

# Utjecaj načina pripreme nanokristaličnog sloja TiO<sub>2</sub> na efikasnost fotonaponske ćelije

---

**Galić, Antonija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*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:167:223015>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ NAČINA PRIPRAVE NANOKRISTALIČNOG SLOJA  
TiO<sub>2</sub> NA EFIKASNOST FOTONAPONSKE ČELIJE**

**ZAVRŠNI RAD**

**ANTONIJA GALIĆ**

**Matični broj: 745**

**Split, rujan 2016.**



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

**UTJECAJ NAČINA PRIPRAVE NANOKRISTALIČNOG SLOJA**  
**TiO<sub>2</sub> NA EFIKASNOST FOTONAPONSKE ĆELIJE**

**ZAVRŠNI RAD**

**ANTONIJA GALIĆ**

**Matični broj: 745**

**Split, rujan 2016.**

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

**IMPACT WAY OF PRODUCING NANOCRYSTALLINE TiO<sub>2</sub>**  
**LAYER ON EFFICIENCY PHOTOVOLTAIC CELLS**

**BACHELOR THESIS**

**ANTONIJA GALIĆ**

**Parent number: 745**

**Split, September 2016**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: tehničke znanosti

Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 09. prosinca 2015.

Mentor: prof. dr. sc. Pero Dabić

Pomoć pri izradi:

### UTJECAJ NAČINA PRIPRAVE NANOKRISTALIČNOG SLOJA $\text{TiO}_2$ NA EFIKASNOST FOTONAPONSKE ČELIJE

Antonija Galić, broj indeksa 745

**Sažetak:** U radu je ispitivana efikasnost fotonaponskih ćelija pripremljenih na osnovi nanokristaličnog  $\text{TiO}_2$ , uz različitu viskoznost paste i debljine nanosenog tankog sloja  $\text{TiO}_2$  na staklu. Također ispitivani su različiti načini sušenja i pečenja nanosenog nanokristaličnog  $\text{TiO}_2$  sloja te je određen prihvatljiv način pripreme uz odgovarajuće vrijeme sušenja i temperaturu pečenja  $\text{TiO}_2$  filma. Kompaktnost sloja provjeravana je optičkim mikroskopom, a njegova mehanička otpornost provjeravana je metalnom špatulom. Dio stakalaca s pripremljenim nanokristaličnim  $\text{TiO}_2$  filmovima uronjen je 5 sekundi u fotoosjetljivo organsko bojilo ekstrahirano etanolom iz suhog cvijeta hibiskusa, a ostala stakalca ostavljena su 30 minuta u fotoosjetljivom bojilu. Inducirani fotonapon je mjeran sedam dana te je na osnovi dobivenih vrijednosti zaključeno o efikasnosti fotonaponskih ćelija. Najveću vrijednost inducirano fotonapona dale su fotoćelije pripremljene uz tanki sloj nanokristaličnog  $\text{TiO}_2$  iz paste manje viskoznosti s kratkim uranjanjem u fotoosjetljivo bojilo te zagrijavanjem u laboratorijskoj peći od sobne temperature do  $400\text{ }^\circ\text{C}$  uz brzinu zagrijavanja od  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

**Ključne riječi:** nanokristalični  $\text{TiO}_2$ , fotonaponska ćelija, fotoosjetljivo bojilo

**Rad sadrži:** 34 stranice, 26 slika, 4 tablice, 8 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

- 1) Prof. dr. sc. Vanja Martinac – predsjednik
- 2) Doc. dr. sc. Damir Barbir – član
- 3) Prof. dr. sc. Pero Dabić – član – mentor

**Datum obrane:** 23. rujna 2016.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Undergraduate Study of Chemical Technology**

**Scientific area:** Technical science

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 04 (09. December 2015)

**Mentor:** Pero Dabić, PhD, full prof.

**Technical assistance:**

### IMPACT OF PRODUCING WAY NANOCRYSTALLINE TiO<sub>2</sub> LAYER ON EFFICIENCY OF PHOTOVOLTAIC CELLS

Antonija Galić, indeks number 745

**Abstract:** The paper examined the efficiency of photovoltaic cells prepared based with nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, with different viscosity of the paste and the thickness applied a thin layer of the TiO<sub>2</sub> on glass. It was examined different ways of drying and firing the applied nanocrystalline TiO<sub>2</sub> layer and is determined acceptable way of preparation with adequate drying time and firing temperature of TiO<sub>2</sub> film. Compactness of layers were examined by optical microscope, and its mechanical resistance checked with a metal spatula.

Part of slides with prepared nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films were immersed for five seconds in a photosensitive organic dye extract with ethanol from dry flowers of hibiscus and other slides were left 30 minutes in the photosensitive dye. Induced photovoltaics is measured for seven days and on the basis of the obtained values the efficiency of photovoltaic cells was determined. The highest values of the induced photovoltaic photocells are provided made with a thin layer TiO<sub>2</sub> nanocrystalline with lower viscosity of the paste with a short dip in the photosensitive dye and the laboratory furnace by heating from room temperature to 400 °C at a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>.

**Keywords:** nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, photovoltaic cell, photosensitive dye

**Thesis contains:** 34 pages, 26 figures, 4 tables, 8 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

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

**Defence date:** September 23, 2016.

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

*Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Pere Dabića, u razdoblju od lipnja do srpnja 2016. godine.*



*Hvala prof. dr. sc. Peri Dabiću na razumijevanju i pomoći, a najviše hvala mojim roditeljima na ogromnoj podršci.*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Odrediti optimalan način pripreme tankog sloja nanokristaličnog sloja  $\text{TiO}_2$  na staklu. Tijekom eksperimentalnog rada mijenjati viskoznost paste i debljinu sloja nanokristaličnog  $\text{TiO}_2$  te uvjete sušenja i pečenja tankog sloja.
- Optičkim mikroskopom snimiti dobiveni film pečenog nanokristaličnog  $\text{TiO}_2$  na stakalcu te zaključiti o kompaktnosti  $\text{TiO}_2$  filma.
- Pripraviti fotonaponske ćelije s nanokristaličnim  $\text{TiO}_2$  uz fotoosjetilo ekstrahirano iz cvijeta hibiskusa.
- Tjedan dana mjeriti inducirani fotonapon na svakoj ćeliji te zaključiti o njihovoj efikasnosti s obzirom na način pripreme nanokristaličnog  $\text{TiO}_2$ .

## SAŽETAK

U radu je ispitivana efikasnost fotonaponskih ćelija pripremljenih na osnovi nanokristaličnog TiO<sub>2</sub>, uz različitu viskoznost paste i debljine nanosenog tankog sloja TiO<sub>2</sub> na staklu. Također su ispitivani različiti načini sušenja i žarenja nanosenog nanokristaličnog TiO<sub>2</sub> sloja te je određen prihvatljiv način pripreme uz odgovarajuće vrijeme sušenja i temperaturu pečenja TiO<sub>2</sub> filma. Kompaktnost sloja provjeravana je optičkim mikroskopom, a njegova mehanička otpornost provjeravana je metalnom špatulom. Dio stakalaca s pripremljenim nanokristaličnim TiO<sub>2</sub> filmovima uronjen je 5 sekundi u fotoosjetljivo organsko bojilo ekstrahirano etanolom iz suhog cvijeta hibiskusa, a ostala stakalca ostavljena su 30 minuta u fotoosjetljivom bojilu.

Inducirani napon je mjereno sedam dana te je na osnovi dobivenih vrijednosti zaključeno o efikasnosti fotonaponskih ćelija. Najveću vrijednost inducirano fotonapona dale su fotoćelije pripremljene uz tanki sloj nanokristaličnog TiO<sub>2</sub> iz paste manje viskoznosti s kratkim uranjanjem u fotoosjetljivo bojilo te zagrijavanjem u laboratorijskoj peći od sobne temperature do 400 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °C min<sup>-1</sup>.

**Ključne riječi:** nanokristalični TiO<sub>2</sub>, fotonaponska ćelija, fotoosjetljivo bojilo

## SUMMARY

The paper examined the efficiency of photovoltaic cells prepared based nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, with different viscosity of the paste and the thickness applied a thin layer of the TiO<sub>2</sub> on glass. It was examined a different ways of drying and firing the applied nanocrystalline TiO<sub>2</sub> layer and is determined acceptable way of preparation with adequate drying time and firing of TiO<sub>2</sub> film. Compactness layers was examined by optical microscope, and its mechanical resistance checked with a metal spatula. Part of slides with prepared nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films were immersed for five seconds in a photosensitive organic dye extract with ethanol from dry flowers of hibiscus and other slides were left 30 minutes in the photosensitive dye.

Induced photovoltaics is measured for seven days and on the basis of the obtained values the efficiency of photovoltaic cells was determined. The highest value of the induced photovoltaic photocells are provided made with a thin layer TiO<sub>2</sub> nanocrystalline with lower viscosity of the paste with a short dip in the photosensitive dye and the laboratory furnace by heating from room temperature to 400 °C at a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>.

