Određivanje uspješnosti priprave fotonaponskih ćelija na osnovi nanokristaličnog TiO2

Varešković, Matea

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:167:154683

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ODREĐIVANJE USPJEŠNOSTI PRIPRAVE FOTONAPONSKIH ĆELIJA NA OSNOVI NANOKRISTALIČNOG TiO_2

ZAVRŠNI RAD

MATEA VAREŠKOVIĆ

Matični broj: 1260

Split, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMIJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ODREĐIVANJE USPJEŠNOSTI PRIPRAVE FOTONAPONSKIH ĆELIJA NA OSNOVI NANOKRISTALIČNOG TiO_2

ZAVRŠNI RAD

MATEA VAREŠKOVIĆ

Matični broj: 1260

Split, listopad 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

DETERMINATION OF THE PHOTOVOLTAIC CELLS PREPARATION SUCCESS BASED ON NANOCRYSTALLINE TiO_2

BACHELOR THESIS

MATEA VAREŠKOVIĆ

Parent number: 1260

Split, October 2018

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 03. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 29. studenoga 2017.

Mentor: prof. dr. sc. Pero Dabić
Pomoć pri izradi:

ODREĐIVANJE USPJEŠNOSTI PRIPRAVE FOTONAPONSKIH ĆELIJA NA OSNOVI NANOKRISTALIČNOG TiO_2

Matea Varešković, 1260

Sažetak: U radu je ispitivana efikasnost fotonaponskih ćelija pripravljenih na osnovi nanokristaličnog TiO_2, uz različitu viskoznost paste i debljine nanesenog tankog sloja TiO_2 na staklu. Kompaktnost sloja provjeravana je optičkim mikroskopom, a njegova mehanička otpornost provjeravana je metalnom špatulom.

Na nanokristalične TiO_2 filmove naneseno je fotoosjetljivo organsko bojilo ekstrahirano iz cvijeta hibiskusa. Na četiri staklene pločice nanesen je ugljični sloj pomoću plamena, a na ostale četiri pomoću grafitnog spreja. Inducirani napon je mjeren sedam dana te je na osnovi dobivenih vrijednosti zaključeno o efikasnosti fotonaponskih ćelija.

Najveću vrijednost induciranog fotonapona dale su fotoćelije pripravljene s tankim slojem nanokristaličnog TiO_2, iz paste manje viskoznosti, zagrijavanjem u laboratorijskoj peći od sobne temperature do 400 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °Cmin^{-1}. Grafitni sloj nanesen sprejem pokazao se kao efikasniji u odnosu na ugljični sloj nanesen plamenom, tj. ćelije s ugljičnim slojem, dobivene raspršivanjem pokazale su više vrijednosti fotoinduciranog napona.

Ključne riječi: nanokristalični TiO_2, fotonaponska ćelija, fotoosjetljivo bojilo

Rad sadrži: 34 stranice, 23 slike, 6 tablica, 10 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. **Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor – predsjednik**
2. **Doc. dr. sc. Damir Barbir – član**
3. **Prof. dr. sc. Pero Dabić - mentor**

Datum obrane: 25.10.2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR 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 03 date 29th November 2017.

Supervisor: Pero Dabić, Ph.D., full prof.
Technical assistance:

DETERMINATION OF THE PHOTOVOLTAIC CELLS PREPARATION SUCCESS BASED ON NANOCRYSTALLINE TiO_2

Matea Varešković, 1260

Abstract: This paper investigated the photovoltaic cells efficiency based on nanocrystalline TiO_2, with different viscosity of paste and thickness of thin TiO_2 layer applied to glass. The compactness of the layer was checked by an optical microscope, and its mechanical resistance was checked with a metal spatula.

On the nanocrystalline TiO_2 films, a photosensitive organic dye was filed, extracted from the hibiscus flower. On four glass tiles, the carbon layer was coated with flame, and the other four carbon layers were sprayed with graphite spray. The induced voltage was measured for seven days and based on the obtained values, the efficiency of photovoltaic cells was determined.

The highest value of the induced voltage had photocells prepared with a thin layer of nanocrystalline TiO_2, from a paste of less viscosity, by, heating in a laboratory oven from room temperature to 400 °C with a warming rate 10 °C min^{-1}. The graphite coating applied by the spray proved to be more efficient with respect to the carbon coating applied by the candle, i.e. the carbon-coated cell obtained by spraying, showed more value of the photoinduced voltage.

Keywords: nanocrystalline TiO_2, photovoltaic cell, photosensitive dye

Thesis contains: 34 pages, 23 figures, 6 tables, 10 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. **Miroslav Labor, Ph.D., associate prof. – chair person**
2. **Damir Barbir, Ph.D., assistant prof. – member**
3. **Pero Dabić, Ph.D., full prof. - supervisor**

Defence date: 25. October 2018

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library od 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 listopada 2018. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Peri Dabiću na brojnim savjetima i velikoj pomoći pri izradi ovog završnog rada.

Veliko hvala i svim mojim prijateljima i kolegama bez kojih studij ne bi prošao tako zanimljivo.

Hvala cijeloj mojoj obitelji koja je na bilo koji način pomogla prilikom mog studiranja.

Najveće hvala mojim roditeljima i sestrama na velikoj podršci, strpljenju, povjerenju te ogromnom razumijevanju i bezgraničnoj ljubavi.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Ekstarahirati fotoosjetljivo bojilo iz 10 g suhog cvijeta hibiskusa te ga koncentrirati grijanjem pri 60 °C na volumen od 50 ml.
- Na vodljivoj strani staklenih pločica nanijeti tanki sloj nanokristaličnog TiO_2 na staklu, po četiri uzorka s dvije različite viskoznosti paste nanokristaličnog TiO_2 uz optimalne uvjete sušenja tankog filma i pečenja tankog sloja. Nakon pečenja TiO_2 sloja na pločice dodati ekstrahirano organsko fotoosjetljivo bojilo.
- Na četiri staklene pločice nanijeti ugljični sloj pomoću plamena, a na ostale četiri pomoću grafitnog spreja.
- Digitalnim mikroskopom snimiti dobivene filmove pečenog nanokristaličnog TiO_2 na stakalcima te zaključiti o kompaktnosti TiO_2 filma za različite viskoznosti TiO_2 paste. Napraviti snimke ugljičnog filma dobivenog plamenom i grafitnim sprejem.
- Spojiti staklene pločice s TiO_2 slojem i pločice s ugljičnim slojem te dodati potreban elektrolit.
- Za svaku fotoćeliju tjedan dana mjeriti inducirani fotonapon uz iste uvjete osvjetljavanja te zaključiti o njihovoj efikasnosti s obzirom na način priprave nanokristaličnog TiO_2 i ugljičnog sloja.

SAŽETAK

U radu je ispitivana efikasnost fotonaponskih ćelija pripravljenih na osnovi nanokristaličnog TiO_2, uz različitu viskoznost paste i debljine nanesenog tankog sloja TiO_2 na staklu. Kompaktnost sloja provjeravana je optičkim mikroskopom, a njegova mehanička otpornost provjeravana je metalnom špatulom.

Na nanokristalične TiO_2 filmove naneseno je fotoosjetljivo organsko bojilo ekstrahirano iz cvijeta hibiskusa. Na četiri staklene pločice nanesen je ugljični sloj pomoću plamena, a na ostale četiri pomoću grafitnog spreja. Inducirani napon je mjeren sedam dana te je na osnovi dobivenih vrijednosti zaključeno o efikasnosti fotonaponskih ćelija.

Najveću vrijednost induciranog fotonapona dale su fotoćelije pripravljene s tankim slojem nanokristaličnog TiO_2, iz paste manje viskoznosti, zagrijavanjem u laboratorijskoj peći od sobne temperature do 400 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °Cmin^{-1}. Grafitni sloj nanesen sprejem pokazao se kao efikasniji u odnosu na ugljični sloj nanesen plamenom, tj. ćelije s ugljenim slojem, dobivene raspršivanjem, pokazale su više vrijednosti fotoinduciranog napona.

Ključne riječi: nanokristalični TiO_2, fotonaponska ćelija, fotoosjetljivo bojilo

SUMMARY

This paper investigated the photovoltaic cells efficiency based on nanocrystalline TiO_2, with different viscosity of paste and thickness of thin TiO_2 layer applied to glass. The compactness of the layer was checked by an optical microscope, and its mechanical resistance was checked with a metal spatula.

On the nanocrystalline TiO_2 films, a photosensitive organic dye was filed, extracted from the hibiscus flower. On four glass tiles, the carbon layer was coated with flame, and the other four carbon layers were sprayed with graphite spray. The induced voltage was measured for seven days and based on the obtained values, the efficiency of photovoltaic cells was determined.

The highest value of the induced voltage had photocells prepared with a thin layer of nanocrystalline TiO_2, from a paste of less viscosity, by, heating in a laboratory oven from room temperature to 400 °C with a warming rate 10 °C min^{-1}. The graphite coating applied by the spray proved to be more efficient with respect to the carbon coating applied by the candle, i.e. the carbon-coated cell obtained by spraying, showed more value of the photoinduced voltage.

