

Izrada sunčanih ćelija na osnovi nanopraha TiO₂ i gel elektrolita

Barbarić, Dora

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:898222>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**IZRADA SUNČANIH ĆELIJA NA OSNOVI NANOPRAHA TiO₂ I GEL
ELEKTROLITA**

ZAVRŠNI RAD

DORA BARBARIĆ

Matični broj: 1381

Split, lipanj 2023.

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

**IZRADA SUNČANIH ĆELIJA NA OSNOVI NANOPRAHA TiO_2 I GEL
ELEKTROLITA**

ZAVRŠNI RAD

DORA BARBARIĆ

Matični broj: 1381

Split, lipanj 2023.

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

CONSTRUCTION OF SOLAR CELLS BASED ON TiO₂
NANOPOWDER AND GEL ELECTROLYTE

BACHELOR THESIS

DORA BARBARIĆ
Parent number: 1381

Split, June 2023

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Mentor: prof. dr. sc. Pero Dabić

Izrada sunčanih ćelija na osnovi nanopraha TiO_2 i gel elektrolita Dora Barbarić, 1381

Sažetak:

U ovom radu je izrađeno osam solarnih ćelija s fotoosjetljivim bojilom kojima je mjeran fotoinducirani napon pri umjetnom osvjetljenju. Pripremljena su dva elektrolita, jedan tekući kod kojega su I_2 i KI otopljeni u etilen glikolu, a drugi je gel elektrolit pripremljen iz polietilen glikola. Svih osam stakalaca za izradu fotoanode koristi porozni sloj nanokristaličnog TiO_2 , koji je pripremljen kao pasta nanosena na vodljiva stakalca "Blade" metodom. Pasta je pripremljena iz nanopraha TiO_2 koji je suspendiran u razrijeđenoj octenoj kiselini i deioniziranoj vodi uz dodatak neionskog dispergenta Triton-X 100. Tanki slojevi nanokristaličnog oksida su obrađeni u laboratorijskom sušioniku, a zatim zagrijavani u laboratorijskoj peći. Četiri suha stakalca su pečena pri $400\text{ }^\circ\text{C}$, dok su ostala četiri pečena pri temperaturi $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Tako obrađena stakalca s nanoprahom uronjena su tijekom 24 sata u otopinu antocijanina, dobivenu iz sušenog cvijeta hibiskusa. Katoda solarne ćelije je pripremljena tako da je na osam stakalaca naprskavanjem nanosen vodljivi grafitni sloj koji je zatim sušen da bi isparilo organsko otapalo. Fotonaponske ćelije su sastavljene tako da su dvije ćelije obrađivane pri temperaturi $400\text{ }^\circ\text{C}$ izrađene sa tekućim elektrolitom, a druge dvije s gel elektrolitom. Ostale četiri ćelije obrađivane pri temperaturi $450\text{ }^\circ\text{C}$ su također sastavljene tako da dvije imaju tekući, a druge dvije gel elektrolit.

Iz rezultata se može vidjeti da su ćelije koje su koristile gel elektrolit pokazale puno bolju dugotrajnost naspram ćelija s tekućim elektrolitom čak i s dodavanjem novih količina tekućeg elektrolita.

Ključne riječi: solarna ćelija, DSSC, nanoprah TiO_2 , grafit, gel elektrolit, antocijanin

Rad sadrži: 56 stranica, 41 slika, 3 tablice, 52 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor	predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Damir Barbir	član
3. prof. dr.sc. Pero Dabić	mentor

Datum obrane: 16.6.2023.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

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

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Supervisor: Pero Dabić, full professor, PhD.

Construction of solar cells based on TiO₂ nanopowder and gel electrolyte Dora Barbarić, 1381

Abstract:

In this paper, eight dye sensitized solar cells were made and their photo-induced voltage was measured under artificial lighting. Two electrolytes were prepared, one liquid in which I₂ and KI were dissolved in ethylene glycol, and the other a gel electrolyte prepared from polyethylene glycol. All eight cells of the photoanode use a porous layer of nanocrystalline TiO₂, which was prepared as a paste applied to conductive slides using the "Blade" method. The paste was prepared using TiO₂ nanopowder that was dispersed in diluted acetic acid and deionized water with the addition of nonionic dispersant Triton-X 100. Thin layers of nanocrystalline oxide were processed in a laboratory dryer and then heated in a laboratory oven. Four dry glass slides were calcinated at 400 °C, while the other four were calcinated at a temperature of 450 °C.

These thermally processed glass slides were immersed for 24 hours in an anthocyanin solution, obtained from dried hibiscus flower. The cathode of the solar cell was prepared by sputtering a conductive graphite layer onto eight glass slides, which were then dried so the organic solvent evaporates. Photovoltaic cells were assembled so that two cells processed at a temperature of 400 °C were made with liquid electrolyte, and the other two with gel electrolyte. The other four cells processed at a temperature of 450 °C were also assembled so that two had liquid and the other two gel electrolytes.

From the results, it can be seen that the cells that used the gel electrolyte showed a much better longevity compared to the cells with the liquid electrolyte, even with the addition of new amounts of liquid electrolyte.

Keywords: solar cell, DSSC, TiO₂ nanopowder, graphite, gel electrolyte, anthocyanin

Thesis contains: 56 pages, 41 figures, 3 tables, 52 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

- | | |
|--------------------------------------|--------------|
| 1. Miroslav Labor, PhD, Assoc. Prof. | chair person |
| 2. Damir Barbir, PhD, Assoc. Prof. | member |
| 3. Pero Dabić, PhD, Full Prof. | supervisor |

Defence date: 16.6.2023.