**Keywords:** nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, photovoltaic cell, photosensitive dye

# SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. SOLARNA ĆELIJA.....	4
1.2. FOTOELEKTRIČNI EFEKT .....	5
1.3. IZRADA SOLARNIH ĆELIJA .....	6
1.4. VRSTE SOLARNIH ĆELIJA.....	8
1.4.1. Ćelije na bazi kadmij telurida, CdTe .....	8
1.4.2. Ćelije na bazi bakar-indij-galij-selen, CIGS.....	8
1.4.3. Višespojni galij-arsenid, GaAS.....	8
1.5. Ćelije s fotoosjetljivim bojilima, Gratzelove ćelije, DSSC.....	8
1.5.1. TiO <sub>2</sub> nanočestice.....	12
1.6. ORGANSKA BOJILA.....	12
1.6.1. Antocijanini .....	12
1.6.2. Ekstrakt cvijeta hibiskusa .....	13
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	14
2.1. CILJ RADA .....	15
2.2. OPIS PRIBORA I KEMIKALIJA.....	15
2.2.1. Priprema TiO <sub>2</sub> paste.....	16
2.2.2. Postupak izrade fotonaponskih ćelija.....	16
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	24
4. ZAKLJUČCI.....	31
5. LITERATURA.....	33

## **UVOD**

## UVOD

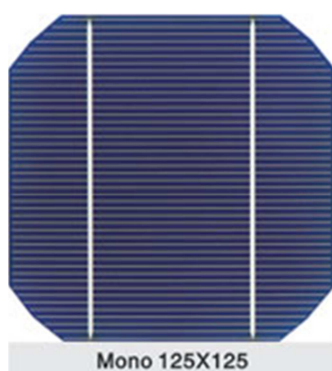
Povećanje industrijalizacije i urbanizacije dovelo je do iscrpljenja fosilnih goriva. Navedena činjenica rezultirala je iznalaženjem alternativnih izvora energije kako bi se zadovoljila potreba (zahtjev) za energijom rastuće populacije. Obnovljivi ili nekonvencionalni izvori energije su naročito poželjni. Među prirodnim izvorima energije koji mogu efektivno biti korišteni, solarna energija zauzima značajno mjesto. Krajem 20. stoljeća najviše su primjenjivane konvencionalne solarne ćelije utemeljene na siliciju. Danas se proučavaju solarne ćelije koje spadaju u kategoriju treće generacije solarnih ćelija, tzv. Gratzelove ćelije. Istraživanja vezana za izradu ovih ćelija počinju 1991. godine. Cijena energije proizvedene fotonaponskim ćelijama dosta je visoka. Nju je moguće sniziti na dva načina: smanjiti proizvodne troškove ili povećati učinkovitost sunčanih ćelija, tj. omjer dobivene energije i ukupne energije koja dolazi u ćeliju. Tehnologija pripreme sunčanih ćelija u obliku tankih filmova omogućava vrlo jeftinu izradu ćelija uz učinkovitost od 15-20% ovisno o vrsti ćelije. U ovom radu pripravljena je i ispitivana tankoslojna ćelija na bazi nanokristaličnog titanova(IV) oksida.

## **1. OPĆI DIO**



## 1.1. SOLARNA ČELIJA

Solarna ćelija (fotonaponska) je poluvodički uređaj koji izravno pretvara sunčevu energiju u električnu pomoću fotonaponskog efekta. Grupa ćelija tvori solarne module poznate i kao solarni paneli ili fotonaponske ploče. Energija proizvedena solarnim modulima primjer je obnovljive energije. Čelije se koriste za detekciju svjetlosti ili drugih oblika elektromagnetskog zračenja blizu vidljivog spektra, na primjer detektori infracrvenog svjetla, ili mjerenja intenziteta svjetlosti. Prvu solarnu ćeliju otkrio je 1941. godine Russell Ohl, no njezina djelotvornost pretvorbe bila je ispod 1%. Skupina istraživača u Bell Laboratories u New Yorku 1954. godine izradila je silicijevu solarnu ćeliju s djelotvornošću od 6% i prvi solarni modul pod imenom Bellova solarna baterija. Na slici 1 prikazana je solarna ćelija izrađena od monokristaličnog silicija. Kako je proizvodna cijena prvih solarnih ćelija bila vrlo visoka, prva komercijalna primjena počinje 1958. godine na satelitima prilikom svemirskih istraživanja. Tu je njihova cijena bila prihvatljiva u odnosu na sve ostale visoke troškove. Unatoč znatnijim ulaganjima u istraživanje i razvoj solarne fotonaponske tehnologije u posljednjih desetak godina, danas je cijena solarnih ćelija, odnosno fotonaponskih sustava, i dalje visoka, a oni su komercijalno konkurentni drugim uobičajenim izvorima električne energije samo u određenim područjima primjene, tj. tamo gdje nema u blizini električne mreže.<sup>1</sup>



**Slika 1.** Solarna ćelija izrađena od monokristaličnog silicija<sup>1</sup>

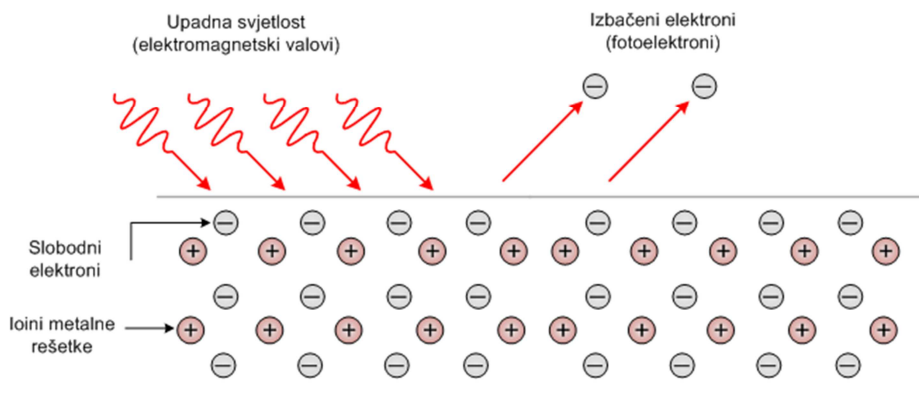
Solarne ćelije se često električki spajaju i zatvaraju u module. Fotonaponski moduli uglavnom imaju gornju staklenu ploču (usmjerenu prema suncu), propuštajući

svjetlo i u isto vrijeme štiteći poluvodič od ogrebotina i utjecaja vjetrom nošenih čestica, kiše, tuče i sličnih prirodnih faktora.

Solarne ćelije spojene u modulima, daju zbirni napon. Ukoliko se spoje paralelno, rezultat je veća struja. Moduli se zatim međusobno spajaju, serijski ili paralelno, ili oboje, kako bi stvorili polje sa željenim vršnim vrijednostima istosmjernog napona i struje.

## 1.2. FOTOELEKTRIČNI EFEKT

Fotoelektrični efekt je otkrio francuski fizičar Alexandre-Edmond Becquerel 1839. godine. Fotoelektrični efekt (Slika 2) je fizikalna pojava kod koje djelovanjem elektromagnetskog zračenja, dovoljno kratke valne duljine, dolazi do izbijanja elektrona iz obasjanog materijala. Zračenje s valnom duljinom manjom od granične ne izbija elektrone, jer elektroni ne mogu dobiti dovoljno energije za raskidanje veze s atomom. Za fotoelektrični učinak potrebni su fotoni energije od nekoliko elektronvolti i kemijski elementi visokog atomskog broja.<sup>2</sup>



**Slika 2.** Prikaz fotoelektričnog efekta<sup>2</sup>

Fotoni svjetla imaju točno određenu količinu energije, koja određuje frekvenciju svjetlosti. Ako neki elektron u materijalu upije energiju fotona, te nakon toga njegova energija postane veća od izlaznog rada materijala, elektron će biti izbačen iz materijala. Ako je energija ulaznog fotona svjetlosti mala, tada elektron neće imati dovoljno energije da napusti materijal. Ako se poveća intenzitet energije ulazne svjetlosti, povećat će se i broj izbačenih elektrona, ali se neće povećati energija pojedinog

elektrona. To znači, da energija izbačenih elektrona ne ovisi o intenzitetu svjetlosti, već samo o frekvenciji ulaznih fotona. To je zapravo međudjelovanje ulaznih fotona i izbačenih elektrona.

Solarne ćelije zasnovane su na fotoelektričnom efektu i izrađene od dva sloja: pozitivnog i negativnog, a razlika potencijala između ta dva sloja ovisi o intenzitetu solarnog zračenja. Solarna energija stiže na Zemlju u obliku fotona (elektromagnetskih valova). Prilikom pada na površinu solarne ćelije fotoni predaju svoju energiju panelu i na taj način izbijaju negativno nabijene elektrone iz atoma (fotoelektrone). Izbijeni elektroni kreću se prema drugoj (negativnijoj) strani panela i na taj način dolazi do razlike potencijala, tj. generira se električna energija. Daleko najrasprostanjeniji materijal za solarne ćelije je monokristal silicija – kristalni silicij.