Keywords: nanocrystalline TiO_2, photovoltaic cell, photosensitive dye

Sadržaj

UVOD……...……1
1. OPĆI DIO 2
1.1. FOTONAPONSKE ĆELIJE..... 3
1.2. FOTONAPONSKI EFEKT 4
1.3. IZRADA FOTONAPONSKIH ĆELIJA 5
1.4. VRSTE FOTONAPONSKIH ĆELIJA..... 6
1.4.1. Ćelije na bazi kadmij telurida, CdTe 6
1.4.2. Ćelije na bazi bakar-indij-galij-selen, CIGS..... 7
1.4.3. Amorfne silicijeve ćelije, a-Si 8
1.4.4. Galij arsenidne ćelije, GaAs 8
1.5. ĆELIJE S FOTOOSJETLJIVIM BOJILIMA, GRATZELOVE ĆELIJE, DSSC . 9
1.5.1. TiO_2 nanočestice 12
1.6. FOTOOSJETLJIVA ORGANSKA BOJILA 13
1.6.1. Antocijanini 14
1.6.2. Ekstrakt cvijeta hibiskusa 15
2. EKSPERIMENTALNI DIO 16
2.1. CILJ RADA 17
2.2. KEMIKALIJE I PRIBOR..... 17
2.3. PRIPREMA TIO_2 PASTE 19
2.4. POSTUPAK IZRADE FOTONAPONSKIH ĆELIJA 19
2.4.1. Izrada stakalca s poroznim slojem TiO_2 19
2.4.2. Nanošenje vodljivog sloja ugljika i grafita na drugo stakalce (anoda)..... 20
2.4.3. Spajanje stakalca te dodavanje KI_3..... 21
2.4.4. Provjera funkcionalnosti pripravljenih ćelija..... 22
3. REZULTATI I RASPRAVA..... 24
4. ZAKLJUČCI..... 31
5. LITERATURA 33

UVOD

Sunce je glavni izvor elektromagnetskog zračenja koje prolazi atmosferom i neiscrpan je obnovljivi izvor energije. Fotonaponske (solarne) ćelije su najpoželjniji način iskorištavanja energije Sunca, ali zbog slabe efikasnosti i visoke cijene trenutno se ne koriste u velikoj mjeri. Solarne ćelije direktno pretvaraju solarnu energiju u električnu energiju, pa se obično koriste tamo gdje nije moguće dovesti neki drugi izvor energije, primjerice na satelitima, na znakovima uz ceste i slično.

Primjena fotonaponskih (solarnih) ćelija i iskorištavanje sunčeve energije prihvatljiv je način dobivanja električne energije koji bi mogao dosta smanjiti potrebu za fosilnim gorivima. Sadašnja tehnologija izrade sunčanih ćelija uglavnom je zasnovana na silicijevim fotonaponskim ćelijama, a razvijeni su i drugi tipovi fotonaponskih ćelija, kao što su sunčane ćelije u obliku tankih filmova i višeslojne ćelije.

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 solarnih ćelija, tj. omjer dobivene energije i ukupne energije koja dolazi u ćeliju. Tehnologija priprave solarnih 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]

1. OPĆI DIO

1.1. FOTONAPONSKE ĆELIJE

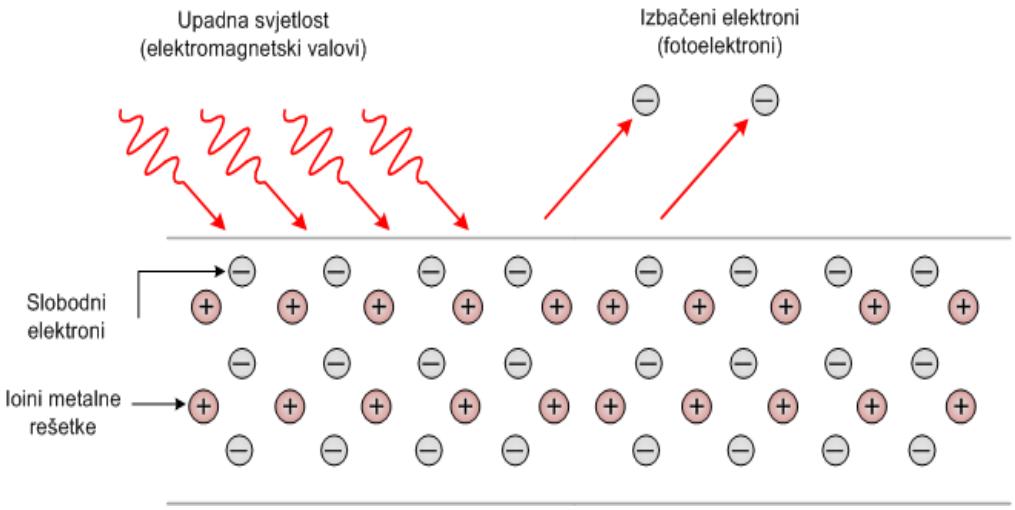
Fotonaponske ćelije su poluvodički elementi koji direktno pretvaraju energiju sunčeva zračenja u električnu energiju. Grupa ćelija tvori solarne module poznate i kao solarni paneli ili fotonaponske ploče. Energija proizvedena solarnim modulima primjer je obnovljive energije. Ćelije se koriste za detekciju svjetlosti ili drugih oblika elektromagnetskog zračenja blizu vidljivog spektra, na primjer detektori infracrvenog svjetla ili mjerenja intenziteta svjetlosti. Fotonaponske ćelije izrađuju se od silicija, a silicij je jedan od najzastupljenijih elemenata na Zemlji. 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.[2,3]

Slika 1. *Solarna ćelija izrađena od monokristaličnog silicija*[2]

1.2. FOTONAPONSKI EFEKT

Fotonaponski efekt ili fotoelektrični efekt otkrio je francuski fizičar Edmond Becquerel još davne 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.[4]

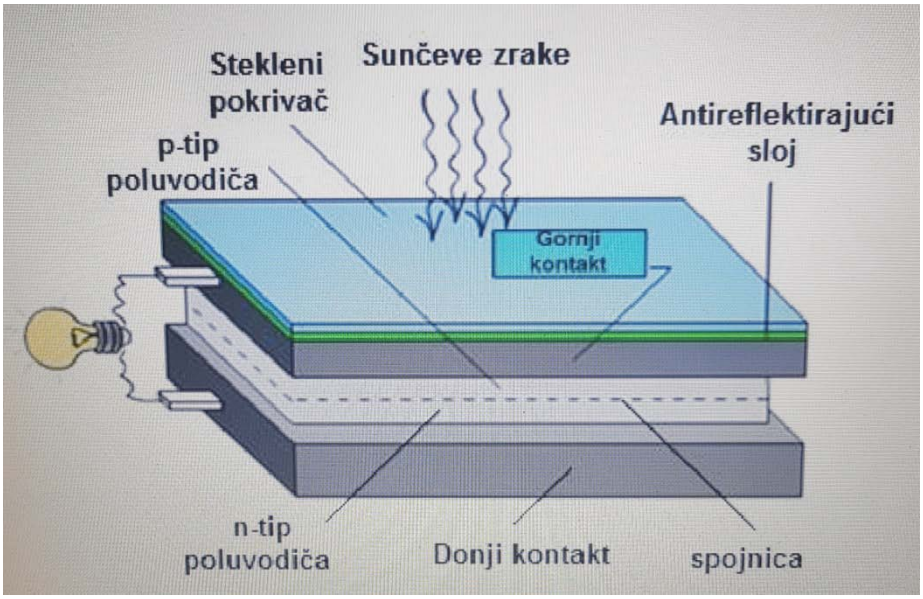


Slika 2. Prikaz fotoelektričnog efekta[1]

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.

Fotonaponske ćelije izgrađene su 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. Prilikom pada na površinu solarnog panela ti fotoni

predaju svoju energiju panelu i na taj način izbijaju negativno nabijene elektrone iz atoma. Izbijeni elektroni kreću se prema drugoj (negativnoj) strani panela i na taj način dolazi do razlike potencijala, tj. generira se električna energija *(slika 3)*.[3]



Slika 3. *Osnovna građa fotonaponske ćelije*[3]

1.3. IZRADA FOTONAPONSKIH 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. *fleat 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:

- Monokristalni silicij – proizvodi se rezanjem cilindričnog monokristala u tanke pločaste ćelije, ne pokrivaju potpuno pravokutni solarni modul bez značajnog gubitka rafiniranog silicija. Zato mnogi c-Si paneli imaju nepokrivene praznine u kutovima ćelije.

- Poli-ili multikristalni silicij – proizvodi se 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 (*Unites States Department of Energy*) pokazuju da je prodaja multikristalnog silicija već nadmašila prodaju monokristalnog.
- 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.

