)) pod uvećanjem 4x. Analizom snimki može se zaključiti kako su slojevi kompaktni i ravnomjerno nanoseni. Pod jednakim uvećanjem, ta ista stakalca snimljena su i nakon žarenja. Slika 53 c) prikazuje sloj žaren pri 400 °C, dok je sloj na slici 53 d) žaren pri 450 °C. Sa snimaka je vidljivo da slojevi nakon termičke obrade više nisu kompaktni već da je došlo do pucanja površine. Nastale mikropukotine posljedica su skupljanja sloja nanokristaličnog ZnO prilikom sušenja i žarenja pri povišenim temperaturama. Postojeće pukotine nisu jako velike, što upućuje na to da nije došlo do otapanja cinka, što bi bio slučaj da je umjesto etanola korištena kiselina kao disperzno sredstvo. Na svim slikama, osim pod d), uočljivi su aglomerati što upućuje na nedovoljno vrijeme ili jačinu mehaničke obrade paste. Na slici pod d) aglomerati nisu vidljivi, čemu bi uzrok moglo biti jednoličnije nanošenje paste, no sa slika a) i b) je vidljivo da je pasta podjednako nanosena na oba stakalca te da aglomerati postoje i prije žarenja, stoga izostanak aglomerata može se pripisati višoj temperaturi žarenja.



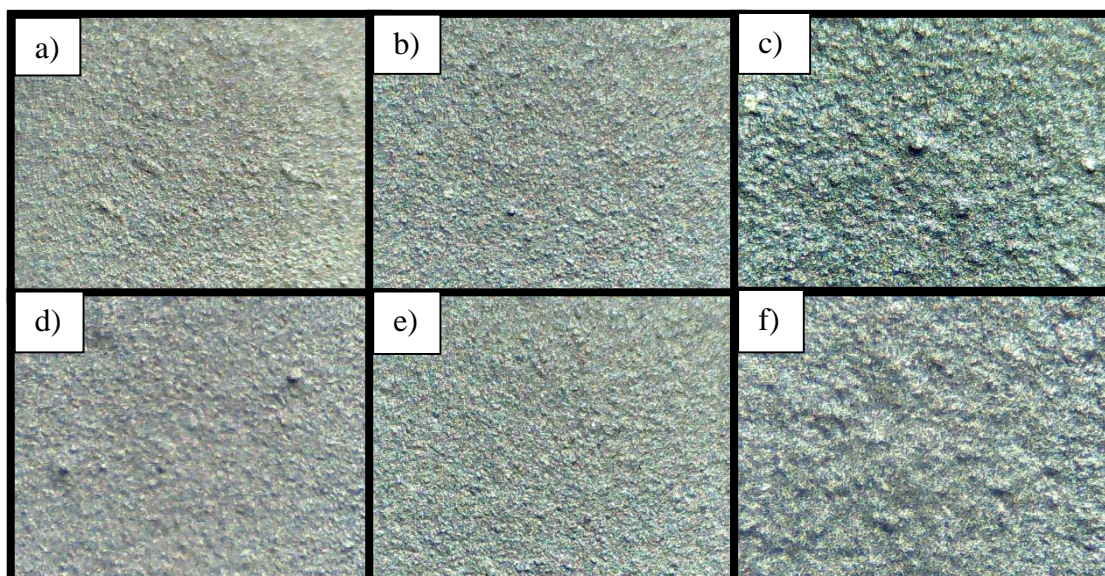
Slika 53. Mikroskopke snimke sloja ZnO pri uvećanju 4x: a) i b) prije termičke obrade, c) i d) nakon žarenja

Na slici 54 prikazane su mikroskopske snimke sloja ZnO nakon žarenja pri 450 °C pod uvećanjem 10x. Razlika u strukturi sloja je vidljiva; na slici 54 a) sloj je kompaktan uz neznatne mikropukotine, a na slici 54 b) mikropukotine su dosta velike. Razlog tome je razlika u debljini nanosene paste nanokristaličnog ZnO, koja je na slici a) nanosena u tankom sloju, dok je na slici b) sloj ZnO nešto deblji, što je uzrokovalo veće pucanje prilikom obrade pri visokim temperaturama.



Slika 54. Mikroskopska snimka sloja ZnO žarenog na 450 °C; uvećanje 10x; a) tanji sloj, b) deblji sloj

Slika 55 prikazuje mikroskopske snimke vodljivih slojeva grafita nanosenih na dva različita stakalca. Pod a) i b) prikazane su snimke prije sušenja pri uvećanju 4x, b) i e) prikazuju sloj grafita nakon sušenja pri uvećanju 4x, a c) i f) također nakon sušenja, ali pri uvećanju 10x. Sa snimaka je vidljivo kako su slojevi kompakti te da povišena temperatura ne utječe na razaranje strukture, odnosno ne nastaju mikropukotine. To proizlazi iz činjenice da je grafit kristalna modifikacija ugljika te je zbog svoje strukture toplinski postojan pri visokim temperaturama. Na određenim dijelovima slojeva uočljivi su aglomerati, no u puno manjoj količini nego što je slučaj sa slojem ZnO, što znači da je sloj grafita tehnikom prskanja nanosen puno ravnomjernije. Također, proizvodnja grafita u spreju je tvornička u odnosu na laboratorijsku pripravu ZnO paste pa i odatle proizlazi veća jednolikost površine slojeva grafita.