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Pere Dabića u razdoblju od travnja do lipnja 2023. godine.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti elektrolite na osnovi I_2 i KI otopljene u etilen glikolu i gel elektrolit pripremljen iz polietilen glikola.
- Na vodljivu površinu osam stakalaca "*Blade*" metodom nanijeti pastu nanokristaličnog TiO_2 pripremljenu uobičajenim postupkom. Konzistenciju paste podesiti dodatkom etilnog alkohola i sredstva za poboljšanje kvašenja, neionskog dispergenta Triton-X 100.
- Stakalca s nanesenim tankim slojem nanokristaličnog TiO_2 termički obraditi, prvo sušenjem na zraku 24 sata te u laboratorijskom sušioniku 20 minuta pri $130\text{ }^\circ\text{C}$. Četiri suha stakalca zagrijavati u laboratorijskoj peći 30 minuta pri $400\text{ }^\circ\text{C}$, a ostala četiri pri $450\text{ }^\circ\text{C}$.
- Stakla s termički obrađenim slojem nanokristaličnog TiO_2 uroniti 24 sata u pripremljenu otopinu antocijanina ekstrahiranog iz suhog cvijeta hibiskusa.
- Na vodljivu stranu osam stakalaca nanijeti sloj grafita te ih sušiti jedan sat pri $60\text{ }^\circ\text{C}$ i 30 minuta pri $260\text{ }^\circ\text{C}$.
- Nakon spajanja stakalaca s aktivnim filmom nanopraha TiO_2 i stakalaca s grafitnim filmom napraviti kombinacije s fotoćelijama gdje je aktivni film žaren pri $400\text{ }^\circ\text{C}$ i pri $450\text{ }^\circ\text{C}$.
- U četiri fotoćelije dodati elektrolit na bazi etilen glikola, dvije sa slojem TiO_2 žarenim pri $400\text{ }^\circ\text{C}$ i dvije sa slojem TiO_2 žarenim pri $450\text{ }^\circ\text{C}$. U četiri ostale fotoćelije dodati gel elektrolit, dvije sa slojem TiO_2 žarenim pri $400\text{ }^\circ\text{C}$ i dvije sa slojem TiO_2 žarenim pri $450\text{ }^\circ\text{C}$.
- Izrađenim sunčanim ćelijama tri tjedna mjeriti fotoinducirani napon uz umjetno osvjetljenje i procijeniti fotoaktivnost pripremljenih solarnih ćelija te prikladnost pripremljenog gel elektrolita.

SAŽETAK

U ovom radu je izrađeno osam solarnih ćelija s fotoosjetljivim bojilom kojima je mjereno fotoinducirani napon pri umjetnom osvjetljenju. Pripremljena su dva elektrolita, jedan tekući kod kojega su I₂ i KI otopljeni u etilen glikolu, a drugi je gel elektrolit pripremljen iz polietilen glikola. Svih osam stakalaca za izradu fotoanode koristi porozni sloj nanokristaličnog TiO₂, koji je pripremljen kao pasta nanosena na vodljiva stakalca "*Blade*" metodom. Pasta je pripremljena iz nanopraha TiO₂ koji je suspendiran u razrijeđenoj octenoj kiselini i deioniziranoj vodi uz dodatak neionskog dispergenta Triton-X 100. Tanki slojevi nanokristaličnog oksida su obrađeni u laboratorijskom sušioniku, a zatim zagrijavani u laboratorijskoj peći. Četiri suha stakalca su pečena pri 400 °C, dok su ostala četiri pečena pri temperaturi 450 °C.

Tako obrađena stakalca s nanoprahom uronjena su tijekom 24 sata u otopinu antocijanina, dobivenu iz sušenog cvijeta hibiskusa. Katoda solarne ćelije je pripremljena tako da je na osam stakalaca naprskavanjem nanosen vodljivi grafitni sloj koji je zatim sušen da bi isparilo organsko otapalo. Fotonaponske ćelije su sastavljene tako da su dvije ćelije obrađivane pri temperaturi 400 °C izrađene sa tekućim elektrolitom, a druge dvije s gel elektrolitom. Ostale četiri ćelije obrađivane pri temperaturi 450 °C su također sastavljene tako da dvije imaju tekući, a druge dvije gel elektrolit.

Iz rezultata se može vidjeti da su ćelije koje su koristile gel elektrolit pokazale puno bolju dugotrajnost naspram ćelija s tekućim elektrolitom čak i s dodavanjem novih količina tekućeg elektrolita.

Ključne riječi: solarna ćelija, DSSC, nanoprah TiO₂, grafit, gel elektrolit, antocijanin

ABSTRACT

In this paper, eight dye sensitized solar cells were made and their photo-induced voltage was measured under artificial lighting. Two electrolytes were prepared, one liquid in which I₂ and KI were dissolved in ethylene glycol, and the other a gel electrolyte prepared from polyethylene glycol. All eight cells of the photoanode use a porous layer of nanocrystalline TiO₂, which was prepared as a paste applied to conductive slides using the "Blade" method. The paste was prepared using TiO₂ nanopowder that was dispersed in diluted acetic acid and deionized water with the addition of nonionic dispersant Triton-X 100. Thin layers of nanocrystalline oxide were processed in a laboratory dryer and then heated in a laboratory oven. Four dry glass slides were calcinated at 400 °C, while the other four were calcinated at a temperature of 450 °C.