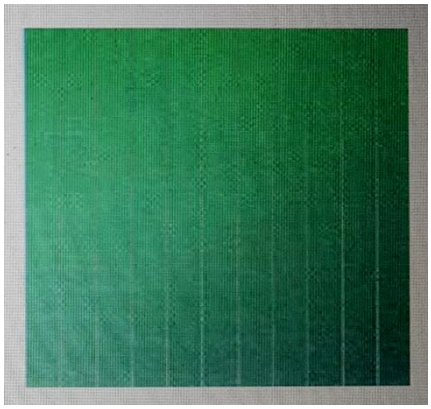
U novoj tehnologiji tankog filma primjenjuju se poluvodiči s tzv. izravnim zabranjenim pojasom, a njihove debljine mogu biti znatno manje uz bitno manji utrošak materijala, što uzrokuje nisku cijenu i mogućnost proizvodnje velikih količina ćelija. Solarne ćelije tankog filma pripadaju trećoj generaciji 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 znatno manje od klasičnih solarnih ćelija (27 do 30%).[4]

1.4. VRSTE FOTONAPONSKIH ĆELIJA

1.4.1. Ćelije na bazi kadmij telurida, CdTe

U ovim ćelijama koristi se tanki sloj kadmij telurida kao poluvodički sloj za apsorpciju i pretvorbu sunčeva svjetla u elektricitet. Kadmij prisutan u ćelijama je toksičan ako se ispusti u okoliš. Ispuštanje je nemoguće tijekom normalnog pogona ćelije i malo vjerojatno u slučaju požara na stambenom krovu. Na *slici 4* prikazana je

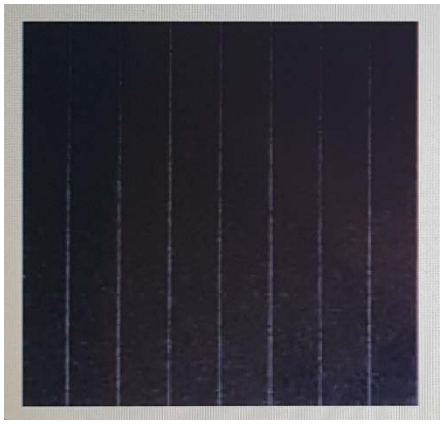
solarna ćelija od kadmijeva telurida. Kvadratni metar CdTe sadrži otprilike istu količinu kadmija kao jedna nikal-kadmij baterija tipa C u stabilnijem i slabije topljivom obliku.



Slika 4. Solarna ćelija na bazi kadmijeva telurida (CdTe)[4]

1.4.2. Ćelije na bazi bakar-indij-galij-selen, CIGS

CIGS *(Slika 5)* je materijal direktnog energetskog procjepa. Ima najveću učinkovitost među materijalima tankog filma. Tradicionalne metode proizvodnje obuhvaćaju procese u vakuumu uključujući umjetno isparavanje i raspršivanje.



Slika 5. Solarna ćelija na bazi bakar-indij-diselenida (CIS)[4]

1.4.3. Amorfne silicijeve ćelije, a-Si

Ovaj tip ćelije može pretvoriti 1000 W/m² sunčevog zračenja u 50 W električne energije s površinom ćelija od 1 m². Ukoliko se tanki film silicija prevuče na staklu ili nekoj drugoj podlozi to se naziva amorfna ili tankoslojna ćelija. Debljina sloja iznosi manje od 1 μm, stoga su troškovi proizvodnje manji u skladu s niskom cijenom materijala. Međutim iskoristivost amorfnih ćelija (*slika 6)* je puno niža u usporedbi s drugim tipovima ćelija na bazi silicija. Prvenstveno se koristi u opremi gdje je potrebna mala snaga (satovi, džepna računala) ili kao element fasade.

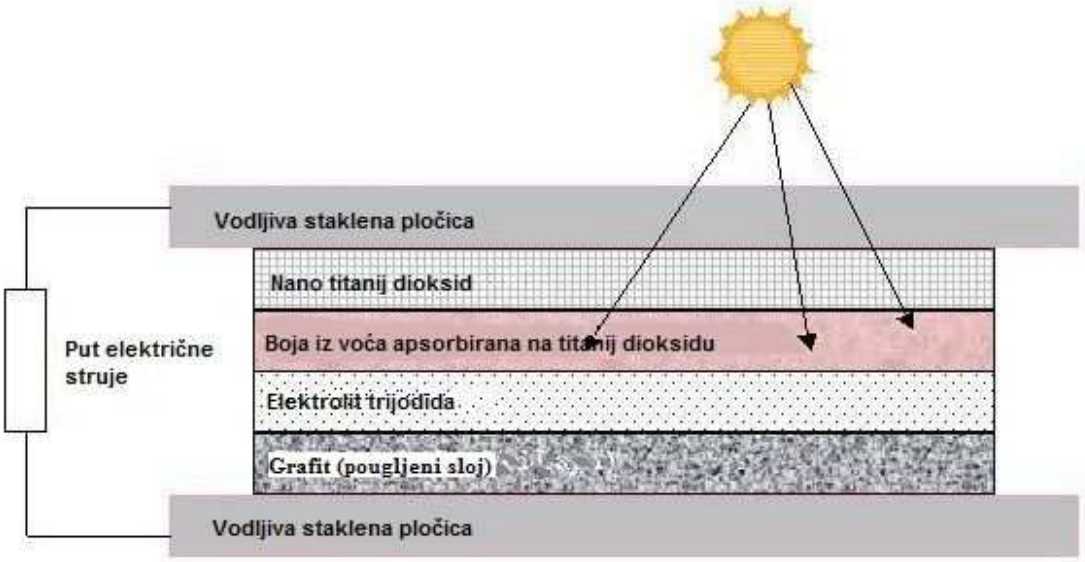
Slika 6. Amorfna silicijeva ćelija (a-Si)[4]

1.4.4. Galij arsenidne ćelije, GaAs

Galij arsenid je poluvodič napravljen iz mješavine galija i arsena. Pogodan je za upotrebu u višeslojnim i visoko učinkovitim ćelijama. Ima visoku apsorpciju pa je potrebna debljina od samo nekoliko mikrona da bi apsorbirao sunčeve zrake. Relativno je neosjetljiv na toplinu i zračenja u usporedbi sa Si ćelijama. Zbog visoke cijene koristi se u svemirskim programima i u sustavima s koncentriranim zračenjem gdje se štedi na ćelijama.

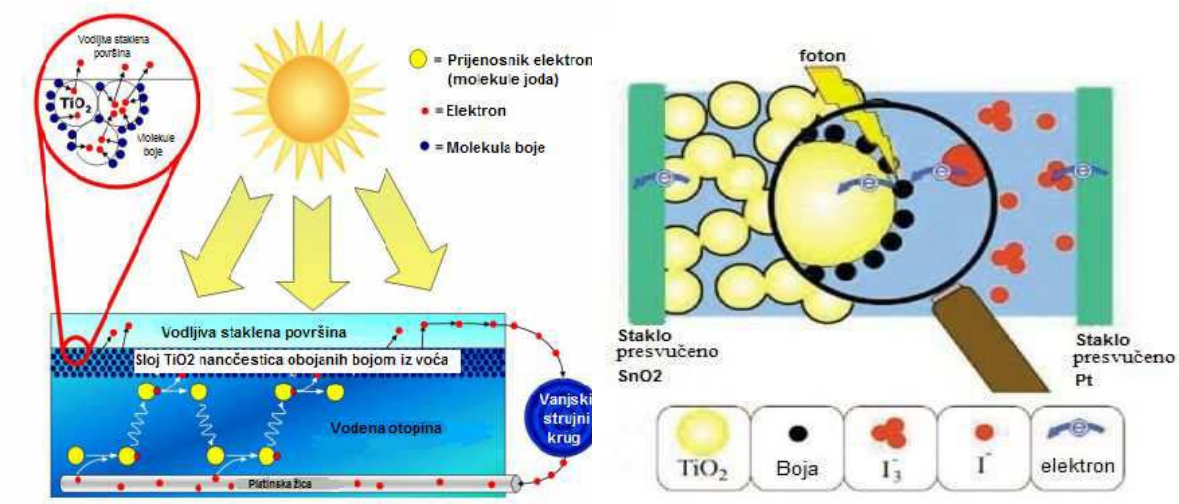
1.5. ĆELIJE S FOTOOSJETLJIVIM BOJILIMA, GRÄTZELOVE ĆELIJE, DSSC

Ćelije s fotoosjetljivim bojilima DSSC (eng. *Dye Sensitive Solar Cells*) je razvio prof. Michael Grätzel. 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. Ćelije na osnovi DSSC mogu se 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 su također jeftine, a imaju učinkovitost oko 12%. Poseban oblik takvih fotonaponskih ćelija su tzv. Grätzelove solarne ćelije gdje se pored nanokristaličnog TiO_2 praha primjenjuje i fotoosjetljivo organsko bojilo iz bobičastog voća. Shematski prikaz Grätzelove ćelije prikazan je na *slici 7*.[5]



Slika 7. Shematski prikaz Grätzelove solarne ćelije[5]

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. Mehanizam djelovanja fotonaponske ćelije na osnovi nanokristaličnog TiO_2 prikazan je na *slici 8*.[5]



Slika 8. Mehanizam djelovanja fotonaponske ćelije na bazi nanokristaličnog TiO_2[6]

Procesi koji se odvijaju u ovakvoj fotonaponskoj ćeliji slični su fotosintezi, gdje organski pigmenti (klorofil i drugi) sunčevo svjetlo pretvaraju u kemijsku energiju. U *tablici 1* dana je usporedba između Grätzelove fotonaponske ćelije i fotosinteze.