Slika 55. Mikroskopske snimke vodljivog grafitnog sloja pri uvećanju 4x: a) i d) prije sušenja, b) i e) nakon sušenja; c) i f) nakon sušenja pri uvećanju 10x

### 3.2. Rezultati određivanja površinske otpornosti

Postupak određivanja površinske otpornosti opisan je u poglavlju 2.5., a u tablici 2 prikazane su izmjerene vrijednosti napona i struje te izračunate vrijednosti površinske otpornosti prema formuli (5).

Tablica 2. Rezultati određivanja napona, struje i površinske otpornosti vodljivih stakalaca

| Vodljivo staklo                     |   | Napon (mV) | Struja (mA) | Površinska otpornost, ( $\Omega/\text{sq}$ ) |
|-------------------------------------|---|------------|-------------|--|
| Stakalca korištena za grafitni sloj | 1 | 430        | 19,35       | 100,72                                       |
|                                     | 2 | 680        | 23,60       | 130,59                                       |
|                                     | 3 | 990        | 25,68       | 174,73                                       |
|                                     | 4 | 320        | 25,78       | 56,26  |
|                                     | 5 | 540        | 27,87       | 87,82  |
|                                     | 6 | 370        | 24,70       | 67,89  |
|                                     | 7 | 450        | 24,18       | 84,35  |
|                                     | 8 | 390        | 29,13       | 60,68  |
| Stakalca korištena za sloj ZnO      | 1 | 360        | 35,55       | 45,90  |
|                                     | 2 | 240        | 40,21       | 27,05  |
|                                     | 3 | 310        | 46,42       | 30,27  |
|                                     | 4 | 170        | 42,73       | 18,03  |
|                                     | 5 | 380        | 34,57       | 49,82  |
|                                     | 6 | 400        | 32,40       | 55,96  |
|                                     | 7 | 180        | 58,57       | 13,93  |
|                                     | 8 | 270        | 66,15       | 18,50  |

Što je manja površinska otpornost nekog stakalaca, to stakalce ima veću vodljivost, pa su takva stakalca izabrana za nanošenje paste ZnO. Uzrok velikoj površinskoj otpornosti nekih od stakalaca je ishabanost površine stakalaca zbog prethodne nepažljive obrade i rukovanja istima pri izvođenju eksperimenata.

### 3.3. Provjera funkcionalnosti izrađenih solarnih ćelija s fotoosjetljivim bojilom

U tablici 3 prikazani su rezultati mjerenja fotoinduciranog napona, izrađenih solarnih ćelija, mjenenog pri umjetnom osvjetljenju i pri sunčevoj svjetlosti u razdoblju od 10 dana.

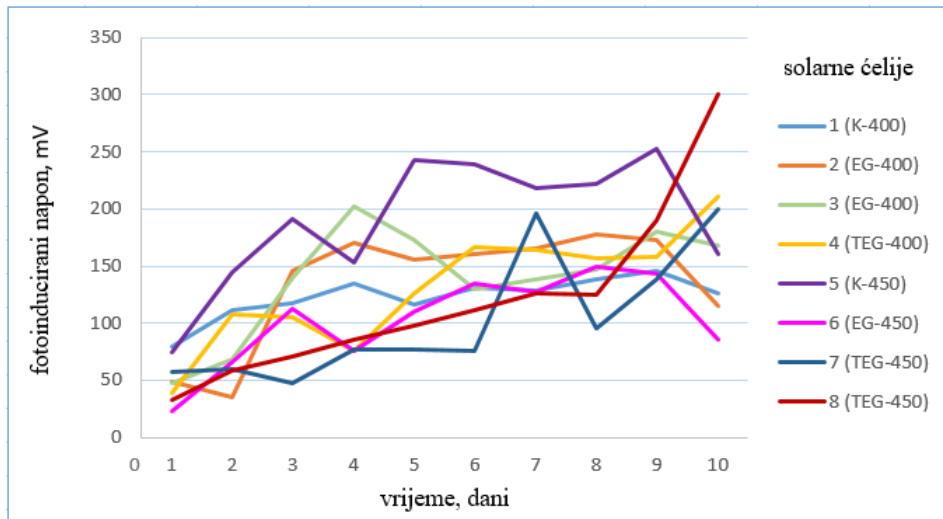
Tablica 3. Rezultati mjerenja fotoinduciranog napona pri umjetnom osvjetljenju i pri sunčevoj svjetlosti u trajanju od 10 dana