These thermally processed glass slides were immersed for 24 hours in an anthocyanin solution, obtained from dried hibiscus flower. The cathode of the solar cell was prepared by sputtering a conductive graphite layer onto eight glass slides, which were then dried so the organic solvent evaporates. Photovoltaic cells were assembled so that two cells processed at a temperature of 400 °C were made with liquid electrolyte, and the other two with gel electrolyte. The other four cells processed at a temperature of 450 °C were also assembled so that two had liquid and the other two gel electrolytes.

From the results, it can be seen that the cells that used the gel electrolyte showed a much better longevity compared to the cells with the liquid electrolyte, even with the addition of new amounts of liquid electrolyte.

Keywords: solar cell, DSSC, TiO₂ nanopowder, graphite, gel electrolyte, anthocyanin

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Povijest razvoja solarnih ćelija.....	2
1.2. Fotonaponski efekt	6
1.3. Princip rada solarne ćelije	7
1.4. Vrste solarnih ćelija.....	9
1.4.1. Prva generacija solarnih ćelija	10
1.4.1.1. Monokristalne silicijeve solarne ćelije	10
1.4.1.2. Polikristalne silicijske solarne ćelije	11
1.4.2. Druga generacija solarnih ćelija	12
1.4.2.1. Solarne ćelije na bazi amorfnog silicija.....	13
1.4.2.2. CdTe solarne ćelije	13
1.4.2.3. CIGS tankoslojne solarne ćelije	13
1.4.3. Treća generacija solarnih ćelija	14
1.4.3.1. Solarne ćelije na bazi nanokristala	15
1.4.3.2. Višeslojne solarne ćelije	16
1.4.3.3. Polimerne solarne ćelije	17
1.4.3.4. Solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima.....	17
1.5. Struktura i princip rada DSSC-a	19
1.5.1. Vodljiva stakalca.....	21
1.5.2. Porozni oksidni sloj	22
1.5.3. Protuelektroda solarne ćelije.....	22
1.5.4. Fotoaktivna bojila	23
1.5.4.1. Antocijanin	24

1.5.5. Elektrolit	25
1.6. UV – Vis spektroskopija	26
2. EKSPERIMENTALNI DIO	28
2.1. Korišteni pribor i kemikalije	28
2.2. Ekstrakcija antocijanina iz suhog cvijeta hibiskusa	29
2.3. Priprema elektrolita	30
2.3.1. Tekući elektrolit na bazi etilen glikola	30
2.3.2. Gel elektrolit na bazi PEG-a	31
2.4. Priprema TiO ₂ paste	32
2.5. Izrada fotonaponskih ćelija	33
2.5.1. Izrada stakalaca s poroznim slojem TiO ₂	33
2.5.2. Izrada stakalaca s vodljivim grafitnim slojem	37
2.5.3. Sastavljanje ćelija uz dodatak elektrolita	38
2.5.4. Provjera funkcionalnosti ćelija mjerenjem napona	40
2.6. Određivanje kvalitete poroznog sloja TiO ₂ i vodljivog grafitnog sloja	41
2.7. Mjerenje viskoznosti gel elektrolita Ubbelohdeovim viskozimetrom	42
2.8. Mjerenje apsorpcijskog spektra fotoosjetljivog bojila UV – VIS spektroskopijom ..	42
3. REZULTATI I RASPRAVA	44
3.1. Analiza mikroskopskih snimki poroznog sloja TiO ₂ i vodljivog grafitnog sloja...	44
3.2. Rezultati mjerenja viskoznosti gel elektrolita Ubbelohdeovim viskozimetrom	46
3.3. Rezultati UV – Vis spektrofotometrije	47
3.4. Rezultati mjerenja fotoinduciranog napona solarnih ćelija.....	48
4. ZAKLJUČAK.....	52
5. LITERATURA	53

UVOD

Sunce je najmoćniji, neiscrpan i obnovljiv izvor elektromagnetskog zračenja u sunčevom sustavu koji omogućuje život na Zemlji. Izvor sve te količine energije su procesi termonuklearne fuzije vodika u helij, što je burna reakcija radi koje se svake sekunde od Sunca u obliku solarnog vjetra odvaja 3 000 tona tvari. Količinu energije koju Sunce otpušta najbolje razjašnjava informacija da se u sekundi s njegove površine oslobodi više energije nego što je ljudska civilizacija potrošila od svog postanka.¹ S obzirom na to da je Sunčeva energija najčišći, najbogatiji i najfleksibilniji obnovljivi izvor energije, u svjetlu energetske krize u kojoj se nalazi ljudska civilizacija, ljudi se sve više okreću energiji Sunca za tehnološki napredak.

Sunčeva energija do nas dolazi u obliku topline i svjetlosti, tako da postoje dva glavna načina iskorištavanja te energije. Toplinski solarni sustavi koriste solarne kolektore koji apsorbiraju sunčevu svjetlost i pretvaraju je u toplinsku energiju. Toplina se zatim koristi za zagrijavanje vode u kućanstvima, bazenima ili industrijskim postrojenjima.² Drugi, danas rasprostranjeniji način korištenja solarne energije su fotonaponski sustavi koji koriste solarnu energiju za proizvodnju električne energije. U ovom postupku, solarni paneli, koji su sastavljeni od fotonaponskih ćelija, apsorbiraju sunčevu svjetlost i pretvaraju je u električnu energiju putem fotonaponskog efekta.