Tablica 1. *Sličnost Grätzelove fotonaponske ćelije i fotosinteze*[5]

Podsustav	Grätzel solarna ćelija	Fotosinteza
akceptori elektrona	nanočestice titanova (IV) oksida	ugljikov (IV) oksid
donori elektrona	trijodidni elektrolit	Voda
apsorberi fotona	bojilo iz voća	Klorofil

Kada fotoni pogode čestice klorofila javlja se foto-inducirani naboj uslijed čega mogu izbaciti elektrone. Glavna komponenta DSSC-a je poluvodički materijal sa širokim područjem prijelaza – nanokristalični TiO_2. On je nanesen u tankom sloju na vodljivi oksid, obično SnO_2 na staklu. Sloj 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 TiO_2 sloj u elektrodu, nakon toga kroz sloj vodljivog oksida te se javlja tok struje.

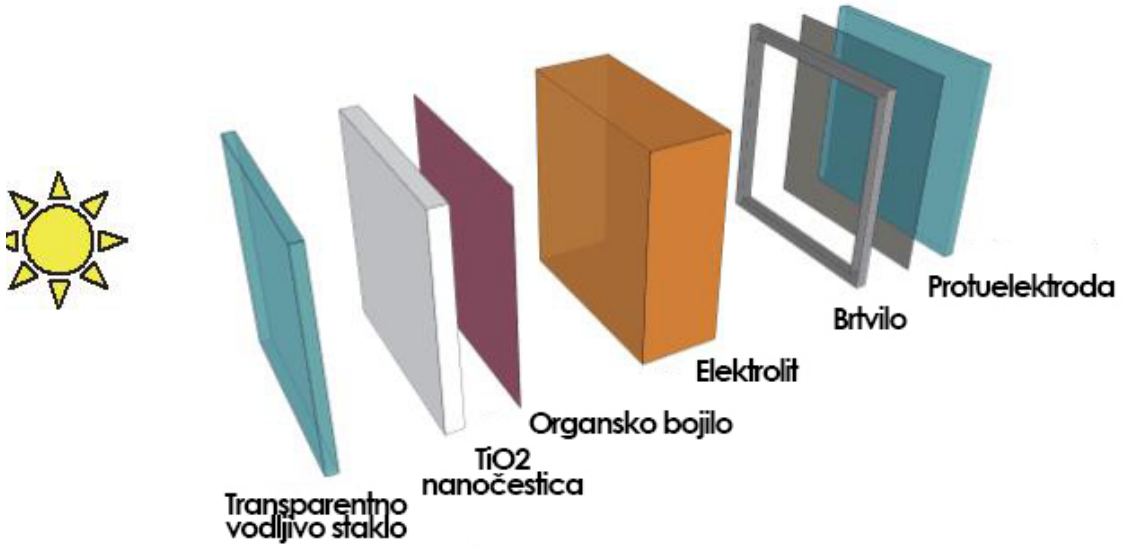
Mehanizam pretvorbe sunčeve svjetlosti u elektricitet može se objasniti preko pet osnovnih koraka procesa (a-e). Sunčeva svjetlost-fotoni pobuđuju elektrone iz organskog bojila na površini TiO_2 zrna (a), elektroni se oslobađaju i kroz radnu elektrodu (poluvodič od TiO_2 nanozrna) dolaze do vodljivog 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 oko 0,4 V.

a) $D + h\nu \rightarrow D^*$
b) $D^* \rightarrow D^+ + e^-$
c) $D^+ + I^- \rightarrow I_3^- + D$
d) I_3^- difundira do protu elektrode
e) $I_3^- \rightarrow I^-$, difundira do molekule organskog bojila

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 ν - valna duljina fotona).

Ćelije s fotoosjetljivim pigmentima ovise o poroznom sloju nanokristaličnog titanova (IV) oksida koji znatno povećava površinu materijala. Svjetlom generirani fotoni se iz fotoosjetljivih bojila predaju 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 *G24 i Innovations* 2009. godine. DSSC dizajn *(Slika 9)* uključuje niz različitih komponenti kao što su staklena podloga, poluvodički sloj nanočestica TiO_2, organsko bojilo, elektrolit i protu elektroda.[5]



Slika 9. Tipična konfiguracija DSSC-a[5]

1.5.1. TiO_2 nanočestice

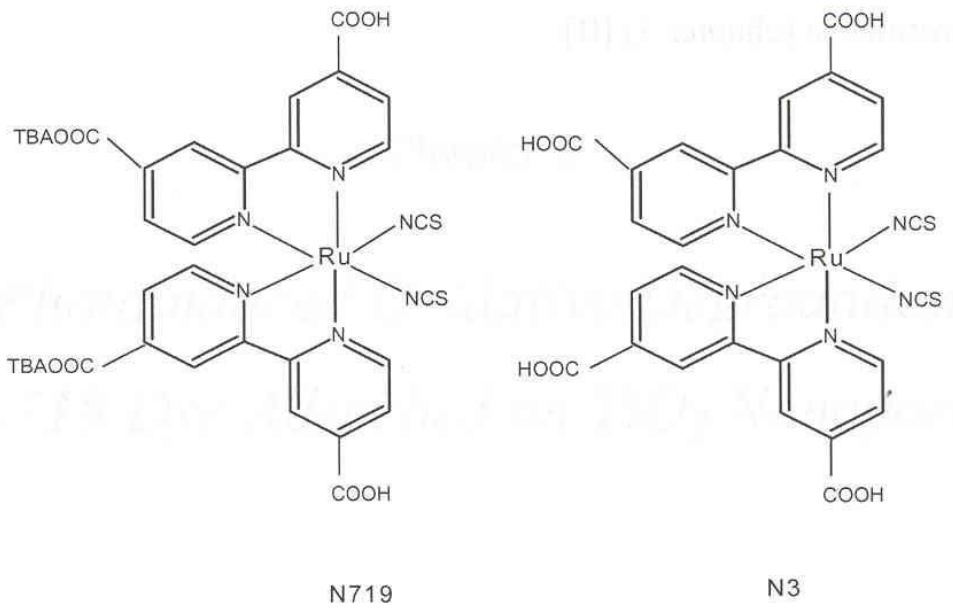
DSSC ima nisku efikasnost pa profesor Grätzel koristi porozne TiO_2 nanočestice za anodni materijal. TiO_2 sloj je negativno dopiran. Prednosti TiO_2 uključuju visoku osjetljivost i visoku stabilnost strukture pod sunčevim zračenjem i nisku cijenu. Tipična veličina čestice je 8-10 nm, debljina TiO_2 filmova je 2-20 μm. Maksimalna efikasnost dobije se uz debljinu sloja 12-24 μm ovisno o bojilu i vrsti elektrolita. Međutim, TiO_2 apsorbira UV svjetlo, čiji je udjel u sunčevom spektru samo oko 5%.

1.6. FOTOOSJETLJIVA ORGANSKA BOJILA

Boja molekula je ključna komponenta za DSSC kako bi imale veću sposobnost apsorpcije fotona vidljive svjetlosti. Međutim, visoka cijena rutenij bojila je važan faktor koji sprječava masovniju proizvodnju DSSC-a.

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.[6]

Priprava fotonaponskih ćelija na osnovi nanokristaličnog TiO_2 može se izvesti u laboratoriju uz niske troškove i uz nezahtjevnu opremu. Uspjeh priprave ovisi o kvaliteti priprave nanokristaličnog sloja TiO_2 te o vrsti fotoosjetljivog organskog bojila. Komercijalne ćelije proizvode se strojnim nanošenjem TiO_2 sloja postupkom sitotiska ili prskanjem paste TiO_2 i na taj način se dobije jednolika debljina sloja *(Slika 10)*. Za laboratorijsku pripravu DSSC-a obično se koriste ekstrakti iz bobičastog voća, npr. kupine, borovnice, maline i drugih, te se dobiju naponi na ćeliji oko 440 mV.[7]



Slika 10. Molekulske strukture komercijalnih organskih bojila na osnovi rutenija, oznaka N719 i N3[7]

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. Antocijanini su jaki antioksidansi, tj. tvari koje sprječavaju razvoj srčanih bolesti i raka. Upravo antocijanini daju crnom vinu predivnu tamno crvenu boju. Francuzi već od davnina znaju da crno vino ima blagotvoran učinak na žile i krvožilni sustav. Antocijanini se u zadnje vrijeme povezuju i s drugim zdravstvenim koristima kao što je npr. snižavanje razine glukoze u krvi dijabetičara. U prirodi je identificirano više od 300 vrsta antocijana. Iz strukturnih varijacija -H, -OH i $-OCH_3$ grupa na B-prstenu proizlazi 6 različitih aglikona antocijanina: pelargonidin, cianidin, delfinidin, peonidin, petunidin i malvidin. Osim pelargonidina, grožđe sadrži svih 5 vrsta antocijanina, smalvidinom 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.