| Solarna ćelija: ZnO + grafit + antocijanin + elektrolit (komercijalni (K) / etilen-glikol (EG) / tetraetilen-glikol (TEG)) |                   |        |        |        |        |        |        |        |
|--|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Oznaka ćelije  | 1                 | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      |
| Elektrolit   | K                 | EG     | EG     | TEG    | K      | EG     | TEG    | TEG    |
| Fotoinducirani napon (mV),<br>(umjetno osvjetljenje - zeleni redci, sunčeva svjetlost - bijeli redci)                      |                   |        |        |        |        |        |        |        |
| Temperatura  | 400 °C            |        |        |        | 450 °C |        |        |        |
| 1. dan   | 79,71             | 48,22  | 47,45  | 39,44  | 74,96  | 22,89  | 57,88  | 33,33  |
|  | nije bilo sunčano |        |        |        |        |        |        |        |
| 2. dan   | 111,25            | 35,15  | 68,75  | 108,18 | 144,13 | 65,37  | 59,62  | 58,84  |
|  | 225,60            | 211,7  | 259,30 | 278,20 | 310,70 | 188,00 | 204,20 | 255,60 |
| 3. dan   | 117,74            | 145,35 | 139,54 | 105,16 | 190,79 | 112,77 | 48,08  | 70,40  |
|  | 253,30            | 494,20 | 538,10 | 263,00 | 340,30 | 389,50 | 210,10 | 235,60 |
| 4. dan   | 135,14            | 170,82 | 202,40 | 75,68  | 153,62 | 75,20  | 77,50  | 85,32  |
|  | 254,80            | 470,60 | 476,50 | 278,20 | 311,50 | 345,20 | 215,20 | 248,30 |
| 5. dan   | 116,00            | 156,00 | 173,00 | 126,60 | 243,00 | 110,30 | 76,91  | 97,31  |
|  | 329,00            | 369,50 | 374,90 | 301,40 | 463,00 | 357,50 | 237,50 | 255,20 |
| 6. dan   | 131,43            | 160,02 | 130,03 | 167,07 | 238,90 | 135,03 | 75,80  | 111,20 |
|  | 317,60            | 367,50 | 321,30 | 385,70 | 493,10 | 338,60 | 307,10 | 285,60 |
| 7. dan   | 129,11            | 165,54 | 138,70 | 164,50 | 217,70 | 127,60 | 196,16 | 126,12 |
|  | 307,60            | 399,70 | 331,50 | 373,50 | 297,50 | 313,10 | 278,00 | 306,60 |
| 8. dan   | 138,71            | 178,14 | 146,68 | 156,40 | 221,4  | 149,81 | 95,78  | 125,05 |
|  | 292,10            | 363,10 | 391,80 | 268,90 | 235,50 | 315,00 | 272,20 | 340,50 |
| 9. dan   | 145,83            | 172,53 | 179,65 | 157,87 | 252,70 | 142,87 | 138,42 | 189,67 |
|  | 208,80            | 262,00 | 322,40 | 214,60 | 297,60 | 249,40 | 164,20 | 273,60 |
| * 10. dan  | 126,60            | 115,50 | 167,70 | 210,70 | 160,10 | 85,60  | 199,98 | 300,70 |
|  | 304,60            | 367,80 | 365,50 | 440,30 | 641,30 | 249,70 | 344,60 | 330,40 |

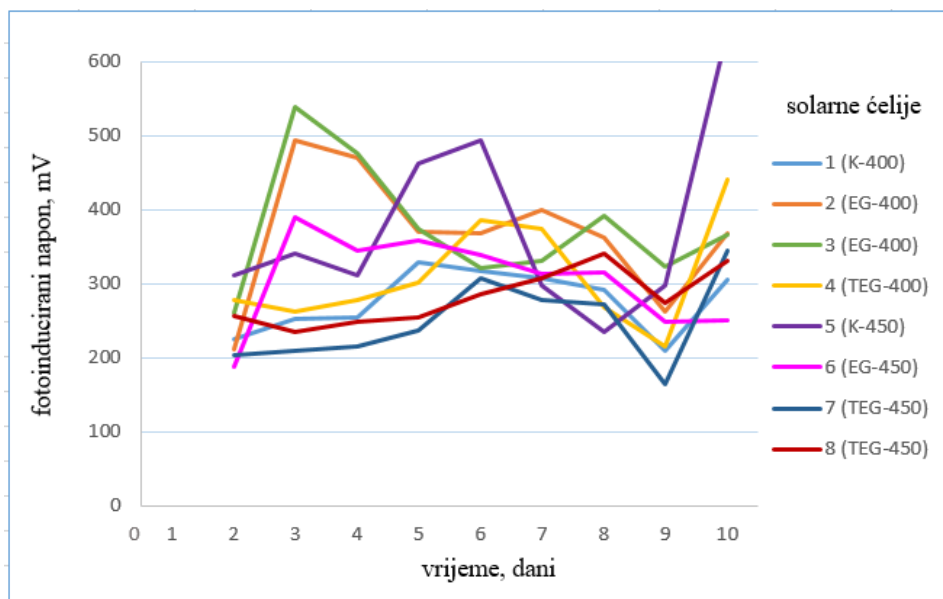
\*crvena linija označava dodatak nove količine elektrolita



Ti isti rezultati prikazani su grafički na slikama 56 i 57, iz kojih je vidljivo kako sve ćelije slijede trend rasta napona za predviđeni period mjerenja.



Slika 56. Grafički prikaz ovisnosti fotoinduciranog napona o vremenu; mjeren pri umjetnom osvjetljenju



Slika 57. Grafički prikaz ovisnosti fotoinduciranog napona o vremenu; mjeren pri sunčevoj svjetlosti

Dobivene vrijednosti fotoinduciranog napona ovise o više čimbenika kao što su vrsta, kvaliteta, debljina i poroznost nanesenog oksidnog sloja, kvaliteta nanesenog grafitnog sloja, karakteristike korištenog fotosjetljivog bojila, osvjetljenje (bilo ono umjetno ili sunčevo) te kontakti na mjernom uređaju koji bi uvijek trebali biti čisti (zna doći do curenja elektrolita iz solarne ćelije).