Suočeni s rastućom potražnjom za energijom, kao i s povećanjem svijesti o važnosti održivog razvoja, istraživanje i razvoj obnovljivih izvora energije postali su ključni prioriteti u suvremenom svijetu. U tom kontekstu, solarna energija se ističe kao jedan od najprivlačnijih i najperspektivnijih izvora energije.^{3,4}

1. OPĆI DIO

1.1. Povijest razvoja solarnih ćelija

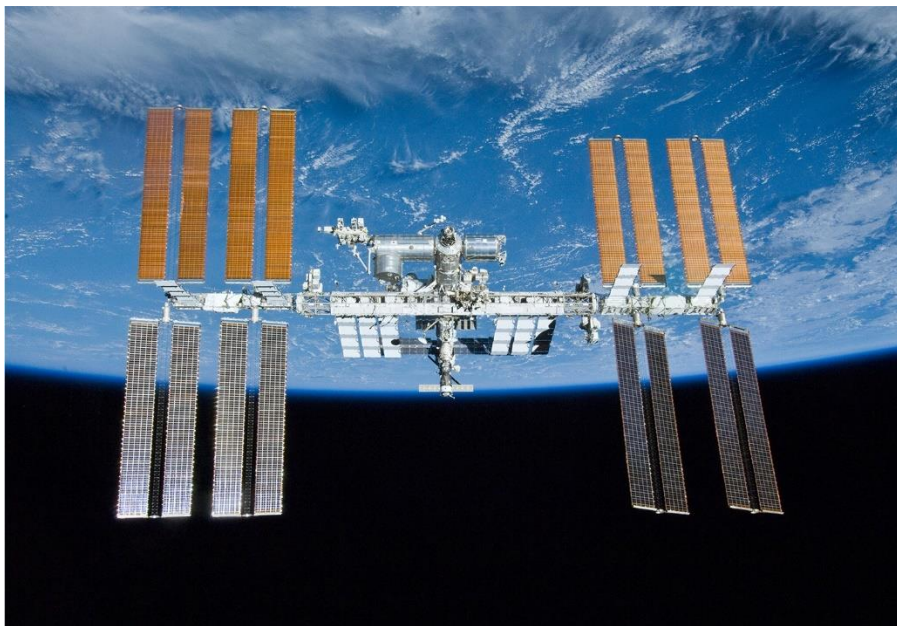
Istraživanje tehnologija vezanih za solarne ćelije počinje još u ranom 19. stoljeću s francuskim znanstvenikom Edmondom Becquerelom koji je 1839. godine prvi otkrio fotonaponski efekt. Eksperimentirao je s ćelijama koje se sastoje od dvije platinske ili srebrene elektrode i kisele otopine, gdje se na krajevima stvara određeni napon kada su materijali izloženi svjetlu ili energiji zračenja poput sunčeve svjetlosti. Ovaj fenomen se naziva fotonaponski efekt i postaje princip rada fotonaponskih ili solarnih ćelija. Iako je tadašnje razumijevanje struje i napona bilo nedovoljno da se do kraja objasni ovaj fenomen, Becquerelovo je otkriće postavilo temelje mnogim znanstvenicima u razvoju i istraživanju solarne energije. William Adams je proučavao fotonaponski efekt krutog selenija osvjetljavajući spoj između selenija i platine što je bila prva demonstracija fotonaponskog efekta u krutom sustavu, dokazujući da se može proizvesti struja pomoću svjetlosti bez pomicanja materijala. Oko 1884. godine, američki izumitelj Charles Fritts uspio je napraviti prototip modernih solarnih ćelija tako što je unutar staklene kutije smjestio tanku ploču selenija s poluprozirnim slojem zlatnog lista iznad i metalne podloge od mesinga ispod. Kada je svjetlost obasjala kutiju, elektroni su se kretali kroz selenij i proizveli struju koja je prolazila kroz žicu na jednom kraju kutije. Takvu ćeliju je postavio na krov zgrade u New Yorku i dobivena je učinkovitost pretvorbe oko 1%.^{5,6}

Fotoelektrični efekt teorijski je objasnio tek Albert Einstein u 20. stoljeću u radu u kojemu je objašnjeno da svjetlost nije samo valovito zračenje, nego da se također može protumačiti kao snop malih energetske čestice - fotona čije su energije povezane s njihovim energijama prema Planckovoj formuli. Kada se ta zraka usmjeri na metal, fotoni se sudaraju s atomima te ako je frekvencija fotona dovoljna da izbaci elektron taj sudar proizvodi fotoelektrični efekt.

Početak razvoja modernih solarnih ploča bio je Fullerov i Pearsonov izum silicijeva tranzistora. Silicij su p-dopirali malom koncentracijom galija i šipku tog materijala uronili u vrući litij, gdje je uronjeni dio šipke postao n-dopiran. Na mjestu gdje su se našli p i n dopiran

materijal nastalo je trajno električno polje. Ovaj p-n spoj je u srcu solarne ćelije i to je mjesto gdje se događa sva elektronska aktivnost. Ovaj izum je doveo do odustajanja znanstvenika od selenijskih ćelija i izradu onih od silicija. Tako je Daryl Chapin postigao 6%-tno iskorištenje s "Bell solarnom baterijom" koju je predstavio svijetu 1954. godine.⁷