Laboratorijska istraživanja na životinjskim stanicama pankreasa pokazuju da antocijanini povećavaju sintezu inzulina za 50%. "Moguće je da konzumacija višnje i sličnog voća (brusnice, grožđe) koje sadržava antocijanine ima važan utjecaj na razinu inzulina kod ljudi," izjavio je voditelj tog istraživanja, dr. Muralee Nair, kemičar na državnom Sveučilištu u East Lansing u Michigenu. No dok god ne budu završene studije antocijanina na ljudima, pacijenti s dijabetesom moraju nastaviti uzimati svoje uobičajene lijekove za liječenje dijabetesa. Svježe višnje i ostalo voće koje sadržava

antocijanine dostupni su svakome, a pripravci s antocijaninima bi se uskoro mogli pojaviti u obliku dijetetskih pripravaka-koncentrata prirodnih pigmenata višnje. U prehrambenoj industriji već se koristi ekstrakt grožđa za proizvodnju raznih voćnih punjenja pekarskih proizvoda, bezalkoholnih pića, likera i slatkiša, a deklarira se kao prirodna boja antocijanin ili E-163. Bojila, kao antocijanin, dodaju se hrani kako bi joj se povratila boja izgubljena tehnološkim procesom, da bi bila privlačnija kupcu ili da bi bojom podsjećala na neku namirnicu. U Europskoj uniji dopuštena je upotreba 43 bojila.[8]

1.6.2. Ekstrakt cvijeta hibiskusa

Kao organsko bojilo može se koristiti i ekstrakt cvijeta hibiskusa. Modificirani postupak ekstrakcije cvijeta hibiskusa 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 ^{o}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 DSSC-a.[9, 10]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

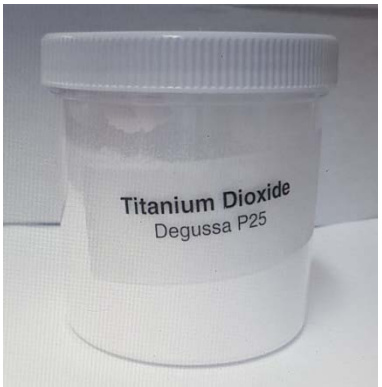
2.1. CILJ RADA

U eksperimentalnom dijelu rada trebalo je digitalnim mikroskopom snimiti dobiveni film pečenog nanokristaličnog TiO_2 na stakalcima te zaključiti o kompaktnosti TiO_2 filma za različite viskoznosti TiO_2 paste te napraviti snimke ugljičnog filma dobivenog plamenom i grafitnim sprejem.

Spojiti staklene pločice s TiO_2 slojem i pločice s ugljičnim slojem te dodati potreban elektrolit. Za svaku fotoćeliju tjedan dana mjeriti inducirani fotonapon uz iste uvjete osvjetljavanja te zaključiti o njihovoj efikasnosti s obzirom na način priprave nanokristaličnog TiO_2 i ugljičnog sloja.

2.2. KEMIKALIJE I PRIBOR

- Nanokristalični TiO_2 – oznake P25, srednji promjer čestica je 25 nm, proizvođač Degussa, Njemačka *(Slika 11)*.



Slika 11. Nanoprah TiO_2 za pripremanje uzoraka paste

- Fotoosjetljivo bojilo dobiveno iz 10 g suhog cvijeta hibiskusa te koncentrirano grijanjem pri 60 °C na volumen od 50 mL (tako pripremljena otopina čuva se u tamnoj boci, na tamnom mjestu) (*slika 12)*.

Slika 12. Otopina dobivena ekstrakcijom cvijeta hibiskusa

- Kalijev (III) jodid, KI_3 u etilen glikolu (0,5M KI + 0,05M I_2 u anhidridu etilen glikola)
- vrlo razrijeđena octena kiselina (0,1 mL koncentrirane octene kiseline u 50 mL destilirane vode)
- deterdžent za pranje suđa
- tarionik i tučak
- prazna šprica i traka za brtvljenje
- vodljiva stakalca, vodljiva na samo jednoj strani (25 x 25 mm, 2,2 mm debljina)
- multimetar (univerzalni mjerni instrument za mjerenje napona i otpora)
- mikroskopsko stakalce za lakše nanošenje nanokristaličnog sloja
- laboratorijska peć
- satno staklo
- boca štrcaljka s vodom i boca s etanolom
- svijeća za stvaranje ugljičnog sloja
- stezaljke ili štipaljke za prihvat stakalaca
- vateni štapić za čišćenje vodljivog stakalca alkoholom
- izvor jakog svjetla (električna žarulja)

2.3. PRIPREMA TIO_2 PASTE

Odmjeri se oko 0,4 g nanopraha TiO_2, prebaci u tarionik i doda nekoliko kapi vrlo razrijeđene octene kiseline. Tučkom se intenzivno miješa prah i doda po nekoliko kapi kiseline dok se ne dobije jednolična koloidna suspenzija. Doda se kap deterdženta za pranje suđa koji služi kao sredstvo za kvašenje. Potrebno je pripremiti pastu s dvije različite viskoznosti. Radi lakšeg prenošenja paste na stakalce može se koristiti šprica. Ako se pasta osuši TiO_2 će trebati više vode (*slika 13)*.

Slika 13. Postupak priprave TiO_2 paste

2.4. POSTUPAK IZRADE FOTONAPONSKIH ĆELIJA

2.4.1. Izrada stakalca s poroznim slojem TiO_2

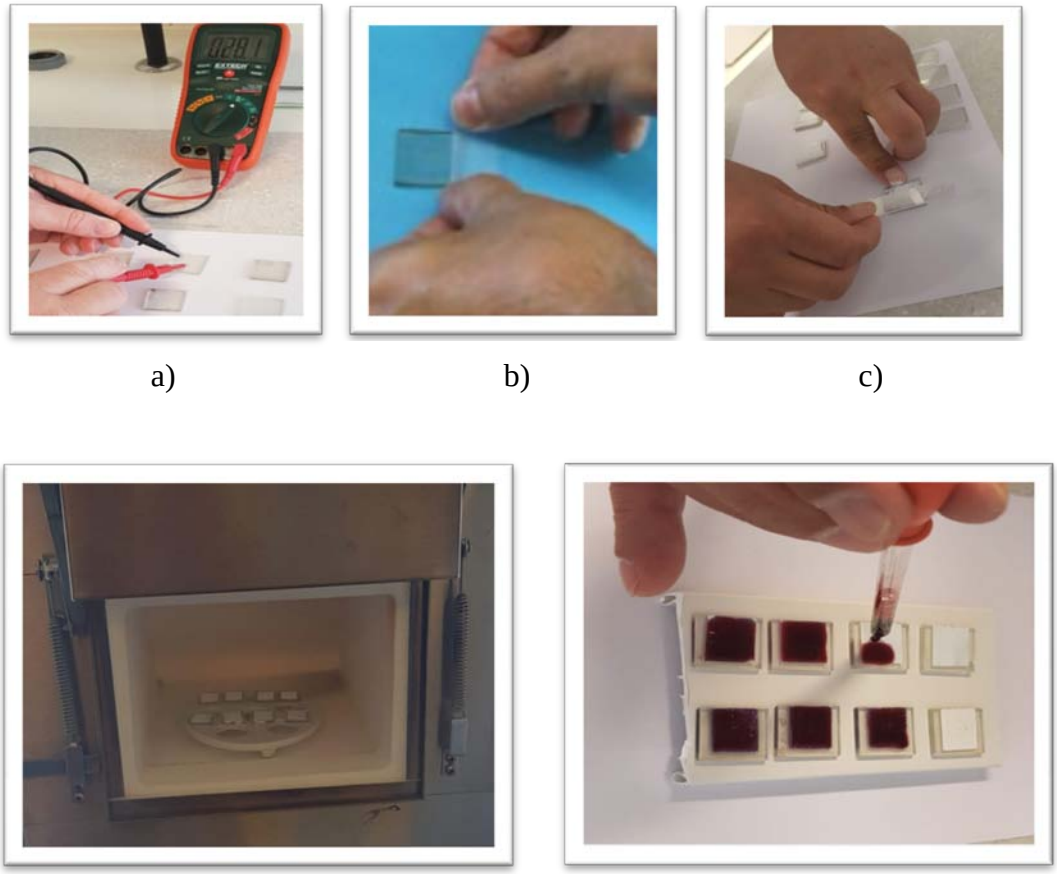
Odredi se vodljiva strana stakalca s tankim slojem SnO_2. Koristeći multimetar *(Slika 14 a)* izmjeri se otpor, koji bi na vodljivoj strani trebao iznositi od 20-30 Ω. Pripremi se 8 komada takvih stakalca.