Prvo mjerenje fotoinduciranog napona odvijalo se nedugo nakon konstruiranja solarnih ćelija te je napon mjeren samo pri umjetnom osvjetljenju jer vani nije bilo sunčano. Vrijednosti fotoinduciranog napona za prvi dan kreću se u rasponu od 22,79 mV do 79,71 mV. Najveće vrijednosti, koje iznose 79,71 mV i 74,96 mV, daju ćelija broj 1 i 5, odnosno ćelije s komercijalnim elektrolitom. Usporedbom ćelija s etilen-glikolom (2, 3 i 6), obje ćelije pečene pri nižoj temperaturi (2 i 3) daju veću vrijednost napona (48,22 mV i 47,45 mV) u odnosu na ćeliju broj 6 (22,79 mV), dok su vrijednosti napona ćelija s tetraetilen-glikolom podjednake neovisno o temperaturi obrade. Slučaj s etilen-glikolom može se objasniti manjim pucanjima poroznog sloja pri nižoj temperaturi pečenja te ujedno i boljim prijenosom naboja kroz kompaktniji sloj. Ćelije su tek bile pripravljene pa nisu bile očekivane velike vrijednosti napona s obzirom da elektrolitu treba neko vrijeme kako bi se apsorbirao u slojevima ćelije, odnosno omogućio prienos naboja u solarnoj ćeliji.

Drugi dan mjerenja dolazi do porasta fotoinduciranog napona u gotovo svim ćelijama, osim u ćeliji broj 2 (35,15 mV), čemu uzrok može biti neravnomjernije ili deblje nanesen oksidni sloj te manja poroznog istog. Najveće vrijednosti napona i dalje daju ćelije s komercijalnim elektrolitom, 1 i 5 (111,24 mV i 144,13 mV). Približno iste vrijednosti imaju ćelije s etilen-glikolom (3 i 6) te ćelije s tetraetilen-glikolom pri višoj temperaturi (7 i 8). Do veće razlike dolazi kada je u pitanju ćelija s tetraetilen glikolom pri nižoj temperaturi (4). Njena vrijednost se približila vrijednosti napona komercijalnog elektrolita u ćeliji broj jedan. Drugi dan je fotoinducirani napon mjeren i na sunčevoj svjetlosti gdje se iz rezultata može vidjeti znatno povećanje vrijednosti napona. Skoro sve ćelije prelaze vrijednost od 200 mV, a ćelija s komercijalnim elektrolitom (5) čak doseže vrijednost od 340,3 mV. Veće vrijednosti fotoinduciranog napona pri sunčevoj svjetlosti u odnosu na umjetno osvjetljenje mogu se pripisati širem području valnih duljina koje obuhvaća spektar sunčeva zračenja u usporedbi s električnom sijalicom od 40 W.

Treći dan dolazi do znatnog povećanja fotoinduciranog napona za ćeliju broj 2 koja je prva dva dana imala najmanje vrijednosti. Vrijednost napona ove ćelije drugi dan mjerenja iznosila je 35,15 mV, a već treći dan iznosi 145,35 mV. Također postiže drugu najveću vrijednost napona na sunčevoj svjetlosti i ona iznosi 494,2 mV, a najveću vrijednost napona postigla je ćelija koja također sadrži etilen-glikol kao elektrolit (3) u iznosu od 538,1 mV. Razlog ovom naglom skoku može biti u nekom od prethodno opisanih čimbenika koji utječu na fotoinducirani napon, a vrlo vjerojatno je da je sloj ZnO na ćeliji broj 2 bio deblji i da je zbog toga bilo potrebno duže vrijeme ostvarivanja

dostatnog prijenosa naboja kako bi, pri izlaganju svjetlosti, ćelija dala značajnije rezultate. Također, znatan porast fotoinduciranog napona pokazuju i druge dvije ćelije s etilen-glikolom te se porast napona ovih ćelija može pripisati karakteristikama ovog viskoznog elektrolita.

Četvrti dan mjerenja karakteriziran je daljnim porastom napona, osim za ćeliju 4 pri umjetnom osvjetljenju i ćeliju broj 6 pri obje vrste osvjetljenja, no vrijednosti njihovih napona i dalje su visoke i slične vrijednostima ostalih ćelija. Ovakva relativno mala odstupanja mogu biti uzrokovana curenjem elektrolita po kontaktima mjerenog uređaja pa je potrebno biti vrlo oprezan i održavati kontakte čistima, jer se u suprotnom mogu dobiti krivi podaci o učinkovitosti pojedinih ćelija.

Fotoinducirani napon petog dana je u porastu za ćelije pečene pri višoj temperaturi (450 °C), dok su vrijednosti za ćelije pečene pri nižoj temperaturi (400 °C) nešto niže u odnosu na prethodni dan. Iznimka je ćelija broj 4, koja je prethodni dan imala niži napon pa je vrijednost njenog napona viša u odnosu na ćelije pečene pri istoj temperaturi. Ova odstupanja i razlike odnose se samo na umjetno osvjetljenje jer su vrijednosti fotoinduciranog napona pri sunčevoj svjetlosti u porastu za većinu ćelija, osim 3 i 4.

Šesti dan mjerenja pri umjetnom osvjetljenju, nastavljen je trend rasta napona, osim za ćeliju 3 i ćeliju 7, koja ima napon manji za samo 1,11 mV u usporedbi s prethodnim danom. Na sunčevoj svjetlosti, vrijednosti fotoinduciranog napona nešto su niže, osim u slučaju ćelija s tetraetilen-glikolom. Razlog tome može biti velika viskoznost tetraetilen glikola.