### 1.3. IZRADA SOLARNIH ĆELIJA

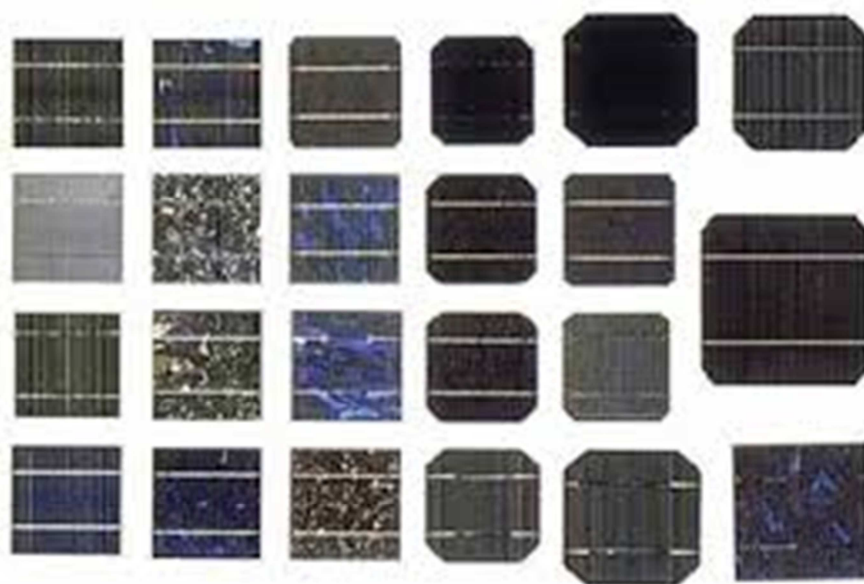
Tehnologija izrade solarnih ćelija danas ima znatno ubrzan tehnološki napredak u istraživanju materijala za izradu solarnih ćelija i pronalasku novih koncepata i procesa njihove proizvodnje. Silicij, kao osnovni materijal za izradu solarnih ćelija, apsolutno dominira, s udjelom oko 98% i to pretežno u tehnologiji kristalnog silicija. Uglavnom prevladava tehnologija proizvodnje monokristalnog silicija dobivenog tzv. Czochralskim postupkom ili tehnologijom lebdeće zone (engl. *float zone*). Proizvodnja monokristalnog silicija je skuplja, no učinkovitost ćelije je veća.

Monokristalni silicij dijeli se u više kategorija prema kristalnosti i veličini kristala nastale poluge, trake ili pločice:

- 1) Monokristalni silicij – pločaste ćelije od jednog kristala obično su skupe, a budući da su rezane iz cilindričnih poluga ne pokrivaju potpuno pravokutni solarni modul bez značajnog gubitka rafiniranog silicija. Zato mnogi c-Si paneli imaju nepokrivene praznine u kutovima ćelije.
- 2) Poli ili multikristalni silicij – napravljen od lijevanih pravokutnih poluga. Talina silicija podvrgava se kontroliranoj kristalizaciji pažljivim hlađenjem. Poli-Si ćelije su jeftinije za proizvodnju nego ćelija od monokristalnog silicija, ali su manje efikasne. Podatci s US DOE (*United States Department of Energy*) pokazuju da je prodaja multikristalnog silicija već nadmašila prodaju monokristalnog.

- 3) Trakasti silicij je tip multikristalnog silicija: formira se izvlačenjem ravnih tankih filmova iz rastaljenog silicija, što rezultira mikrokristalnom strukturom. Te ćelije imaju nižu efikasnost od poli-Si, ali štede na troškovima izrade zbog velikog smanjenja silicijskog otpada, jer taj pristup ne zahtjeva rezanja iz poluga.

U novoj tehnologiji tankog filma primjenjuju se poluvodiči s tzv. izravnim zabranjenim pojasom, a njihove debljine mogu biti znatno manje, uz bitno manji utrošak materijala, što uzrokuje nisku cijenu i mogućnost proizvodnje velikih količina ćelija. Solarne ćelije tankog filma pripadaju trećoj generaciji solarnih ćelija, a postoji nekoliko eksperimentalnih poluvodičkih materijala poput bakar-indij-galij selenida (CIGS), bakar-indij-diselenida (CIS) ili kadmijeva telurida (CdTe), te organskih materijala. U masovnu su proizvodnju ušle solarne ćelije izrađene od tankog filma silicija (TFSi). Proizvode se postavljanjem tankih slojeva poluvodičkih materijala na podlogu (tzv. supstrat). Takva izvedba solarnih ćelija je vrlo zahvalna, jer omogućava njihovu fleksibilnost u odnosu na klasične krute solarne ćelije. To omogućava njihovu širu primjenu. Međutim, njihova je dosadašnja učinkovitost 7 do 10%, što je značajno manje od klasičnih solarnih ćelija (27 do 30%). Na slici 3. prikazane su različite izvedbe komercijalnih kristalnih ćelija na osnovi silicija.<sup>3</sup>



**Slika 3.** Komercijalne kristalne ćelije na osnovi silicija<sup>3</sup>

## **1.4. VRSTE SOLARNIH ČELIJA**

### **1.4.1. Čelije na bazi kadmij telurida, CdTe**

Koriste tanki sloj kadmij telurida kao poluvodički sloj za apsorpciju i pretvorbu sunčeva svjetla u elektricitet. Kadmij prisutan u ćelijama je toksičan ako se ispusti. Ispuštanje je nemoguće tijekom normalnog pogona ćelije i malo vjerojatno u slučaju požara na stambenom krovu. Kvadratni metar CdTe sadrži otprilike istu količinu kadmija kao jedna nikal-kadmij baterija tipa C u stabilnijem i slabije topljivom obliku.

### **1.4.2. Čelije na bazi bakar-indij-galij-selen, CIGS**

CIGS je materijal direktnog energetskog procjepa. Ima najveću učinkovitost među materijalima tankog filma. Tradicionalne metode proizvodnje obuhvaćaju procese u vakuumu uključujući umjetno isparavanje i raspršivanje.

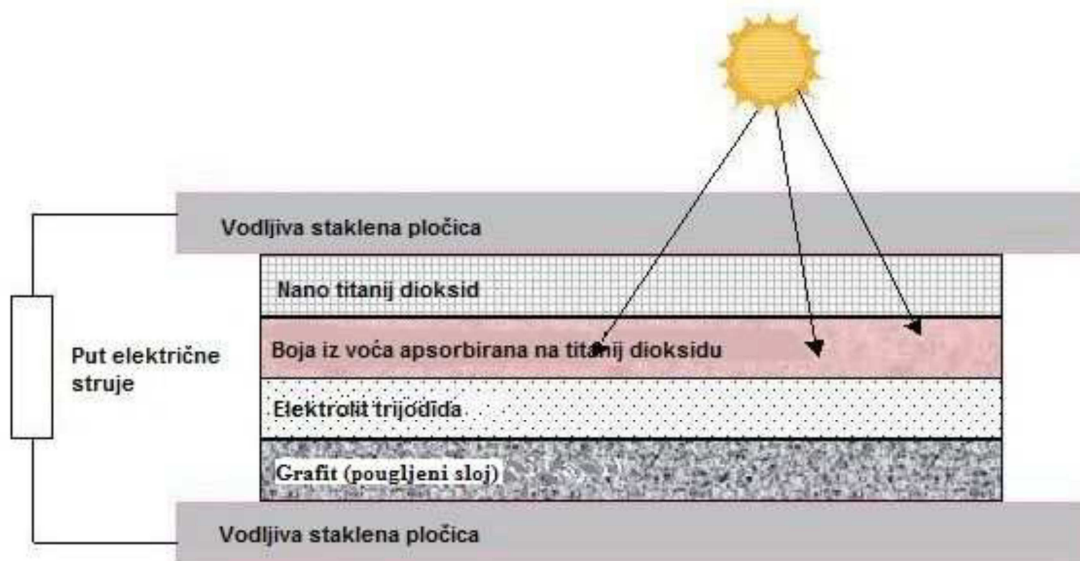
### **1.4.3. Višespojni galij-arsenid, GaAs**

Višespojne ćelije sastoje se od višestrukih tankih filmova. Trostruka spojna ćelija se može sastojati od dva poluvodiča: galij(III) arsenida, germanija i indija. Svaki tip poluvodiča ima karakterističnu energiju procjepa koja uzrokuje učinkovitiju apsorpciju svjetlosti određene boje elektromagnetskog zračenja. Poluvodiči se pažljivo odabiru tako da upijaju gotovo cijeli sunčev spektar. Višespojne ćelije bazirane na GaAs su najučinkovitije ćelije.