Nakon otkrića silicijske solarne ćelije radeći na daljnjem tehnološkom razvoju njena se učinkovitost udvostručila u kratkom vremenu, ali zbog previsoke cijene koja je u to vrijeme iznosila oko 300 \$/W jedina primjena za njih nađena je u svemirskoj industriji. Prvi satelit sa solarnim napajanjem Vanguard 1 poletio je u svemir 17. ožujka 1958. godine s ugrađenih šest silicijskih solarnih ćelija. Jedan njegov odašiljač signala koji je bio napajan baterijom potrajao je samo dvadeset dana prije nestanka energije, dok je drugi napajan solarnim ćelijama funkcionirao više od šest godina. Korištenje solarnih ćelija na Vanguardu 1 imalo je značajan utjecaj na budući razvoj i širenje primjene solarne energije kao održive i dugotrajne energije u istraživanju svemira čiji je primjer i međunarodna svemirska postaja prikazana na slici 1.⁸



Slika 1. Međunarodna svemirska postaja s fotonaponskim ćelijama⁹

Šezdesetih godina prošlog stoljeća počeo je rast solarne industrije jer su se našle praktične primjene solarnih ćelija izvan svemira. Uređaji na solarni pogon, poput kalkulatora i radija, počeli su se pojavljivati na potrošačkom tržištu, pokazujući potencijal solarne energije za

svakodnevnu upotrebu. U kasnim 1960-ima narastao je interes za istraživanje tankoslojnih solarnih ćelija. Znanstvenici su istraživali upotrebu različitih materijala, kao što su kadmijev sulfid (CdS), bakrov sulfid (Cu₂S) i galijev arsenid (GaAs), za izradu tankih slojeva solarnih ćelija. Ćelije s tankim filmom nudile su prednost manje upotrebe materijala i potencijal za smanjenje troškova, zbog čega je pozornost privukao i amorfni silicij svojom sposobnošću taloženja u obliku tankih filmova. Tako je došlo do povećanja financiranja istraživanja i razvoja solarnih ćelija, potaknuto sve većim interesom za obnovljivu energiju i potencijalne primjene solarne energije posebno usred energetske krize 70-ih godina dvadesetog stoljeća. Radi poboljšanja učinkovitosti silicijskih solarnih ćelija istraživači su radili na različitim metodama kao što su površinska pasivizacija, antirefleksni premazi i napredni dizajn ćelija kako bi poboljšali električnu izvedbu i optimizirali proizvodne procese. Prva fotonaponska elektrana (primjer na slici 2.) postavljena je u Kaliforniji 1982. godine, a danas postoje u cijelom svijetu, sa najvećima u Kini, SAD-u i Francuskoj.^{10,11}

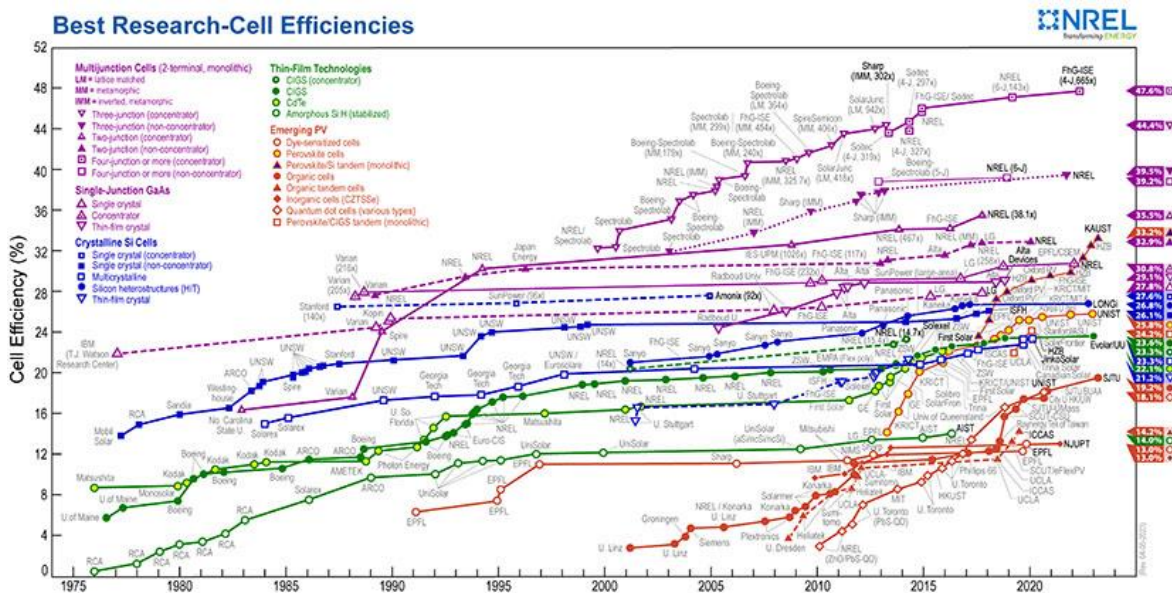


Slika 2. Solarna elektrana¹²

Razvojem višeslojnih solarnih ćelija unaprijeđena je tehnologija, omogućivši veću učinkovitost pretvorbe pomoću slojeva dizajniranih da apsorbiraju određeni dio sunčevog spektra. Nacionalni laboratorij za obnovljivu energiju u SAD-u razvio je 2019. godine višeslojne solarne ćelije s učinkovitosti od 47,1 %, ostvarujući tako rekorde u učinkovitosti koji su se održali i do danas.¹³ U jednu od novih tehnologija koja je također privukla pozornost posljednjih godina spadaju i perovskitne solarne ćelije koje se temelje na jedinstvenim svojstvima perovskitnih materijala koji imaju kristalnu strukturu sličnu mineralu perovskitu. Prvo izvješće o perovskitnim solarnim ćelijama koje koriste olovni

perovskitni materijal objavili su 2009. godine Tsutomu Miyasaka i njegov tim sa Sveučilišta Toiu u Yokohami u Japanu i u početku su učinkovitosti bile ispod 4%, ali su brzo premašile 20% u samo nekoliko godina.¹⁴

Solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima (eng. DSSC) su prvi put predstavili 1991. Michael Grätzel i Brian O'Regan na Švicarskom saveznom institutu za tehnologiju (EPFL). Predstavili su novu vrstu solarne ćelije koja koristi sloj nanočestica obloženih bojilom za apsorpciju sunčeve svjetlosti i pretvaraju je u električnu energiju. Za razvoj DSSC-a nastavljaju se istraživati novi materijali, dizajni uređaja i tehnike izrade kako bi se poboljšala učinkovitost, stabilnost i komercijalna održivost. DSSC moduli su pridonijeli raznolikosti tehnologija solarnih ćelija u 21. stoljeću (slika 3.), nudeći prednosti kao što su isplativost, dobre performanse pri slabom osvjetljenju i mogućnost integracije u arhitekturi. Iako možda nisu dosegle istu razinu komercijalne prihvaćenosti kao solarne ćelije od kristalnog silicija, tehnologije tankog filma ili perovskitne sunčane ćelije, one su i dalje aktivno područje istraživanja i imaju potencijal za specifične primjene.¹⁵



Slika 3. Najbolje postignute učinkovitosti istraživanih solarnih ćelija od 1975. godine do danas (National Renewable Energy Laboratory)¹⁶

Najrasprostranjenije solarne ćelije na današnjem tržištu temelje se na tehnologiji kristalnog silicija (c-Si) i njihova učinkovitost se kreće od 15% do 22% za komercijalno dostupnu

izradu, ovisno o čimbenicima kao što su specifični proizvodni procesi, dizajn ćelije i konfiguracija modula.

1.2. Fotonaponski efekt

Fotonaponski efekt je fenomen koji se javlja kad se određeni materijali kao npr. poluvodiči izlože sunčevom zračenju pri čemu dolazi do pretvorbe energije svjetlosti u električnu energiju. Činjenica da svjetlost pokazuje dvojnu prirodu vala i čestice je jedno od najvažnijih otkrića s početka dvadesetog stoljeća i uz pomoć nje je objašnjen fotonaponski efekt. Einstein je predložio da se svjetlost sastoji od „paketića“ energije koji se nazivaju fotoni i koji nose određene količine energije koja je izravno proporcionalna njihovoj frekvenciji tj. obrnuto proporcionalna valnoj duljini kao što je opisano jednadžbom

$$E = h \cdot f = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

gdje je:

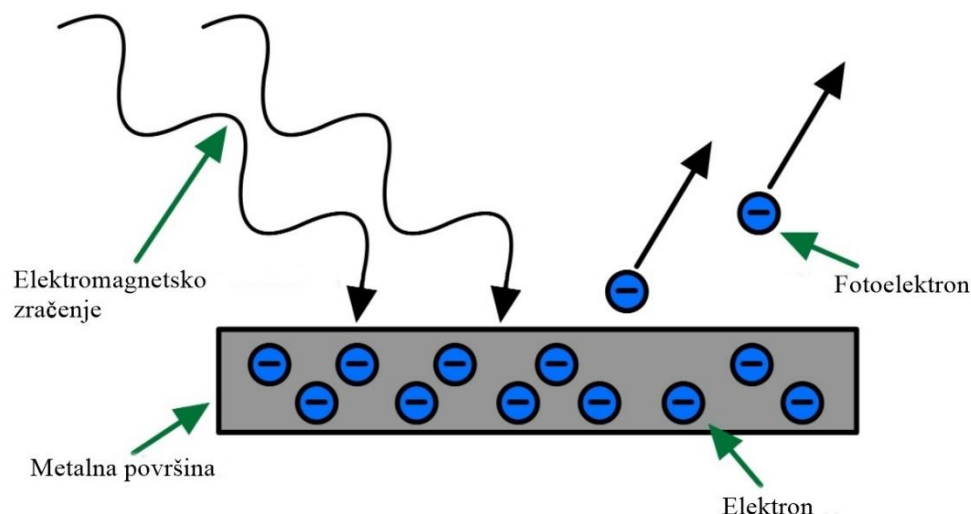
h – Planckova konstanta,

f – frekvencija fotona,

c – brzina svjetlosti i

λ – valna duljina.

Kada foton udari u površinu metala, dolazi do interakcije s elektronom, te ako je energija fotona veća od minimalno potrebne tj. ako je valna duljina elektromagnetskog zračenja dovoljno kratka foton prenosi svoju energiju na elektron i dolazi do izbijanja elektrona iz obasjanog materijala. Izbacivanje elektrona je trenutačno, a energija izbačenih elektrona ovisi o razlici između energije upadnih fotona i rada materijala. Taj proces se naziva fotoelektričnim efektom (slika 4.).