Rubovi stakalca se s tri strane zalijepe ljepljivom trakom 2-3 mm od ruba *(Slika 14 b)*. Slobodnu površinu stakalca potrebno je obrisati vatenim jastučićem namočenim u etanol. Na dijelu stakalca bez ljepljive trake bit će spojno mjesto.

Na 4 stakalca se doda mala količina TiO_2 manje viskoznosti i mikroskopskim stakalcem ravnomjerno poravna po cijeloj površini stakalca prije nego se pasta osuši *(Slika 14 c)*. Na preostala 4 stakalca se doda mala količina TiO_2 veće viskoznosti. Debljina ljepljive trake je dovoljna za dobivanje TiO_2 filma od 20-40 μm.

U laboratorijskoj peći stakalce se zagrijava 10-20 minuta pri temperaturi od 400 °C *(Slika 14 d)*. Boja površine filma mijenja se u smeđe jer sredstvo za kvašenje i organsko otapalo izgaraju. Isključi se grijanje, a stakalce ostavi na grijanoj ploči dok se ne ohladi. Boja TiO_2 filma treba ponovno posvijetliti, slično kao prije grijanja.

Na hladno stakalce se nanese ekstrahirano bojilo *(Slika 14 e)*. Stakalce poprima ružičastu boju od vodenog ekstrakta hibiskusa.



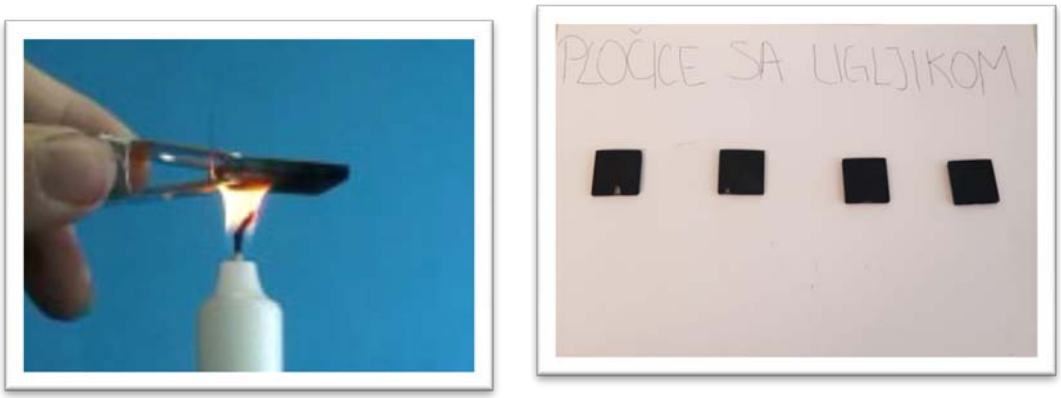
a) b) c)

d) e)

Slika 14. Postupak izrade pločice s poroznim slojem nanokristaličnog TiO_2
a) multimetar za mjerenje otpora, b) nanošenje ljepljive trake na stakalce, c) nanošenje TiO_2 filma na stakalce, d) laboratorijska peć, e) nanošenje ekstrahiranog bojila

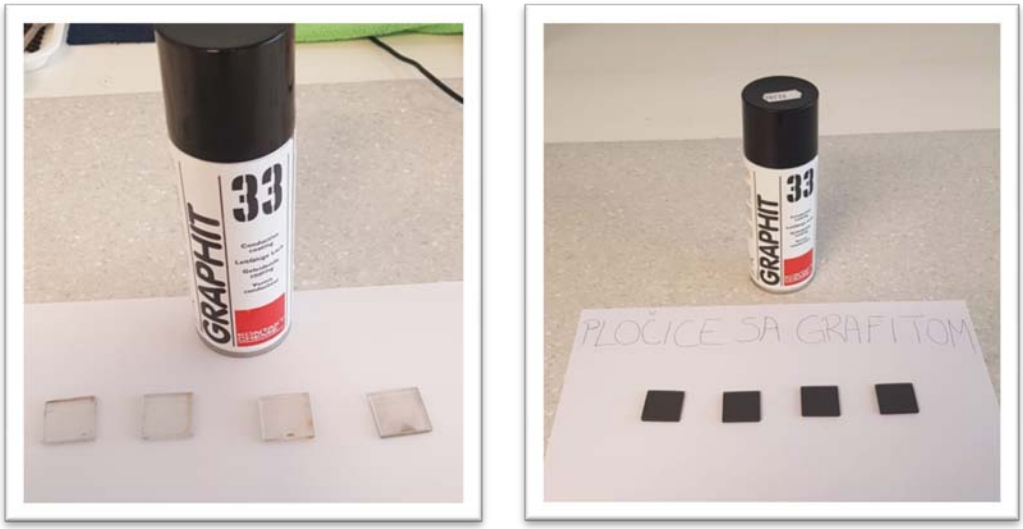
2.4.2. Nanošenje vodljivog sloja ugljika i grafita na drugo stakalce (anoda)

Druga četiri stakalca prevuku 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 15)*.



Slika 15. Nanošenje ugljičnog sloja

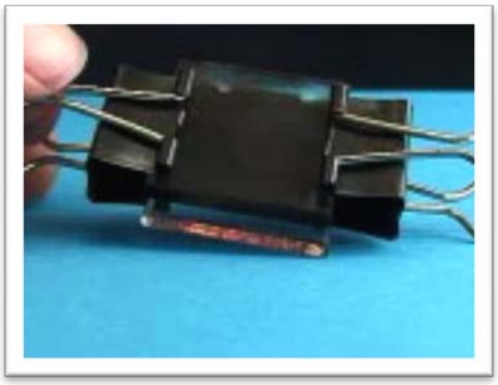
Na preostale četiri pločice nanosi se sloj grafita naprskavanjem iz komercijalnog spreja Graphit 33 *(Slika 16)*.



Slika 16. Nanošenje grafitnog sloja iz spreja

2.4.3. Spajanje stakalaca te dodavanje KI_3

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 17)*.



Slika 17. Spojena stakalca učvršćena metalnim stezaljkama

Doda se kap otopine KI_3 na suprotnim stranama stakalaca *(Slika 18)*. Otopina će se jednoliko rasporediti kroz porozni sloj radi kapilarnih sila. Otopina može izazvati koroziju stezaljki pa je potrebno spriječiti njihov dodir.

Slika 18. Dodavanje otopine KI_3 između spojenih stakalaca

2.4.4. Provjera funkcionalnosti pripravljenih ćelija

Provjera efikasnosti pripravljene solarne ćelije izvodi se mjerenjem induciranog napona osvijetljene fotonaponske ćelije kroz 7 dana *(Slika 19)*. Koristi se multimetar na kojem se izabere mjerno područje u mV. Negativna elektroda je stakalce prevučeno s TiO_2 slojem, a pozitivna elektroda je stakalce prevučeno s ugljikom i grafitom. Osvijetljenoj ćeliji mjeri se napon i rezultati zapisuju u tablicu radi obrade podataka.

Slika 19. Mjerenje induciranog napona pripravljene ćelije

Pripravljene su dvije serije ćelija. U *tablicama 2 i 3* prikazani su načini pripreme ćelija.