## **1.5. Čelije s fotoosjetljivim bojilima, Gratzelove ćelije, DSSC**

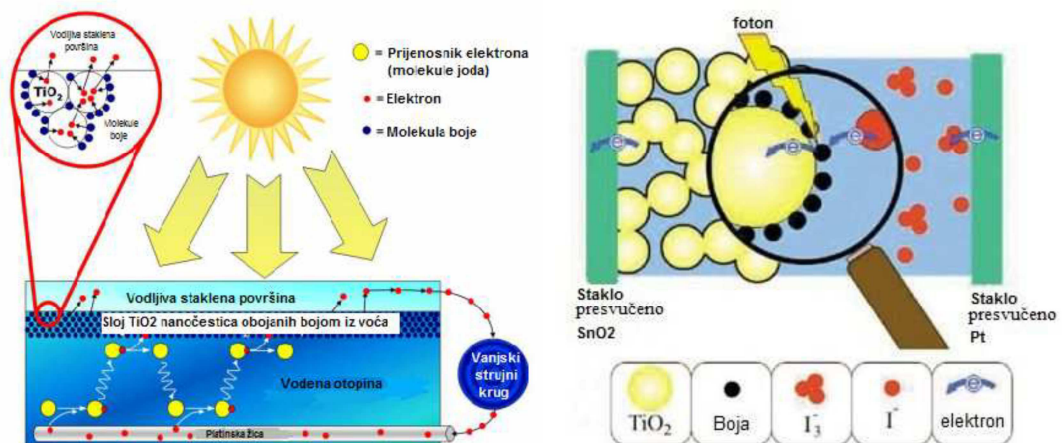
Ćelije s fotoosjetljivim bojilima DSSC (eng. *Dye Sensitive Solar Cells*) je razvio prof. Michael Gratzel. DSSC napravljene su od jeftinijih materijala i ne trebaju složenu opremu za proizvodnju pa se mogu vrlo lako napraviti. Proizvodnja ovog tipa solarnih ćelija u većim količinama je znatno jeftinija od starog dizajna ćelija u tehnici čvrstog stanja. DSSCovi se mogu izraditi kao savitljivi paneli, a premda im je učinkovitost pretvorbe manja od najboljih ćelija iz tankog filma, omjer performansa/cijena bi trebao biti dovoljno visok da im omogući natjecanje s proizvodnjom električne energije iz fosilnih goriva. Tankoslojne ćelije na bazi nanokristaličnog titanova(IV) oksida koje su također jeftine, a imaju učinkovitost oko 12%. Poseban oblik takvih fotonaponskih ćelija su tzv. Gratzelove solarne ćelije gdje se pored nanokristaličnog TiO<sub>2</sub> praša

primjenjuje i fotoosjetljivo organsko bojilo iz bobičastog voća. Shematski prikaz Gratzelove ćelije<sup>4</sup> prikazan je na slici 4.



**Slika 4.** Shematski prikaz Gratzelove solarne ćelije<sup>4</sup>

Ovakav je tip ćelija pogodan za laboratorijsku pripravu jer su polazni materijali relativno jeftini, a vrijeme i sam postupak priprave je jednostavan i ne zahtjeva skupu opremu i posebne laboratorijske uvjete. Uspjeh priprave je stoga omogućen širem krugu istraživača i studenata. Mehanizam djelovanja fotonaponske ćelije ne osnovi nanokristaličnog  $\text{TiO}_2$  prikazan je na slici 5.<sup>4</sup>

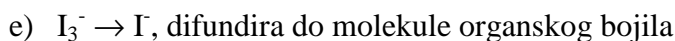
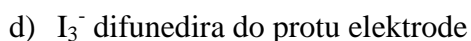
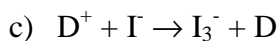
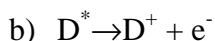
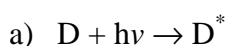


**Slika 5.** Mehanizam djelovanja fotonaponske ćelije na bazi nanokristaličnog  $\text{TiO}_2$ <sup>5</sup>

Procesi koji se odvijaju u ovakvoj fotonaponskoj ćeliji slični su fotosintezi, gdje organski pigmenti (klorofil i drugi) sunčevo svjetlo pretvaraju u kemijsku energiju.

Kada fotoni pogode čestice klorofila javlja se foto-inducirani naboj uslijed čega mogu izbaciti elektrone. Glavna komponenta DSSCa je poluvodički materijal sa širokim područjem prijelaza – nanokristalični  $\text{TiO}_2$ . On je nanesen u tankom sloju na vodljivi oksid, obično  $\text{SnO}_2$  na staklu. Sloj  $\text{TiO}_2$  u kontaktu je i s organskim bojilom koje obasjano sunčevom svjetlošću postaje pobuđeno. Ovaj fenomen zove se fotopobuda i pri tome se oslobađaju elektroni iz pigmenta u poluvodički oksidni sloj. Regeneracija izgubljenog elektrona iz pigmenta vrši se redoks procesom u elektrolitu. Elektrolit je smjesa jodid/trijodid, koja je u kontaktu s pigmentom. Zadnji sloj je transparentni vodljivi oksid. Generirani elektropotencijal odnosi se na razliku između redoks potencijala u elektrolitu i Fermijeva nivoa elektrona unutar krutine. Elektroni izbačeni iz pigmenta difundiraju kroz  $\text{TiO}_2$  sloj u elektrodu, nakon toga kroz sloj vodljivog oksida te se javlja tok struje.

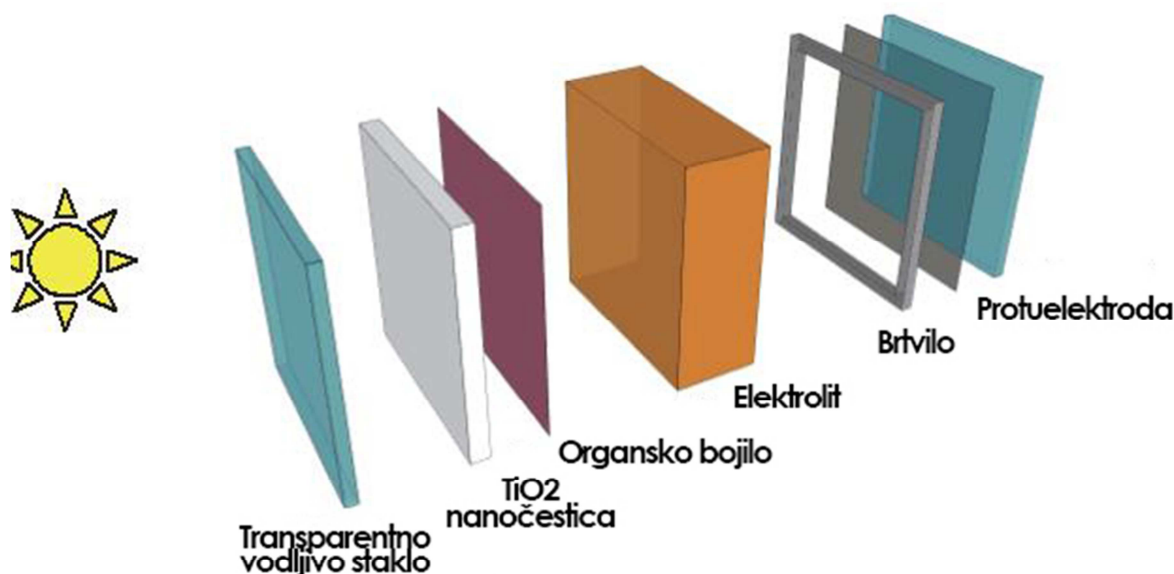
Mehanizam pretvorbe sunčeve svjetlosti u elektricitet može se objasniti preko pet osnovnih koraka procesa (a-e). Sunčeva svjetlost-fotoni pobuđuju elektrone iz organskog bojila na površini  $\text{TiO}_2$  zrna (a), elektroni se oslobađaju i kroz radnu elektrodu (poluvodič od  $\text{TiO}_2$  nanozrna) dolaze do vodljivog stakla (b). Organsko bojilo nadoknađuje elektron preko jodid iona (c), a nastali trijodid difundira do protu elektrode (d), gdje trijodid prelazi u jodid ion (e). Na ovaj način je zatvoren ciklus i ako se na elektrode spoji voltmetar može se izmjeriti razlika potencijala od oko 0,4 V.



Koraci su:

D – organsko bojilo (antocijanini ili slični spojevi);  $D^*$  – pobuđeno bojilo;  
 $D^+$  – oksidirano bojilo;  $h\nu$  – energija fotona ( $h$  – Planckova konstanta,  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Js i  
 $\nu$  – valna duljina fotona)

Ćelije s fotoosjetljivim pigmentima ovise o poroznom sloju nanokristaličnog titan(IV) oksida koji znatno povećava površinu materijala. Svjetlom generirani fotoni se iz "fotoosjetljivih bojila" predaju  $\text{TiO}_2$  sloju n-tipa, a šupljine apsorbiraju elektrone na drugoj strani bojila. Električni krug se zatvara redoks vezom u elektrolitu, koji može biti tekućina ili krutina. Ovaj tip ćelije osigurava fleksibilniju upotrebu materijala i tipično se proizvodi printanjem filma i/ili upotrebom ultrazvučnih štrcaljki što omogućava nižu cijenu nego kod masivnih solarnih ćelija. Međutim, bojila u ovim ćelijama također trpe degradaciju pod utjecajem topline radi UV svjetla, a kućište ćelija je teško zabrtviti zbog otopina korištenih u uređaju. Komercijalnu proizvodnju DSSC solarnih modula započela je britanska tvrtka *G24i Innovations* 2009. godine. DSSC dizajn (Slika 6.) uključuje niz različitih komponenti kao što su staklena podloga, poluvodički sloj nanočestica  $\text{TiO}_2$ , organsko bojilo, elektrolit i protu elektroda.<sup>4</sup>



**Slika 6.** Tipična konfiguracija DSSCa<sup>4</sup>



### 1.5.1. TiO<sub>2</sub> nanočestice

DSSC ima nisku efikasnost, pa profesor Gratzel koristi porozne TiO<sub>2</sub> nanočestice za anodni materijal. TiO<sub>2</sub> sloj je negativno dopiran. Prednosti TiO<sub>2</sub> uključuju visoku osjetljivost i visoku stabilnost strukture pod sunčevim zračenjem i nisku cijenu. Tipična veličina čestice je 8-10 nm, debljina TiO<sub>2</sub> filmova je 2-20 μm. Maximalna efikasnost dobije se uz debljinu sloja 12-24 μm ovisno o bojilu i vrsti elektrolita. Međutim, TiO<sub>2</sub> apsorbira UV svjetlo, čiji je udjel u sunčevom spektru samo oko 5%.