Slika 4. Fotoelektrični efekt¹⁷

Kada se radi o fotonaponskom efektu, poluvodički materijal apsorbira energiju iz zračenja koja uzrokuje ekscitaciju elektrona iz valentnog pojasa u vodljivi pojas stvarajući parove elektron šupljina pozitivnog naboja koje ostaju u valentnom pojasu. Takvo ugrađeno električno polje unutar poluvodičkog materijala stvara razliku potencijala koja daje pokretačku silu za kretanje elektrona i rupa u suprotnim smjerovima. Može se reći da fotoelektrični učinak uključuje izbacivanje elektrona s površine materijala kada ga pogode fotoni dovoljne energije, dok se fotonaponski učinak odnosi na stvaranje električnog potencijala i struje kada poluvodički materijal apsorbira svjetlost.^{18,19,20}

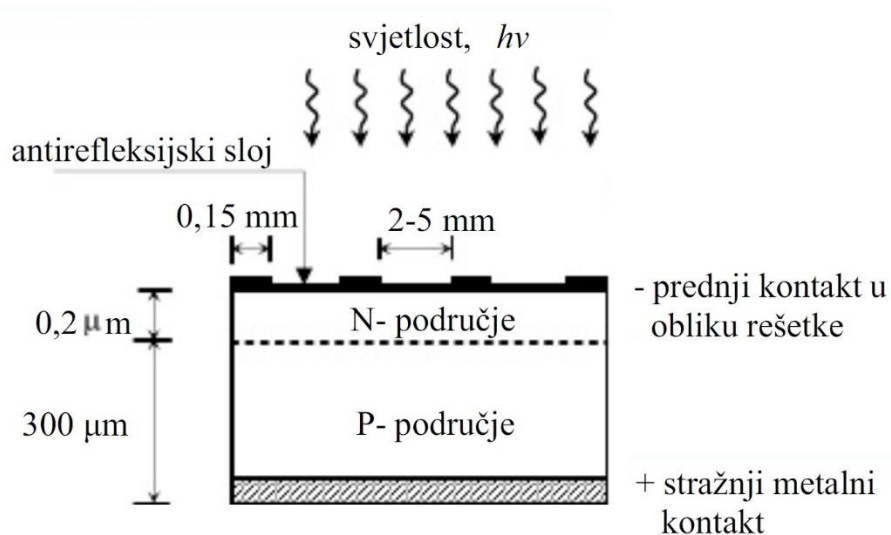
1.3. Princip rada solarne ćelije

Tipične solarne ćelije od kristalnog silicija sastavljene su od dva sloja dopiranog silicija, p-tip i n-tip.

U kristalnoj rešetci p-tipa silicij je dopiran primjesama trovalentnog atoma primjerice bora, čime dolazi do manjka valentnih elektrona tj. šupljina koje su vezane samo slabom Coulombovom vezom na atome primjese. Kad se takva šupljina odvoji odlazi u valentnu vrpcu te atom postaje akceptor koji može privući elektron u valentni pojas. Analogno tome n-tip silicija ima primjese peterovalentnih atoma kao npr. fosfora koji ima jedan elektron više kojeg sebi privlači Coulombovim silama. Taj elektron se može odvojiti od atoma fosfora

i odlazi u slobodna stanja u vodljivoj vrpici ostavljajući atom fosfora pozitivno nabijenim i čineći ga donorom.

U standardnoj fotonaponskoj ćeliji PN-spoja napravljenoj od silicija (slika 5.), poluvodič istovremeno vrši dva procesa tj. skuplja upadnu sunčevu svjetlost i provodi nositelje naboja nastale pod svjetlosnom ekscitacijom. Kako bi ćelija dobro funkcionirala, fotoni se moraju apsorbirati u blizini spoja dva različito dopirana materijala, zbog čega je sloj n-dopiranog silicija koji je okrenut prema izvoru zračenja tanji od p-dopiranog područja. Na samom spoju ta dva materijala postoji gradijent koncentracije gdje se na sredini nalazi fermijeva energetska razina tj. jednak broj elektrona u vodljivoj vrpici i šupljina u valentnoj vrpici. Parovi elektrona i šupljina proizvedeni dalje od spoja difundiraju do njega i naboji se razdvajaju, tako da se elektroni gibaju prema N-strani, a šupljine prema P-strani. Nepravilnosti ili nečistoće materijala mogu uzrokovati rekombinaciju i nestajanje elektrona i šupljina, tako da vrijeme života elektron-šupljina određuje samu učinkovitost ćelije.^{21,22}



Slika 5. Silicijeva solarna ćelija¹

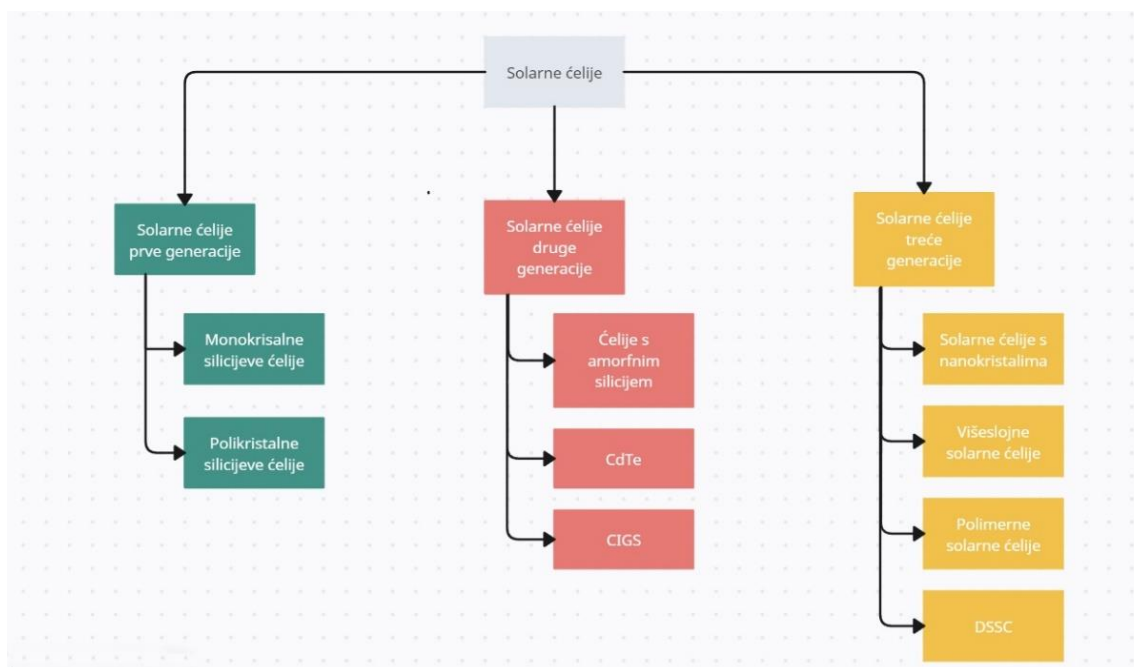
Da bi se skupili naboji nastali apsorpcijom fotona iz sunčevog zračenja, na prednjoj strani ćelije se nalazi metalna rešetka koja ne pokriva više od 5% površine, da se ne bi došlo do ometanje apsorpcije energije iz zračenja, dok se na stražnjoj strani nalazi puni sloj metalnog kontakta. Kada je ćelija osvjetljena na njenim se kontaktima pojavi elektromotorna sila tj. napon, a spajanje kontakata na vanjsko trošilo rezultira protokom električne struje. Tako se