Tablica 2. Prva serija fotoćelija pripravljena uz manju viskoznost TiO_2 paste

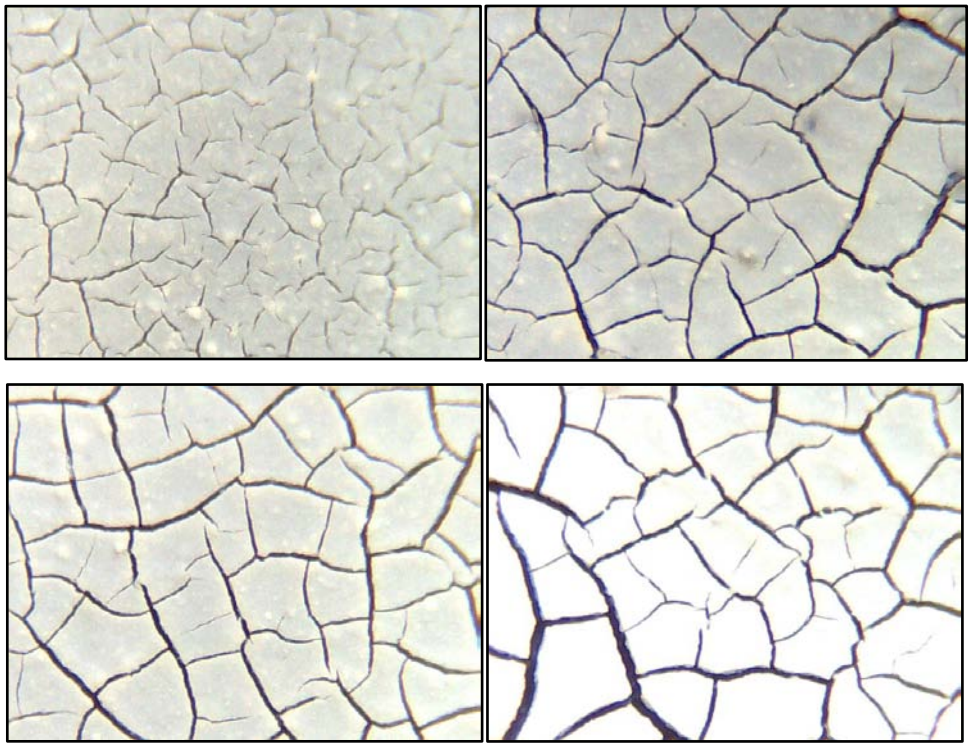
Oznaka solarne ćelije	Određivana viskoznost paste	Kontakt
SC1	manja viskoznost	ugljični sloj
SC2	manja viskoznost	ugljični sloj
SC3	manja viskoznost	grafitni sloj
SC4	manja viskoznost	grafitni sloj

Tablica 3. Druga serija fotoćelija pripravljena uz veću viskoznost TiO_2 paste

Oznaka solarne ćelije	Određivana viskoznost paste	Kontakt
SC5	veća viskoznost	ugljični sloj
SC6	veća viskoznost	ugljični sloj
SC7	veća viskoznost	grafitni sloj
SC8	veća viskoznost	grafitni sloj

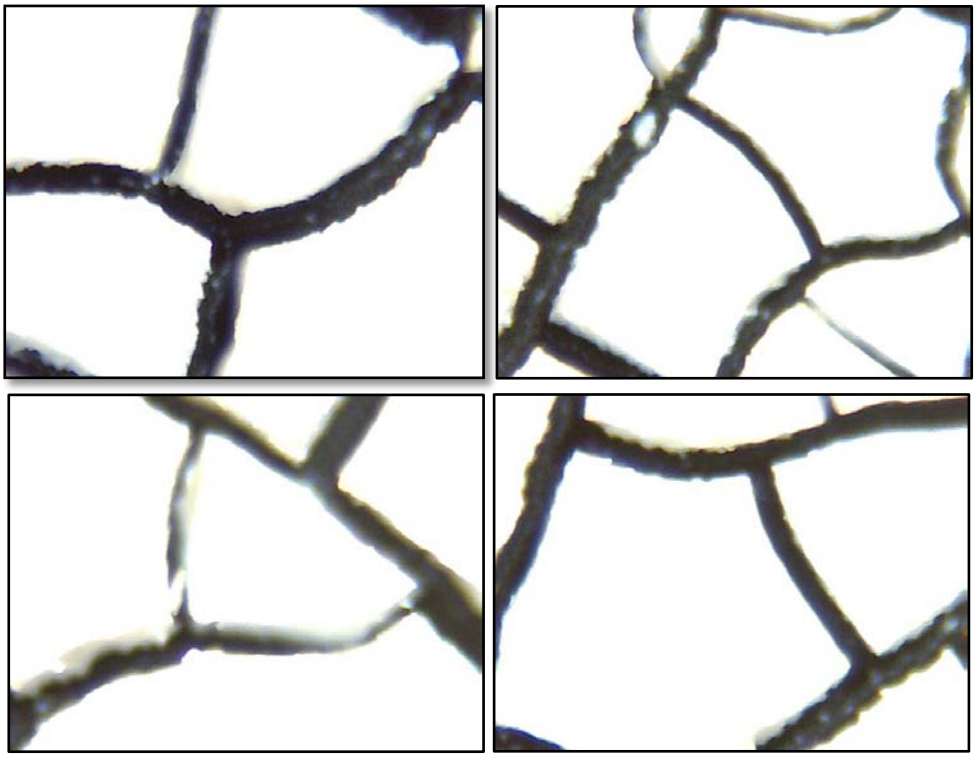
3. REZULTATI I RASPRAVA

Primjenom digitalnog mikroskopa snimljeni su dobiveni filmovi pečenog nanokristaličnog TiO_2 na stakalcima (uz povećanje 200X) te im se može procijeniti kompaktnost. TiO_2 filmovi pripremljeni iz paste s manjom viskoznosti *(slika 20)* nakon procesa sušenja i žarenja do 400 °C nemaju kompaktnu površinu nego je došlo do pucanja filma i uočljive su granule TiO_2 praha (bijela zrna). Iako je pasta izgledala izuzetno dobro pripravljena prema datoj proceduri i nisu bile vidljive granule TiO_2 praha, nakon sušenja i snimanja uz povećanje uočen je veći broj granula. Ta činjenica upućuje da treba popraviti proceduru priprave pasti–potrebno je dulje vrijeme mehaničke obrade paste.



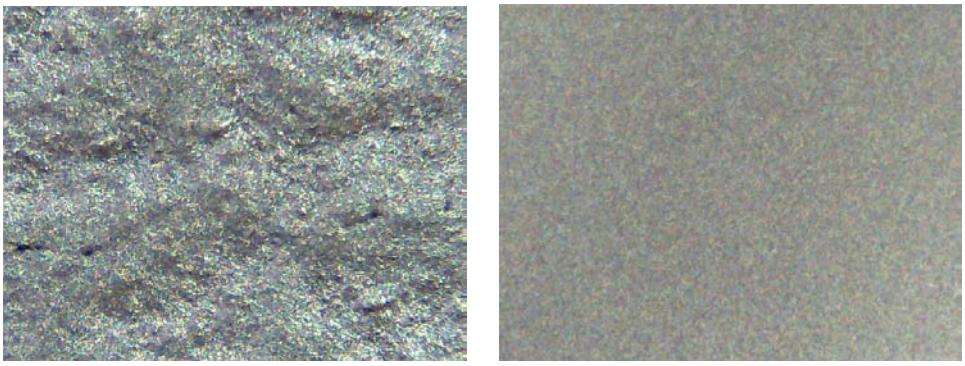
Slika 20. Izgled TiO_2 filma pripravljenih iz pasti manje viskoznosti (SC1-SC4)

Na *slici 21*. prikazani su TiO_2 filmovi nakon procesa sušenja i žarenja pripravljeni iz paste s većom viskoznosti, snimljeni pri istom povećanju (200X). Može se uočiti da je došlo do pucanja površine filmova i da struktura nije kompaktna. Ovi procesi su puno više izraženi u odnosu na TiO_2 filmove pripravljene iz pasti manje viskoznosti. Površina filmova je krhka i dodirom se lako uklanjala s površine stakalca.



Slika 21. Izgled TiO_2 filma pripravljenih iz pasti veće viskoznosti (SC5-SC8)

Na *slici 22* prikazani su ugljični filmovi dobiveni djelovanjem plamena (parafinska svijeća) na stakalce i nanosom filma raspršivanjem komercijalnog spreja Graphit 33.
Oba sloja su kompaktna i dobro pokrivaju cjelokupnu površinu stakalca i naizgled su fino zrnate strukture. Povećanjem (200X) film nanesen plamenom ima finiju strukturu, ali pošto ugljične čestice ovako nanesene nemaju nikakvo vezivo, jako lako se skidaju s površine stakalca. Ugljični sloj dobiven pomoću spreja imao je dobro prijanjanje na površinu stakalca i ne skida se dodirom, tako da je za praktičnu primjenu puno prihvatljiviji.



a) b)

Slika 22. Izgled ugljičnog filma na stakalcima (200X):
a) ugljični film dobiven plamenom, b) ugljični film dobiven grafitnim sprejem

Za svaku pripravljenu fotoćeliju tjedan dana mjerio se inducirani fotonapon uz iste uvjete osvjetljavanja. Rezultati su prikazani u *tablicama (4-6)*.