## 1.6. ORGANSKA BOJILA

Boja molekula je ključna komponenta za DSSC kako bi imale veću sposobnost bolje apsorpcije fotona vidljive svjetlosti. Međutim, visoka cijena rutenij bojila je važan faktor koji sprječava masovnije proizvodnje DSSCa.

Organska bojila, uključujući prirodne pigmente i sintetska organska bojila imaju princip "primatelj-davatelj". Strukturom, naziva "push-pull", poboljšava se gustoća struje i apsorpcija u crvenom i infracrvenom području. Prirodna bojila poput, klorofila, karotena i antocijanina su lako dostupna u listovima, cvijeću i voću.<sup>5</sup>

### 1.6.1. Antocijanini

Riječ antocijanin dolazi od dvije grčke riječi, anthos (cvijet) i kynos (plavo). Antocijanini su grupa biljnih pigmenata, a odgovorni su za boje voća, cvijeća i povrća. Najčešće se ekstrahiraju iz grožđa, višanja, crvenog kupusa, te iz bobica bazge ili crnog ribizla. U prirodi je identificirano više od 300 vrsta antocijana. Iz strukturnih varijacija -H, -OH i -OCH<sub>3</sub> grupa na B-prstenu proizilazi 6 različitih aglikona antocijanina: pelargonidin, cianidin, delfinidin, peonidin, petunidin i malvidin. Osim pelargonidina, grožđe sadrži svih 5 vrsta antocijanida, s malvidinom i delfinidinom kao dominantnima. Cianidin je najčešći antocijanin u prirodi i ekstrakti crvenog zelja, crne mrkve i bobica bazge su u cijelosti na bazi cianidina. Antocijanini su reaktivne molekule. One koje sadrže orto-fenolne grupe (cianidin, petunidin i delfinidin) su više podložne oksidaciji i stvaraju komplekse s metalnim ionima.

Antocijanini u prirodi postoje kao glikozidi. Aglikoni koji mogu nastati kiselinskom ili enzimskom hidrolizom su izuzetno nestabilni. Glikozidna supstitucija

povećava stabilnost i vodotopljivost. Na stabilnost antocijanina utječu koncentracija, svjetlo i molekularni pigmentacijski efekti. Pigmentni antocijanini pokazuju veću stabilnost kada su prisutni u većim koncentracijama. Ispitivanja su pokazala da stabilnost antocijanina raste kako se smanjuje aktivnost vode. Ova grupa ima više od 150 topljivih pigmenata u vodi koji su vrlo rašireni u carstvu biljaka. Na promjenu boje antocijanina mogu utjecati i enzimi. Gubitak boje rezultat je smanjenja topljivosti antocijanina i njegove pretvorbe u bezbojne produkte.

### **1.6.2. Ekstrakt cvijeta hibiskusa**

Kao organsko bojilo može se koristiti i ekstrakt cvijeta hibiskusa. Modificirani postupak ekstrakcije cvijeta hibiskusa<sup>6</sup> može se provesti na sljedeći način: obojene latice se odvoje, isperu destiliranom vodom i osuše sušilom za kosu. Latice se zatim pravilno usitne u tarioniku. Prenesu se laboratorijsku čašu u 95%tnu otopinu etanola i zagrijavaju na 45 °C u trajanju od 40 min. Boja koja se dobije iz ekstrakta hibiskusa je tamno crvena. Tako dobivena boja se filtrira i pravilno pohrani vodeći računa da se izravno ne izlaže sunčevoj svjetlosti. Bez daljnjeg pročišćavanja koristi se u pripravi DSSCa.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1 CILJ RADA

Cilj rada je određivanje osnovnih parametara koji utječu na pripravu nanokristaličnog sloja  $\text{TiO}_2$  za izradu Gratzelovih solarnih ćelija.

## 2.2. OPIS PRIBORA I KEMIKALIJA

U eksperimentalnom radu su korišteni:

- Nanokristalični  $\text{TiO}_2$  – oznake P25, srednji promjer čestica je 25 nm, proizvođač Degussa, Njemačka
- Sušeni cvijet od hibiskusa
- " $\text{KI}_3$ " u etilen glikolu (smjesa KI i I)
- etilni alkohol, p.a. 96%, proizvođač Kemika, Zagreb, Hrvatska
- octena kiselina 96%, proizvođač Gram-mol, Hrvatska
- destilirana voda provodnosti  $3\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$
- deterdžent za pranje suđa
- selotejp
- ahatni tarionik i tučak
- prazna šprica
- vodljiva stakalca (25 x 25 mm)
- multimetar
- mikroskopsko stakalce
- satno staklo
- boca ispiralica s vodom
- boca ispiralica s etanolom
- stezaljke ili štipaljke za spajanje stakalca
- vateni štapić ili jastučić
- izvor jakog svjetla (električna žarulja ili sunčeva svjetlost)

### 2.2.1. Priprema TiO<sub>2</sub> paste

U ahatni tarionik prenese se 0,5 g nanopraha TiO<sub>2</sub> i doda nekoliko kapi vrlo razrijeđene octene kiseline. Tučkom intenzivno miješati prah i dodavati po nekoliko kapi kiseline dok se ne dobije jednolična koloidna suspenzija (Slika 7.). Gustoća pripravljene koloidne suspenzije (paste) mora biti slična konzistenciji paste za zube. Doda se kap deterdženta za pranje suđa koji služi kao sredstvo za kvašenje. Radi lakšeg prenošenja paste na stakalce koristi se i šprica. U slučaju da se pasta osuši treba dodati još malo razrijeđene octene kiseline. Korištenjem šprice umanjuju se gubitci paste.



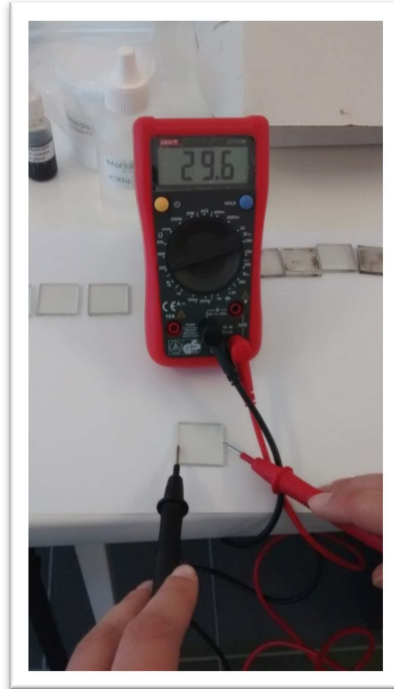
Slika 7. Priprema TiO<sub>2</sub> paste u tarioniku

### 2.2.2. Postupak izrade fotonaponskih ćelija

Pripravljene su dvije serije fotonaponskih ćelija. Postupak njihove izrade sastoji se od 4 osnovne faze:

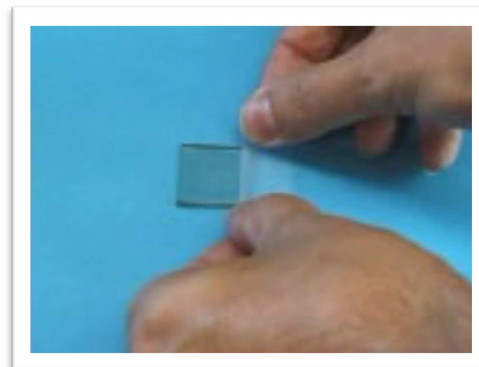
- 1) izrada stakalca s poroznim slojem TiO<sub>2</sub>
- 2) izrada stakalca s vodljivim slojem ugljika
- 3) spajanje tih stakalaca uz dodatak otopine KI<sub>3</sub>
- 4) provjera funkcionalnosti pripremljenih ćelija

1) **Faza:** postupak izrade pločice s poroznim slojem nanokristaličnog  $\text{TiO}_2$  (katoda)  
Odredi se vodljiva strana stakalca s tankim slojem  $\text{SnO}_2$ . Koristeći multimeter (Slika 8.)  
izmjeri se otpor, koji bi na vodljivoj strani trebao iznositi od 20-30  $\Omega$ .