I pod umjetnim osvjetljenjem i na sunčevoj svjetlosti, sedmi dan mjerenja se uočava porast ili pad napona za svega nekoliko mV. Do velikog odstupanja dolazi kod ćelije broj 7, koja je sve prethodne dana davala dosta niske vrijednosti napona u odnosu na ostale ćelije i to dolazi do porasta u iznosu od 120,36 mV. Niske vrijednosti napona ove ćelije mogu se pripisati prethodno navednim čimbenicama vezanim uz karakteristike nanosenog oksidnog sloja, a ovakav nagli porast vrijednosti moguć je zbog boljeg ostvarenog kontakta spojnog mjesta i kontakata na mjernom uređaju. Drugo odstupanje javlja se kod ćelije s komercijalnim elektrolitom (5) i to je u 7 dana mjerenja najveći zabilježen pad napona u vrijednosti od 195,6 mV.

Sljedeća dva dana (osmi i deveti dan mjerenja), zabilježen je pad fotoinduciranog napona pri sunčevoj svjetlosti, ali pri umjetnom osvjetljenju on je i dalje u porastu. Izdvajaju se

ćelija broj 4 čiji je napon na otprilike istoj vrijednosti (razlika u nekoliko mV) i ćelija broj 7 čije je nepredviđeno ponašanje ranije zabilježeno i objašnjeno. Nakon velikog porasta napona pri umjetnom osvjetljenju sedmi dan (196,16 mV), osmi dan napon ćelije 7 pada za skoro 100 mV, a deveti opet raste na vrijednost od 138,42 mV. Trend kontinuiranog pada napona pri sunčevom osvjetljenju ne prate ćelije 3, 5 i 8. Kod ćelija 3 i 8 vrijednost napona osmog dana je veća u odnosu na sedmi, a manja u odnosu na deveti, dok je kod ćelije broj 5 obrnuta situacija. Ovakve pojave odstupanja mjerenih vrijednosti javljaju se zbog niza faktora kao što su intenzitet sunčeva zračenja, kvaliteta oksidnog poroznog sloja, preciznost pri mjerenju, itd.

Nakon devet dana uzastopnih mjerenja, ćelije su i dalje bile dosta aktivne i pri umjetnom osvjetljenju i pri sunčevoj svjetlosti. Vrijednosti njihovih napona kretale su se u rasponu od 138,2 mV do 322,4 mV. Ovakva aktivnost ćelija može se pripisati antocijaninu kao dobrom bojilu sa širokim valnim područjem apsorpcije vidljivog zračenja te dobro pripremljenom kompaktnom oksidnom sloju. Kako bi se provjerilo hoće li se aktivnost ćelija promijeniti dodatkom nove količine elektrolita, prije zadnjeg mjerenja su dodani elektroliti jednakim redoslijedom kao i prije.

Deseti dan mjerenja, nakon dodatka elektrolita, ćelije s komercijalnim elektrolitom (1 i 5) te one s etilen-glikolom (2, 3 i 6) pokazuju pad napona u rasponu od 11,95 mV do 57,27 mV. Situacija s ćelijama koje sadrže tetraetilen-glikol kao elektrolit (4, 7 i 8) je potpuno obrnuta; one pokazuju porast napona koji se kreće od 52, 83 mV do čak 111,03 mV. Tako ćelija broj 8 bilježi napon od 300,70 mV što je najveći napon ćelije s tetraetilen-glikolom za svih 10 dana mjerenja. Pri sunčevoj svjetlosti sve ćelije pokazuju povećan napon, a ističu se ćelija 7 s porastom napona od 180,4 mV u odnosu na prethodni dan, ćelija 4 s porastom od 225,7 mV i ćelija 5 koja bilježi najveći porast od 343,7 mV te ujedno predstavlja ćeliju s najvećom vrijednosti napona u svih 10 dana mjerenja, a on iznosi 641,3 mV.

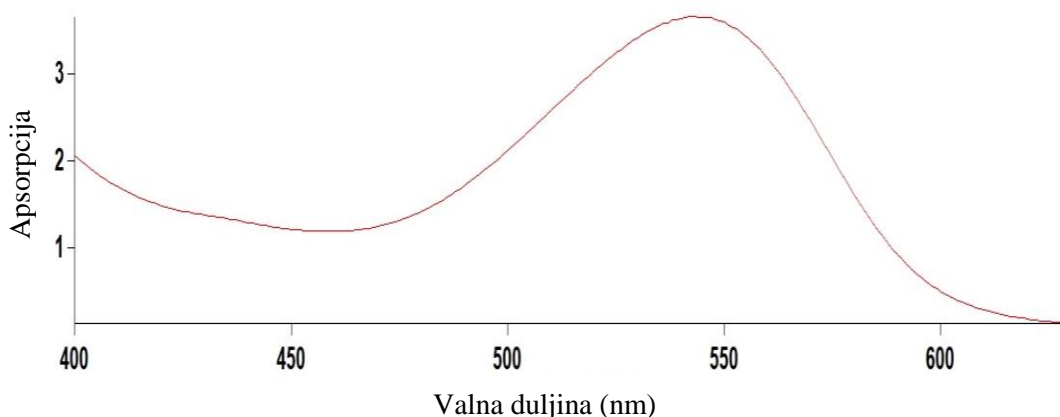
Dodatkom elektrolita vidljiva je njegova značajna uloga u prijenosu naboja, odnosno regeneraciji izgubljenih elektrona iz korištenih fotoosjetljivih bojila. Na taj način dokazano je da dodatak elektrolita produljuje vijek trajanja solarnih ćelija. Da je mjerenje nastavljeno, s vremenom bi vrijednosti napona bile sve niže zbog sušenja i hlapljena elektrolita, a samim time bi opadala i učinkovitost samih ćelija. Problem sušenja

elektrolita u praksi se može riješiti hermetičkim zatvaranjem solarne ćelije ili korištenjem elektrolita u obliku gela.<sup>55</sup>