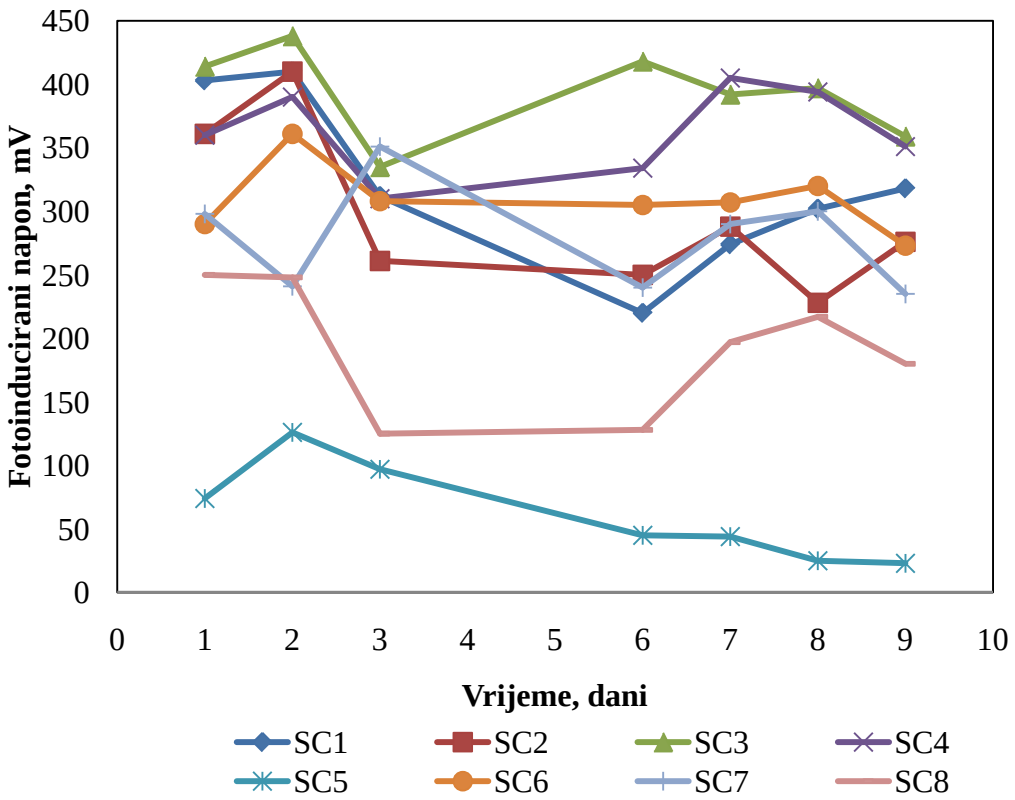
Tablica 4. Izmjereni fotonducirani naponi pripravljenih ćelija uz fotoosjetljivo bojilo iz cvijeta hibiskusa

SOLARNA ĆELIJA	**1 DAN**	**2 DAN**	**3 DAN**	**6 DAN**	**7 DAN**	**8 DAN**	**9 DAN**
24h	**FOTOINDUCIRANI NAPON / mV**						
SC1	403	410	312	220	274	302	318
SC2	361	410	261	250	288	228	276
SC3	414	438	335	418	392	397	359
SC4	360	390	310	334	405	394	351
SC5	74	126	97	45	44	25	23
SC6	290	361	308	305	307	320	273
SC7	298	241	351	240	290	300	235
SC8	250	248	125	128	197	217	180

Nakon priprave ćelija i dodavanja elektrolita KI_3, provedeno je mjerenje za tri dana (*tablica 4)* te nakon dva dana bez mjerenja, šesti dan dodan je elektrolit. Ponovnim dodatkom elektrolita dolazi do porasta fotoinduciranog napona, što je vidljivo u *tablici 5* i prikazano na *slici 23*. Također, nakon osmog dana, uočen je pada aktivnosti ćelija pa je ponovno dodan elektrolit i opet je došlo do porasta fotoinduciranog napona (*tablica 5).*

Tablica 5. Rezultati nakon ponovnog dodatka elektrolita KI_3

	3 DAN prije dodatka KI_3	**3 DAN nakon dodatka KI_3**	**6 DAN prije dodatka KI_3**	**6 DAN nakon dodatka KI_3**	**8 DAN prije dodatka KI_3**	**8 DAN nakon dodatka KI_3**
SC1	312	337	220	302	302	355
SC2	261	255	250	273	228	269
SC3	335	342	418	400	397	398
SC4	310	323	334	363	394	400
SC5	97	46	45	52	25	47
SC6	308	301	305	314	320	330
SC7	351	265	240	253	300	307
SC8	125	158	128	186	217	220



Slika 23. Ovisnost fotoinduciranog napona o vremenu za pripravljene solarne ćelije

Sve pripremljene ćelije pokazale su relativno visoku aktivnost i fotoinucirani napon koji se približio teorijskoj vrijednosti od 440mV. Izuzetak je SC5 koja dosta odstupa od teorijske vrijednosti. Posljedica tog odstupanja može biti loša kvaliteta TiO_2 filma ili je tijekom spajanja ćelije došlo do miješanja slojeva, TiO_2 filma i ugljičnog sloja.

Mjerenje fotonapona izvršena su i nakon 30 te 34 dana *(tablica 6)* s ciljem provjere funkcionalnosti ćelija nakon ponovnog dodatka elektrolita. Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti da su ćelije i dalje jednako aktivne i nakon duljeg vremena uz dodatak elektrolita.

Tablica 6. Izmjerene vrijednosti fotoinduciranog napona nakon 30 te 34 dana od priprave ćelija i ponovno dodanog elektrolita

	Nakon 30 dana	Nakon 34 dana
1	293	294
2	290	291
3	298	376
4	345	396
5	40	50
6	330	315
7	308	327
8	242	205

U ovom radu kao fotoosjetljivo bojilo upotrijebljen je ekstrakt cvijeta hibiskusa, kao potencijalno učinkovito sredstvo. U literaturi je relativno dobro opisan način priprave TiO_2 paste, o čijoj gustoći ovisi kompaktnost nanokristaličnog sloja, dok je o postupku nanošenja i kvaliteti ugljičnog sloja dobivenog nanošenjem pomoću plamena i pomoću grafitnog spreja vrlo malo podataka. Dobiveni fotonaponi su zadovoljavajući. Pasta sa većom viskoznošću teško se jednoliko nanosila na stakalce, a također primijećene su i nakupine TiO_2 zrna koje nisu homogeno raspoređena u pasti.

Dobiveni TiO_2 slojevi na stakalcima bili su nešto deblji od preporučenih 20-40 µm što je rezultiralo pucanjem sloja TiO_2 prilikom zagrijavanja u peći. Na osnovi dobivenih rezultata utvrđeno je da pripravljena pasta manje viskoznosti ima veću efikasnost u odnosu na pastu sa većom viskoznošću. Ovo upućuje da pasta treba biti rjeđa u odnosu na opisani postupak u tehničkim uputama, naneseni TiO_2 slojevi trebaju biti jednoliki i da ne prelaze debljinu 30 µm (debljina izolir trake po rubovima stakalca). Također, grafitni sloj na anodi nanesen grafitnim sprejem pokazao se kao bolji jer je bio kompaktniji te su ćelije imale dulju aktivnost.

4. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih mjerenja i dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Moguća je priprava efikasne solarne ćelije na osnovi nanokristaličnog TiO_2 uz fotoosjetljivo bojilo ekstrahirano iz cvijeta hibiskusa.
- Kvalitetan TiO_2 nanokristalični sloj moguće je dobiti iz dobro homogenizirane rijetke paste, uz debljinu sloja do 30 μm i stabilizacijom TiO_2 sloja zagrijavanjem u laboratorijskoj peći od sobne temperature do 400 ^{o}C uz brzinu zagrijavanja od 10 $^{o}C\ min^{-1}$.
- Dovoljno je kratko uranjanje pločice s TiO_2 slojem u vodeni ekstrakt hibiskusa.
- Ugljični sloj dobiven raspršivanjem grafita pokazao se mehanički stabilniji, a također i inducirani fotonaponi su bili viši u odnosu na fotoćelije s ugljičnim slojem dobiveni plamenom.
- Uz fotoosjetljivo organsko bojilo ekstrahirano iz hibiskusa najviši dobiveni fotonapon je 438 mV, što je blizu teorijske vrijednosti od 440 mV.

5. LITERATURA

1. Lj. Majdanžić, Fotonaponski sustavi, Hrvatska stručna udruga za sunčevu energiju, Tehnička škola Ruđera Boškovića, Zagreb, 2013.
2. 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.
3. Princip rada fotonaponskih ćelija, 2007, http://www.altestore.com/howto/ToolsCalculators-Reference/Reference-Materials/Solar-Insolation-Map-World/a43/, rujan 2018.
4. M. Gratzel, Dye Sensitized Solar Cells, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 4 (2003) 145–153.
5. P. Dabić, D. Barbir, Novi anorganski materijali, Laboratorijske vježbe, KTF, Split, 2011.
6. E. Stathatos, Dye Sensitive Solar Cells: A New Prospective to the Solar to Electrical Energy Conversion, Journal of Engineering Scienceand Technology Review, 5, (2012) 9-13.
7. G. P. Semestad, Nanocrystalline Solar Cell Kit: Recreating photosynthesis, The Institute of Chemical Education, ICE Publication 98-001, Madison, 1998.
8. T. K. McGhie, M. C. Walton (2007): The bioavailability and absorption of anthocyanins: Towards a better understanding-Review, Mol. Nutr. Food Res., vol. 51, 702-713
9. 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.
10. L. Deng, Dye-Sensitized Solar Cells with a Soli Hole Conductor, Disseratation, McUniversity, Hamilton, USA, 2012.