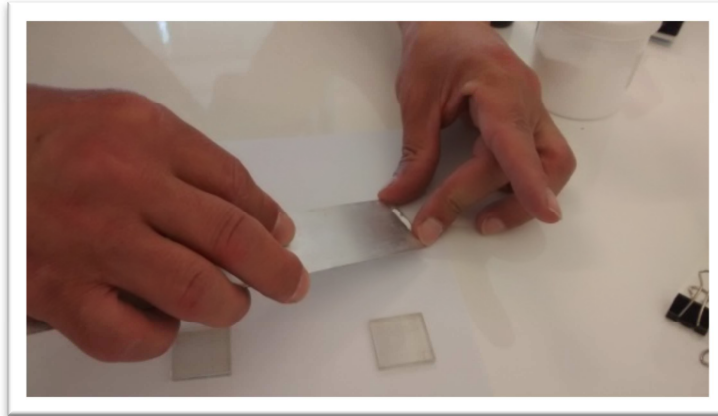
**Slika 8.** Određivanje vodljive strane stakalca

Stakalce se sa tri strane zalijepi ljepljivom trakom (2-3 mm od ruba) (Slika 9.).  
Slobodnu površinu stakalca potrebno je obrisati vatenim jastučićem namočenim u  
etanol. Na dijelu stakalca bez ljepljive trake bit će spojno mjesto.



**Slika 9.** Priprema stakalca prije nanošenja paste, stavljanje ljepljive trake

Doda se mala količina  $\text{TiO}_2$  i mikroskopskim stakalcem ravnomjerno poravna po cijeloj površini stakalca prije nego se pasta osuši (Slika 10.). Debljina ljepljive trake je dovoljna za dobivanje  $\text{TiO}_2$  filma od 20-40  $\mu\text{m}$ .



**Slika 10.** Način nanošenja paste na stakalce pomoću mikroskopskog stakalca

Na električnom grijalu ili u laboratorijskoj peći stakalce se zagrijava 10-20 minuta (Slika 11.). Boja površine filma se mijenja u smeđe jer sredstvo za kvašenje i organsko otapalo izgaraju. Isključi se grijanje, a stakalce ostavi na grijanoj ploči dok se ne ohladi. Boja  $\text{TiO}_2$  filma treba ponovno posvijetliti, slično kao prije grijanja.



**Slika 11.** Fiksiranje  $\text{TiO}_2$  paste zagrijavanjem pri  
 $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ , brzina zagrijavanja  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Hladno stakalce se uroni u ekstrahirano bojilo (Slika 12.).  $\text{TiO}_2$  film apsorbira antocijanine i postaje ljubičast.



**Slika 12.** Uranjanje stakalca u bojilo

Stakalce se lagano ispere vodom kako bi se uklonili ostatci zrnaca od ekstrahiranog bojila. Nakon toga se ispere etanolom (Slika 13.) zbog uklanjanja vode iz pora  $\text{TiO}_2$  sloja. Stakalce poprima ružičastu boju od vodenog ekstrakta hibiskusa.



**Slika 13.** Ispiranje stakalca etanolom



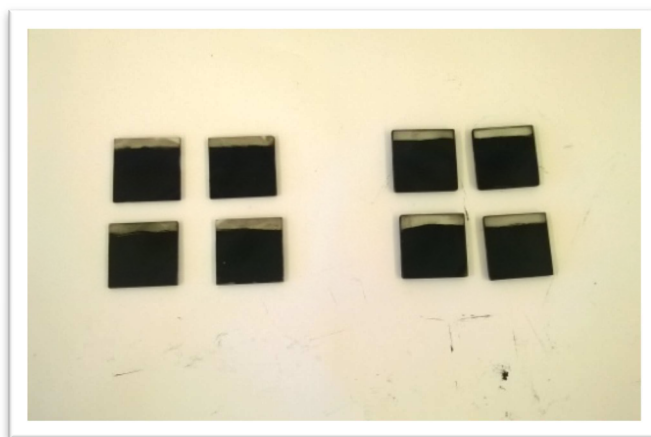
**2) Faza:** nanošenje vodljivog sloja ugljika na drugo stakalce (anoda)

Drugo stakalce prevuče se preko plamena tako da se s donje strane stakalca stvori ugljični film. Za bolje rezultate, stakalce treba brzo micati preko sredine plamena više puta (Slika 14.).



**Slika 14.** Nanošenje ugljičnog sloja

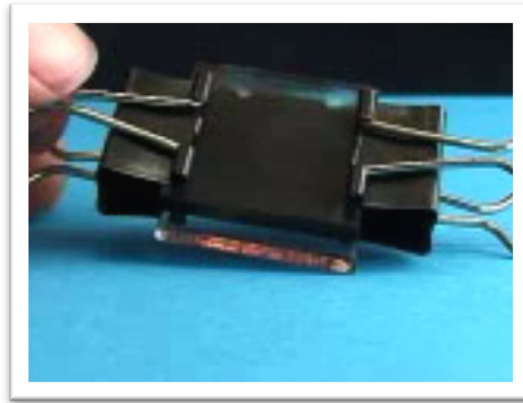
Vatnim štapićem jednoliko se rasporedi ugljični sloj po cijeloj površini stakalca (Slika 15.). Dio staklene pločice bez ugljičnog sloja služi za kontakt.



**Slika 15.** Stakalca s nanesenim ugljičnim slojem

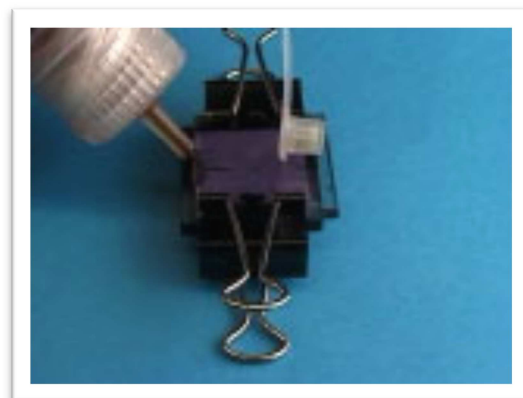
**3) Faza:** spajanje stakalaca te dodavanje  $KI_3$  otopine

Stakalca se sastave sa slojevima prema unutra, ali djelomično smaknuta (oko 0,5 cm) te se ne miču da se ne oštete slojevi. Stakalca se prihvate stezaljkama (Slika 16.).



**Slika 16.** Spojena stakalca učvršćena metalnim stezaljkama

Doda se kap otopine  $KI_3$  na suprotnim stranama stakalaca (Slika 17.). Otopina će se jednoliko rasporediti kroz porozni sloj radi kapilarnih sila. Otopina može izazvati koroziju stezaljki pa je potrebno spriječiti njihov dodir.



**Slika 17.** Dodavanje otopine  $KI_3$  između spojenih stakalaca

**4) Faza:** provjera funkcionalnosti pripremljenih ćelija

Provjera efikasnosti pripremljene solarne ćelije izvodi se mjerenjem induciranog napona osvjetljene fotonaponske ćelije kroz 7 dana (Slika 18.). Koristi se multimeter na kojem se izabere mjerno područje DC V od 2 V. Negativna elektroda je stakalce prevučeno s  $\text{TiO}_2$  slojem, a pozitivna elektroda je stakalce prevučeno s ugljikom. Osvjetljenoj ćeliji mjeri se napon i rezultati zapisuju u tablicu radi izvješća.



**Slika 18.** Mjerenje induciranog napona pripremljene ćelije

Pripravljene su dvije serije ćelija. U tablicama 1. i 2. prikazani su načini pripreme ćelija.

**Tablica 1.** Prva serija (probna) fotoćelija

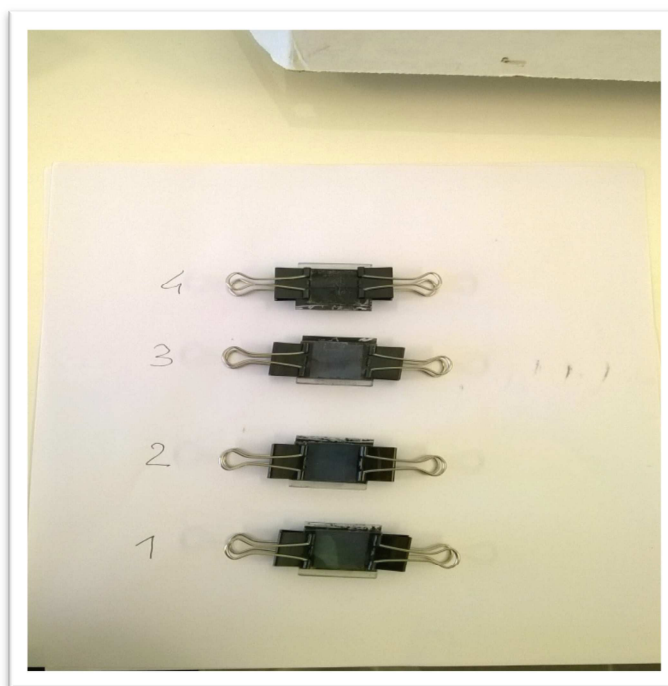
Oznaka solarne ćelije	Određivana viskoznost paste	Kontakt	Umetanje uzorka u fotoosjetljivom bojilu
<b>PSC1</b>	gusta	Ugljični sloj	Odmah izvađene
<b>PSC2</b>	gusta	Ugljični sloj	Odmah izvađene
<b>PSC3</b>	gusta	Grafitni sloj	Odmah izvađene
<b>PSC4</b>	gusta	Grafitni sloj	Odmah izvađene