Usporedbom ćelija s komercijalnim elektrolitom i onih s pripremljenim elektrolitima, vidljivo je kako na nižoj temperaturi sve ćelije postižu slične vrijednosti fotoinduciranog napona, dok su na višoj temperaturi pečenja vrijednosti napona ćelije s komercijalnim elektrolitom više u odnosu na druge ćelije. To može biti izoliran slučaj, u kojem je solarne ćelija broj 5 pripremljena bolje od ćelija 6, 7 i 8, što ovisi o nizu već navedenih faktora, a općenito se ćelije bolje ponašaju pri nižim temperaturama zbog manjih pucanja slojeva pripremljene paste.

### 3.4. Analiza UV – Vis spektara fotoosjetljivih bojila

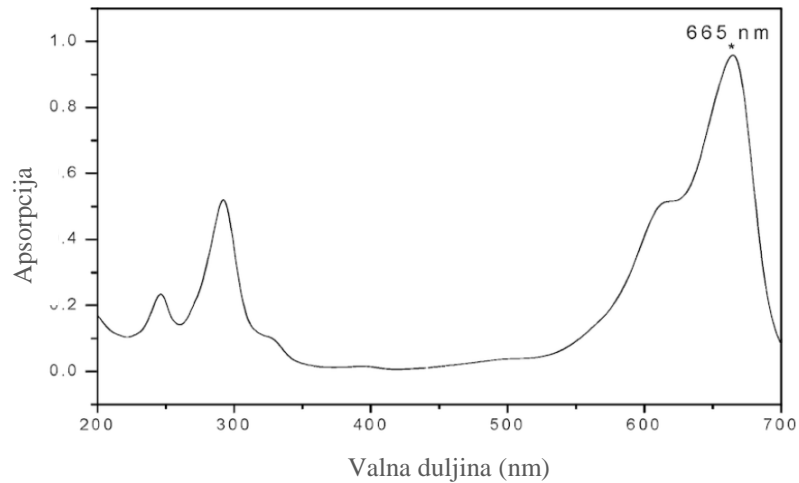
Na slici 58 prikazan je UV- Vis spektar antocijanina ekstrahiranog iz cvijeta hibiskusa, koji je korišten kao fotoosjetljivo bojilo pri izradi solarnih ćelija u ovom eksperimentu.



Slika 58. UV-Vis spektar antocijanina

Analizom spektra antocijanina utvrđeno je da je valno područje apsorpcije vidljivog zračenja korištenog bojila 400-600 nm. Apsorpcijski maksimum antocijanina moguće je očitati pri 544 nm. Širina valnog područja antocijanina kao i njegova maksimalna apsorpcija pri relativno niskoj valnoj duljini, karakterizira antocijanin kao dobro bojilo jer može apsorbirati veliku količinu energije. Posljedično će i učinkovitost pretvorbe solarne ćelije biti dosta velika, što potvrđuju rezultati mjerenja fotoinduciranog napona prikazani u tablici 3.

Za usporedbu se može uzeti UV-Vis spektar fotoosjetljivog bojila metil plavo, prikazan na slici 59.



Slika 59. UV – Vis spektar metil plavog<sup>56</sup>

S obzirom da je ovo bojilo komercijalno, spektar je moguće preuzeti iz literature. Iz njegova spektra očitano je valno područje širine 560-700 nm i apsorpcijski maksimum pri valnoj duljini od 665 nm. Uže valno područje i maksimum apsorpcije pri većoj valnoj duljini u odnosu na antocijanin upućuju na manju moć apsorpcije metil plavog, što bi rezultiralo i manjom učinkovitošću solarnih ćelija.

#### 4. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata dobivenih iz provedenog eksperimenta izvedeni su sljedeći zaključci:

- Nanokristalični ZnO je ekonomična alternativa za nanokristalični TiO<sub>2</sub> uz odgovarajuće uvjete pripreme.
- Analizom mikroskopskih snimki poroznog sloja ZnO uočeni su aglomerati, što znači da je potrebna bolja mehanička priprema, odnosno intenzivnije miješanje paste. Također su uočene mikropukotine nastale skupljanjem sloja prilikom termičke obrade, zbog čega bi postupak trebalo provoditi pri nižim temperaturama ili smanjiti vremenski interval termičke obrade.
- Alkohol se pokazao kao dobro disperzno sredstvo za pripravu paste ZnO. Mikroskopske snimke ne pokazuju velike pukotine u strukturi sloja te su vrijednosti fotoinduciranog napona dosta visoke, što znači da nije došlo do otapanja cinka.
- Antocijanin ekstrahiran iz cvijeta hibiskusa je dobar izbor za fotoosjetljivo bojilo u DSCC-u jer daje visoke vrijednosti fotoinduciranog napona u svim ćelijama.
- Elektrolit pripremljen na bazi etilen-glikola pokazao se boljim u odnosu na elektrolit s tetraetilen-glikolom dajući više vrijednosti fotoinduciranog napona neovisno o temperaturi obrade.
- Elektrolit ima važnu ulogu u funkcionalnosti solarnih ćelija te se dodatkom elektrolita produžuje vijek trajanja ćelija.
- Solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilom pripravljene na ovaj način pokazale su se kao visoko aktivne pri umjetnom osvjetljenju i na sunčevoj svjetlosti.