**Tablica 2.** Druga serija fotoćelija

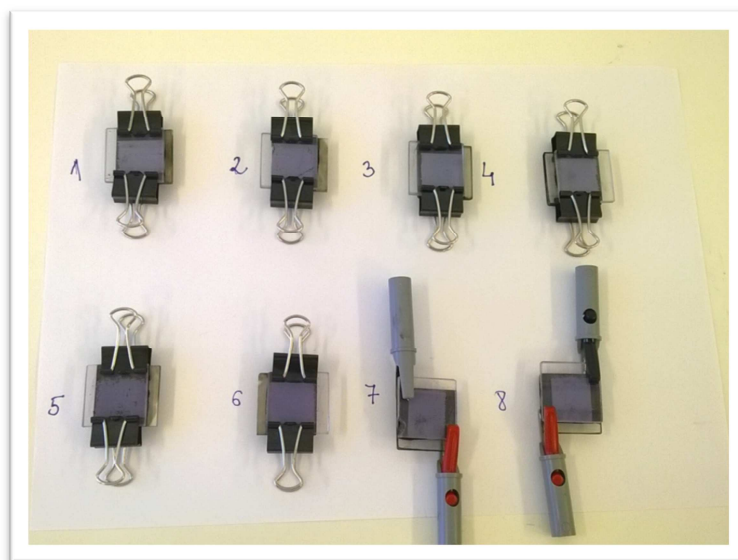
Oznaka solarne ćelije	Određivana viskoznost paste	Umetanje uzorka u fotoosjetljivom bojilu	Kontakt
<b>SC 1</b>	gusta	30 min	Obično staklo sa tekućim srebrom
<b>SC 2</b>	gusta	30 min	Obično staklo sa tekućim srebrom
<b>SC 3</b>	rijetka	Odmah izvađene	Vodljivo staklo
<b>SC 4</b>	rijetka	Odmah izvađene	Vodljivo staklo
<b>SC 5</b>	rijetka	Odmah izvađene	Obično staklo sa tekućim srebrom
<b>SC 6</b>	rijetka	Odmah izvađene	Obično staklo sa tekućim srebrom
<b>SC 7</b>	rijetka	30 min	Vodljivo staklo
<b>SC 8</b>	rijetka	30 min	Vodljivo staklo

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

Na slikama 21 i 22 prikazane su serije ćelija. Pripravljenim ćelijama mjereno je napon kroz 7 dana, što je prikazano u tablicama 3 i 4 te grafički na slikama 23 i 24.



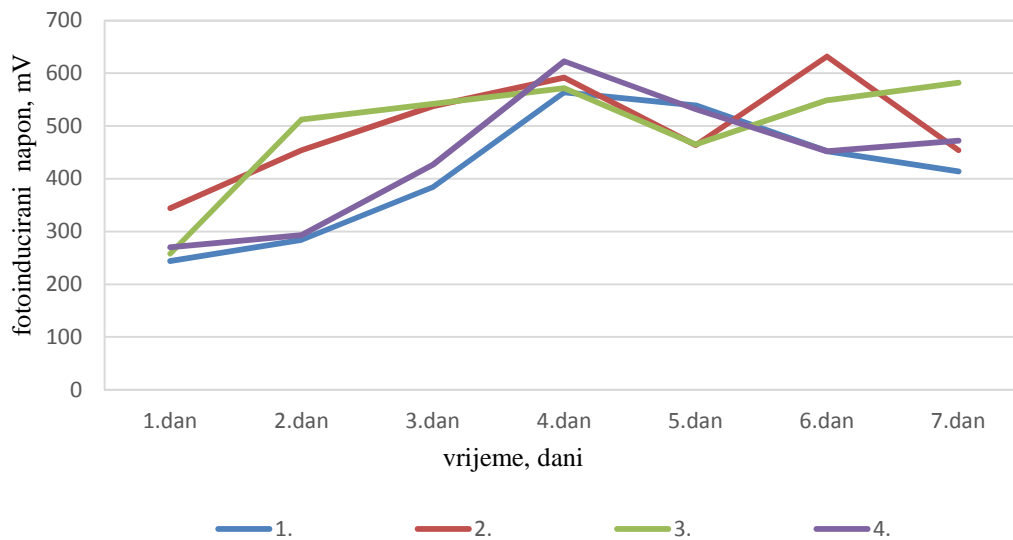
**Slika 21.** Prva serija ćelija



**Slika 22.** Druga serija ćelija

**Tablica 3.** Inducirani naponi pripremljenih ćelija uz bojilo vodeni ekstrakt hibiskusa mjereno kroz 7 dana (prva serija)

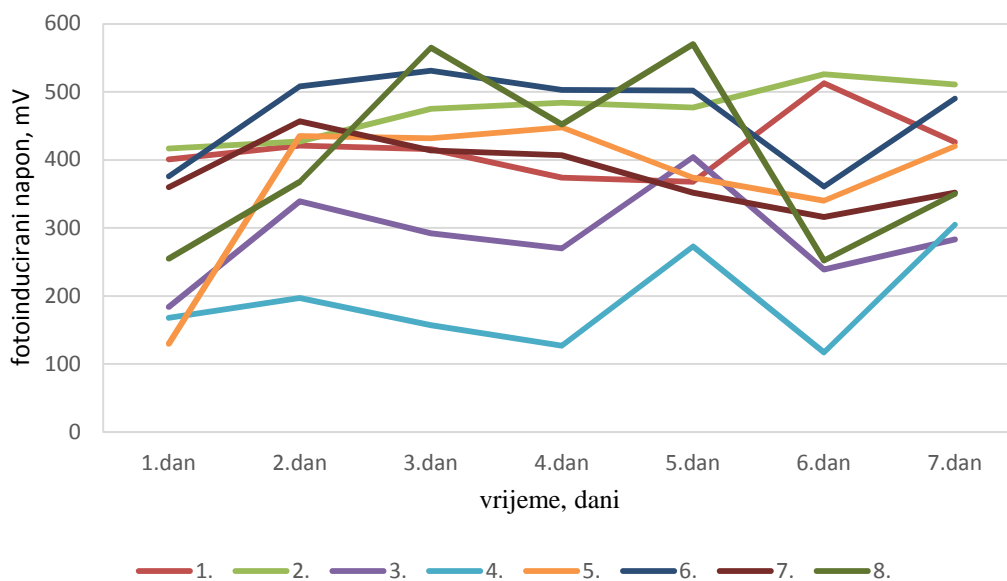
Oznaka solarne ćelije	1. dan	2. dan	3. dan	4. dan	5. dan	6. dan	7. dan
	<b>Fotoinducirani napon, mV</b>						
<b>PSC1</b>	244	284	384	564	539	452	414
<b>PSC2</b>	344	454	538	592	464	632	454
<b>PSC3</b>	258	512	542	572	465	549	582
<b>PSC4</b>	270	293	427	623	532	452	472



**Slika 23.** Ovisnost fotoinduciranog napona o vremenu za prvu seriju pripremljenih solarnih ćelija

**Tablica 4.** Inducirani napon pripremljenih ćelija uz bojilo vodeni ekstrakt hibiskusa mjereno kroz 7 dana (druga serija)

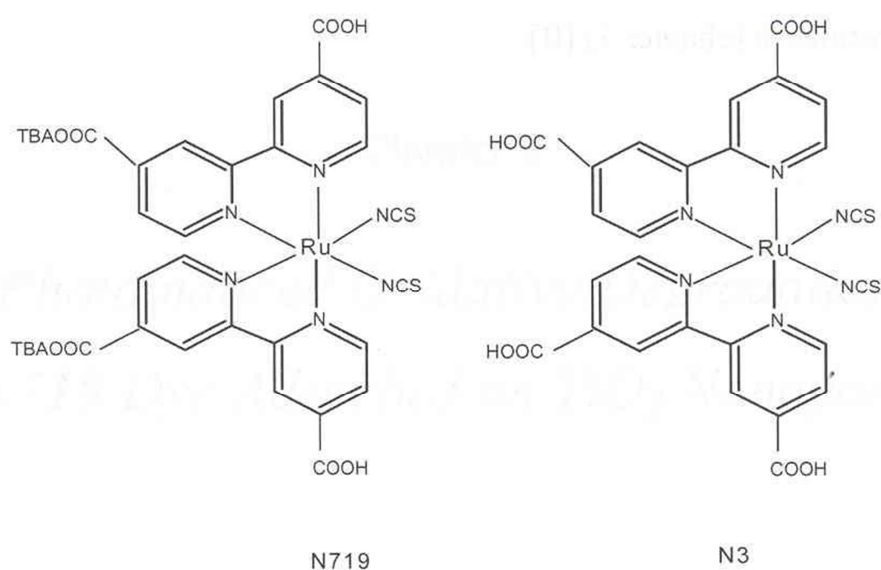
Oznaka solarne ćelije	1. dan	2. dan	3. dan	4. dan	5. dan	6. dan	7. dan
	<b>Fotoinducirani napon, mV</b>						
<b>SC1</b>	401	421	416	374	368	513	426
<b>SC2</b>	417	427	475	484	477	526	511
<b>SC3</b>	184	339	292	270	404	239	283
<b>SC4</b>	168	197	157	127	273	117	305
<b>SC5</b>	130	435	432	448	374	340	420
<b>SC6</b>	376	508	531	503	502	361	490
<b>SC7</b>	360	457	414	407	352	316	352
<b>SC8</b>	255	368	565	452	570	252	350



**Slika 24.** Ovisnost fotoinduciranog napona o vremenu za drugu seriju pripremljenih solarnih ćelija



Priprava fotonaponskih ćelija na osnovi nanokristaličnog TiO<sub>2</sub> može se izvesti u laboratoriju uz niske troškove i uz ne zahtjevnu opremu. Uspjeh priprave ovisi o kvaliteti priprave nanokristaličnog sloja TiO<sub>2</sub> te o vrsti fotoosjetljivog organskog bojila. Komercijalne ćelije proizvode se strojnim nanošenjem TiO<sub>2</sub> sloja postupkom sitotiska ili naprskavanjem paste TiO<sub>2</sub> i na taj način se dobije jednolika debljina sloja, a kao fotoosjetljivo bojilo koriste se skupi kompleksni spojevi s rutenijem kao centralnim ionom, komercijalnih oznaka N719 i N3<sup>7</sup> (Slika 25.). Za laboratorijsku pripravu DSSCa obično se koriste ekstrakti iz bobičastog voća, npr. kupine, borovnice, maline i drugih, te se dobiju naponi na ćeliji oko 440 mV<sup>8</sup>.