## 5. LITERATURA

1. <https://eko-sustav.hr/strucni-clanci/sunceva-solarna-energija/> (15.8.2022.)
2. G. W. Crabtree, N. S. Lewis, Solar energy conversion, *Physic Today* 60, 3 (2007) 37-42.
3. <https://www.britannica.com/science/solar-energy/Electricity-generation> (16.8.2022.)
4. <https://krenizdravo.dnevnik.hr/korisno/zastita-okolisa/do-kraja-desetljeća-obavezni-solarni-paneli-na-svim-javnim-zgradama> (21.8.2022.)
5. <https://eko.zagreb.hr/fotonaponske-celije/87> (21.8.2022.)
6. 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.
7. <https://solenergy.com.ph/solar-panel-philippines-edmond-becquerel/> (25.8.2022.)
8. <https://www.aps.org/publications/apsnews/200904/physicshistory.cfm> (25.8.2022.)
9. Lj. Majdandžić, Fotonaponski sustavi, Tehnička škola R. Bošković, Zagreb, 2013.
10. L. M. Fraas, *Low-Cost Solar Electric Power*, Springer International Publishing, Cham, 2014.
11. <https://www.physics-and-radio-electronics.com/blog/photoelectric-effect/> (5.9.2022.)
12. <https://www.sfzg.unizg.hr/download/repository/L14SDM.pdf> (6.9.2022.)
13. <https://www.mdpi.com/2571-5577/5/4/67/htm> (6.9.2022.)
14. N. Lewis, G. Crabtree, Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, René e M. Nault Argonne National Laboratory, U.S. Department of Energy, 2005.
15. M. T. Kibria, A. Ahammed, S. M. Sony, F. Hossain, S. Ul-Islam, A Review: Comparative studies on different generation solar cells technology, *Proceedings of 5th International Conference on Environmental Aspects of Bangladesh*, Institute of Energy, University of Dhaka, Dhaka, 2014., 51-53.
16. 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.
17. <http://www.solarna-energija.rs/80-solarni-paneli> (8.9.2022.)
18. U. Stutenbaeumer, B. Mesfin, Equivalent model of monocrystalline, polycrystalline and amorphous silicon solar cells, *Renewable Energy*, 18 (1999) 501-512.



19. M. Burgelman, S. Degraeve, P. Nollet, Modelling polycrystalline semiconductor solar cells, *Thin Solid Films*, 361 (2000) 527-532.
20. M. M. Baig, Solar cells and its applications, *International Journal of All Research Education and Scientific Methods*, 7 (2021) 3493-3500.
21. A. M. Bagher, M. Vahid, M. Mohsen, Types of Solar Cells and Application, *American Journal of Optics and Photonics*, 3 (2015) 94-113.
22. [Amorphous Silicon Solar Cell at Rs 200/piece | Sector 4 | Noida | ID: 13679537662 \(indiamart.com\)](#) (9.9.2022.)
23. [Thin Film Solar Cell - Bing](#) (9.9.2022.)
24. K. Decock, M. Burgelman, J. Lauwaert, Characterization of graded CIGS solar cells, *Energy Procedia*, 2 (2010) 49-54.
25. <https://www.solarfeeds.com/mag/wiki/copper-indium-gallium-selenide/> (10.9.2022.)
26. <https://www.altenergymag.com/article/2018/05/quantum-dot-solar-cells-are-coming/28547/> (15.9.2022.)
27. <https://scitechdaily.com/solar-technology-breakthrough-world-record-quantum-dot-solar-cell-efficiency/> (15.9.2022.)
28. P. Dabić, D. Barbir, Novi anorganski materijali, Laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013.
29. M. Prudenziati, J. Hormadaly, *Printed Films*, Elsevier Inc, Amsterdam, 2012.
30. <https://www.pv-magazine.com/2018/02/23/unique-properties-of-organic-polymer-solar-cells-expected-to-open-niche-market-opportunities/> (16.9.2022.)
31. <https://www.advancedsciencenews.com/solution-processed-organic-solar-modules-with-10-power-conversion-efficiency/> (16.9.2022.)
32. <https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-018-2760-6> (17.9.2022.)
33. [https://www.sigmaxi.org/docs/default-source/publications-documents/ctnr/2014-3-saurin-kantesaria.pdf?sfvrsn=7814b758\\_2](https://www.sigmaxi.org/docs/default-source/publications-documents/ctnr/2014-3-saurin-kantesaria.pdf?sfvrsn=7814b758_2) (17.9.2022.)
34. A. Tiwari, R. Boukherroub, M. Sharon, *Solar Cell Nanotechnology*, 1st Ed. Wiley, New York, 2013.
35. M. Penny, *Mathematical Modelling of Dye-Sensitised Solar Cells*, Queensland University of Technology, Ph D Thesis, Queensland, 2006.
36. [https://www.researchgate.net/publication/260264486\\_Spray-on\\_Thin\\_Film\\_PV\\_Solar\\_Cells\\_Advances\\_Potentials\\_and\\_Challenges](https://www.researchgate.net/publication/260264486_Spray-on_Thin_Film_PV_Solar_Cells_Advances_Potentials_and_Challenges) (18.9.2022.)