**Slika 25.** Molekulske strukture komercijalnih organskih bojila na osnovi rutenija, oznaka N719 i N3<sup>8</sup>

U ovom radu kao fotoosjetljivo bojilo upotrijebljen je ekstrakt cvijeta hibiskusa, kao potencijalno učinkovito sredstvo. U literaturi je relativno dobro opisan način priprave TiO<sub>2</sub> paste, o čijoj gustoći ovisi kompaktnost nanokristaličnog sloja, dok je o postupku nanošenja i kvaliteti ugljičnog sloja na protuelektrodu vrlo malo podataka. Stoga je u radu pripremljena probna serija ćelija prikazana u tablici 1, gdje su dvije ćelije pripremljene uz nanošenje ugljičnog sloja pomoću parafinske svijeće ili plinskog upaljača, a druge dvije nanošenjem sloja pomoću grafitne olovke. Dobiveni fotonaponi su zadovoljavajući (tablica 3 i slika 23), ali u kontaktu sa elektrolitom grafitni sloj lako bi se skidao. Također, ćelije s grafitnim slojem trebalo je češće osvježiti dodatkom

otopine  $KI_3$ .  $TiO_2$  pasta pripremljena prema priloženim uputama<sup>8</sup> relativno je gusta. Ovako pripravljena teško se jednoliko nanosila na stakalce, a također primijećene su i nakupine  $TiO_2$  zrna koje nisu homogeno raspoređena u pasti, slika 26.



Slika 26. Izgled nanesenog  $TiO_2$  sloja sa nehomogeniziranim nakupinama  $TiO_2$  zrna, povećanje 40X

Dobiveni  $TiO_2$  slojevi na stakalcu bili su nešto deblji od preporučenih 20-40  $\mu m$  što je rezultiralo pucanjem sloja  $TiO_2$  prilikom zagrijavanja u peći.

Na osnovi dobivenih rezultata iz probne serije pripremljenih solarnih ćelija utvrđeno je da pripravljena pasta treba biti rjeđa u odnosu na opisani postupak u tehničkim uputama<sup>8</sup>, naneseni  $TiO_2$  slojevi trebaju biti jednoliki i da ne prelaze debljinu 30  $\mu m$  (debljina izolirane trake po rubovima stakalca). Također, ugljični sloj na anodi nanesen plamenom pokazao se kao bolji, jer je bio jednolikiji te su ćelije imale dulju aktivnost bez naknadnog dodavanja  $KI_3$  otopine. U tablici 2 dati su osnovni parametri pripreme osam solarnih ćelija, gdje se kombiniralo s gustoćom paste  $TiO_2$  i duljinom kontakta  $TiO_2$  sloja s organskim bojilom. Solarne ćelije SC1, SC2, SC5 i SC6 kao kontakt (slobodni dio staklene pločice), imale su premaz s vodljivim srebrom, dok su ostale četiri bile samo s vodljivim staklom. Kontakti s vodljivim srebrom u početku, prvi dan, bili su odlični vodiči, a kasnije se sloj vodljivog srebra raspao. Raspad vodljivog srebra vjerojatno je uvjetovan reakcijom metalnih nanočestica srebra s otopinom  $KI_3$ . Veća gustoća paste, pored težeg nanošenja sloja  $TiO_2$  i pucanja sloja prilikom stabilizacije u peći, nije se dobro pokazala niti pri uranjanju u alkoholni ekstrakt hibiskusa. Dio  $TiO_2$  sloja je otpao što je posebno bilo vidljivo na pločicama solarnih ćelija SC1 i SC2, koje su bile 30 minuta uronjene u ekstrakt hibiskusa, a sloj  $TiO_2$  je nanesen s gustom pastom. Proba stabilizacije  $TiO_2$  sloja sušenjem na zraku pa prenošenjem na električno grijalo nije dalo postojan sloj  $TiO_2$ . Stoga su sve solarne ćelije (tablica 1 i tablica 2)

stabilizirane tako da se pločica s  $\text{TiO}_2$  slojem nakon uranjanja u organsko bojilo prenese u laboratorijsku peć te se temperatura diže od sobne do  $400\text{ }^\circ\text{C}$  uz brzinu zagrijavanja od  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Na ovaj način dobiveni su postojani  $\text{TiO}_2$  slojevi, kvalitetniji su bili oni pripremljeni iz rjeđe paste. Izmjereni fotonaponi na ćelijama bili su u rasponu od 130 do 565 mV (tablica 2). Dobru fotoaktivnost pokazale su i ćelije SC1 i SC2 pripremljene iz guste paste i 30 minuta uronjene u organsko bojilo, ali trebalo ih je svaki dan osvježavati otopinom  $\text{KI}_3$ . Vjerojatan razlog za to je postojanje kanala između ispucalih dijelova  $\text{TiO}_2$  na pločici kroz koje se elektrolit iscijedi. Solarna ćelija SC6 koja je imala sloj  $\text{TiO}_2$  pripravljen iz rijetke paste uz kratko uranjanje u organsko bojilo pokazala se kao najefikasnija za promatrano vrijeme od 7 dana. Ova ćelija zadržala je pet dana visoke vrijednosti fotonapona od oko 500 mV bez dodavanja otopine  $\text{KI}_3$ . Šesti dan fotonapon je bio 361 mV da bi nakon dodatka  $\text{KI}_3$  ponovno porastao do 500 mV. Za komercijalnu primjenu ovakvih solarnih ćelija ograničavajući faktor je upravo pad fotonapona uslijed sušenja elektrolita. Ovo je u praksi riješeno hermetičkim zatvaranjem solarne ćelije te korištenjem elektrolita u obliku gela.

## **4. ZAKLJUČCI**

Na osnovi dobivenih rezultata i rasprave mogu se izvući sljedeći zaključci:

- Moguća je priprava efikasne solarne ćelije na osnovi nanokristaličnog  $\text{TiO}_2$  uz fotoosjetljivo bojilo ekstrahirano iz cvijeta hibiskusa.
- Kvalitetan  $\text{TiO}_2$  nanokristalični sloj moguće je dobiti iz dobro homogenizirane rijetke paste, uz debljinu sloja do  $30 \mu\text{m}$ .
- Dovoljno je kratko uranjanje pločice s  $\text{TiO}_2$  slojem u alkoholni ekstrakt hibiskusa.
- Stabilizacija  $\text{TiO}_2$  sloja provodi se zagrijavanjem u laboratorijskoj peći od sobne temperature do  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  uz brzinu zagrijavanja od  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .
- Uz fotoosjetljivo organsko bojilo ekstrahirano iz hibiskusa moguće je dobiti solarne ćelije sa fotonaponima do  $600 \text{ mV}$ .

## **5. LITERATURA**

1. Y. Jiao, F. Zhang, S. Meng, Dye Sensitized Solar Cells Principles and New Design, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, 2000.
2. Lj. Majdanžić, Fotonaponski sustavi, Hrvatska stručna udruga za sunčevu energiju, Tehnička škola Ruđera Boškovića, Zagreb, 2013.
3. M. Gratzel, Dye Sensitized Solar Cells, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 4 (2003) 145–153.
4. P. Dabić, D. Barbir, Novi anorganski materijali, Laboratorijske vježbe, KTF, Split, 2011.
5. E. Stathatos, Dye Sensitive Solar Cells: A New Prospective to the Solar to Electrical Energy Conversion, Journal of Engineering Science and Technology Review, 5, (2012) 9-13.
6. N. T. M. Rosana, J. Amarnath.D, K.L.V Joseph, A. Suresh, S. Anandan, G. Saritha, Natural Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cell Applications, International Journal of Scientific & Engineering Research, 5 (2014) 340-344.
7. L. Deng, Dye-Sensitized Solar Cells with a Soli Hole Conductor, Disseratation, Mc University, Hamilton, USA, 2012.
8. G. P. Semestad, Nanocrystalline Solar Cell Kit: Recreating photosynthesis, The Institute of Chemical Education, ICE Publication 98-001, Madison, 1998.