37. J. P. Correa Baena, Doped-Tin Oxide Aerogels in Dye-Sensitized Solar Cells, University of Connecticut, Ph D Thesis, Connecticut, 2014.
38. [https://www.researchgate.net/figure/Typical-configuration-of-a-DSSC\\_fig1\\_221919561](https://www.researchgate.net/figure/Typical-configuration-of-a-DSSC_fig1_221919561) (18.9.2022.)
39. M. Aparicio, A. Jitianu, L.C. Klein, Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy, Springer Internacional Publishing, New York, 2012.
40. L. P. Joshi, K. P. Subedi, L. Dangol, P. Shrestha, S. P. Shrestha, 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.
41. S. Ueno, N. Hitachi, S. Fujihara, Nanostructural control of ZnO photoelectrodes for enhancing solar energy conversion efficiency in dye-sensitised solar cells, Faculty of Science and Technology, Keio University, Yokohama, 2011.
42. S. Kantesaria, Optimization of dye-sensitized solar cells (DSSCs) through co-adsorption and tri-adsorption of organic dyes, Chronicle of The New Researcher, 1 (2014) 13-18.
43. N. Shahzad, F. Risplendi, Comparison of Hemi-Squaraine Sensitized TiO<sub>2</sub> and ZnO Photoanodes for DSSC Applications, The Journal of Physical Chemistry, 117 (2013) 22778-22783.
44. [https://www.alibaba.com/product-detail/Rhodamine-B-Dye-used-in-paper\\_1798619453.html](https://www.alibaba.com/product-detail/Rhodamine-B-Dye-used-in-paper_1798619453.html) (19.9.2022.)
45. <https://www.indiamart.com/proddetail/methylene-blue-dye-23465845397.html> (19.9.2022.)
46. <https://www.ebay.com/itm/353499166965> (19.9.2022.)
47. <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/hibiscus-sabdariffa> (20.9.2022.)
48. 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.
49. <https://nutrijenti.com/proizvod/hibiskus-cvijet-hibisci-flos/> (20.9.2022.)
50. L. G. Maciel, M. A. V. do Carmo, L. Azevedo, H. Daguier, L. Molognoni, M. M. de Almeida, D. Granato, N. D. Rosso, Hibiscus sabdariffa anthocyanins-rich extract: Chemical stability, in vitro antioxidant and antiproliferative activities, Food and

chemical toxicology: an international journal published for the British Industrial Biological Research Association, 113 (2018) 187-193.

51. <https://www.robertbarrington.net/more-on-anthocyanins/> (20.9.2022.)
52. Nj. Radić, L. Kukoč Modun, Uvod u analitičku kemiju, Školska knjiga, Zagreb, 2016.
53. [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-the-dual-beam-UV-VIS-spectrometer\\_fig2\\_336637497](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-the-dual-beam-UV-VIS-spectrometer_fig2_336637497) (21.9.2022.)
54. P. Gu, D. Yang, X. Zhu, H. Sun, P. Wangyang, J. Li, H. Tian, Influence of electrolyte on the performance of dye-sensitized solar cells, AIP Advances, 7 (2017) 1-7.
55. A. Čović, P. Dabić, D. Barbir, Activity Assessment of photosensitive dyes anthocyanin, rhodamine B, ruthenium N3 and rhodamine B+anthocyanin mixture for application in solar cells, Proceedings book: 19<sup>th</sup> International foundrymen conference, Humans-Valuable Resource for Foundry Industry Development / N. Dolić, Z. Zovko Brodarac, S. Brajčinović (ur.), Sisak: University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, 2021., 269-281.
56. [https://www.researchgate.net/figure/Absorption-spectra-of-Methylene-Blue-50-mg-L-1-before-treatment\\_fig1\\_24410431](https://www.researchgate.net/figure/Absorption-spectra-of-Methylene-Blue-50-mg-L-1-before-treatment_fig1_24410431) (21.9.2022.)

## 6. PRILOZI

Sigma-Aldrich.

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)

Email USA: [techserv@sial.com](mailto:techserv@sial.com)

Outside USA: [eurtechserv@sial.com](mailto:eurtechserv@sial.com)


### Certificate of Analysis

Product Name:  
Zinc oxide nanopowder, 97%

Product Number: **677450**  
Batch Number: **MKCQ2682**  
Brand: ALDRICH  
CAS Number: 1314-13-2  
MDL Number: MFCD00011300  
Formula: ZnO  
Formula Weight: 81.39 g/mol  
Quality Release Date: 03 SEP 2021

# ZnO

| Test                                      | Specification  | Result    |
|---|--|-----------|
| Appearance (Color)                        | White to Yellow and Faint Green to Green Faint Yellow and Yellow-Green |           |
| Appearance (Form)                         | Powder   | Powder    |
| X-Ray Diffraction                         | Conforms   | Conforms  |
| Particle Size                             | < 50 nm  | 34 nm     |
| BET                                       |  |           |
| Miscellaneous Assay                       | Conforms   | Conforms  |
| XRF Analysis                              |  |           |
| > 97 wt% Zinc and Aluminum (Metals Basis) |  |           |
| 6% Aluminum doped                         |  |           |
| Product of Supplier                       | Confirmed  | Confirmed |
| Engi-Mat Co.                              |  |           |

  
Larry Coers, Director  
Quality Control  
Milwaukee, WI US

Sigma-Aldrich warrants that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Version Number: 1

Page 1 of 1

Slika 60. Certifikat o analizi nanokristaličnog ZnO