poluvodička dioda ponaša kao ispravljački uređaj koji propušta struju u samo jednom smjeru.

1.4. Vrste solarnih ćelija

Tijekom razvoja solarnih ćelija javilo se više vrsta tehnologija koje se mogu koristiti za konverziju sunčeve svjetlosti u energiju. Iako većina vrsta ćelija koriste neku vrstu poluvodiča po kojoj su i dobile ime, glavni je zahtjev da korišteni materijal, organski ili anorganski, mora imati neke karakteristike kako bi apsorbirali sunčevu svjetlost.

Tako se solarne ćelije može podijeliti na tri generacije (slika 6.). Prva generacija koristi silicij kao poluvodič, koji može biti monokristalni ili polikristalni i trenutno dominira globalnim tržištem radi dobre učinkovitosti i stabilnosti s obzirom na cijenu. Druga generacija je bazirana na tankim filmovima materijala kao što su amorfni silicij, bakar, indij i galij selenid (CIGS) ili kadmij telurid. Njihova je učinkovitost niža od ćelija prve generacije, ali radi korištenja manje količine skupog materijala također imaju i nižu cijenu.



Slika 6. Podjela solarnih ćelija prema generacijama

Treća generacija obuhvaća tankoslojne tehnologije nove generacije koje još nisu naišle na komercijalno isplativu upotrebu kao što su solarne ćelije na bazi nanokristala, polimera, višeslojnih solarnih ćelija i solarnih ćelija s fotoosjetljivim bojilima. Važno je napomenuti da se izraz "generacija" primarno odnosi na povijesni razvoj tehnologije solarnih ćelija i ne obuhvaća najnovija dostignuća u tom području.²³

1.4.1. Prva generacija solarnih ćelija

Solarne ćelije prve generacije, prvenstveno temeljene na tehnologiji kristalnog silicija (c-Si) imaju visoku učinkovitost pretvaranja sunčeve svjetlosti u električnu energiju, s tipičnim rasponom oko 15% do 25%. Poznate su po svojoj dugovječnosti i stabilnosti, s vijekom trajanja često i preko 25 godina. Još jedna prednost ovih ćelija je korištenje materijala kojeg ima u izobilju i široko je dostupan. Dobiva se iz silicija, jednog od najzastupljenijih elemenata na Zemlji, što ga čini održivim izborom za proizvodnju solarnih ćelija. Međutim proizvodnja c-Si solarnih ćelija uključuje energetski intenzivne procese, uključujući pročišćavanje i kristalizaciju silicija, što povećava troškove proizvodnje. Postoje dvije izvedbe solarnih ćelija od kristalnog silicija u ovisnosti o stupnju kristalizacije, a to su monokristalne i polikristalne silicijske solarne ćelije.

1.4.1.1. Monokristalne silicijeve solarne ćelije

Solarne ćelije od monokristalnog silicija (slika 7.), također poznate kao mono-Si ćelije, vrsta su fotonaponskih ćelija napravljenih od jednostruke kristalne strukture silicija visoke čistoće. Monokristalna struktura ćelija omogućuje učinkovito kretanje elektrona unutar ćelije, što rezultira visokom učinkovitošću pretvorbe, koja se kreće između 17% i 18%. Dodatno, mono-Si ćelije pokazuju minimalnu degradaciju kada su podvrgnute radnim uvjetima pri visokim temperaturama, osiguravajući njihovu učinkovitost u toplijim klimatskim uvjetima. Međutim, važno je uzeti u obzir da mono-Si ćelije općenito imaju višu cijenu proizvodnje u usporedbi s drugim tehnologijama solarnih ćelija, ali također imaju i dug vijek trajanja.²⁴



Slika 7. Monokristalni silicijev solarni panel²⁵

1.4.1.2. Polikristalne silicijske solarne ćelije

Polikristalne solarne ćelije izrađene su od silicijskog materijala (slika 8.) koji se sastoji od više malih kristalnih struktura, za razliku od monokristalnih silicijskih ćelija koje se sastoje od jedne kristalne strukture. Tijekom proizvodnog procesa rastaljeni silicij se izlijeva u kvadratni ili pravokutni kalup i brzo hladi, što rezultira stvaranjem višestrukih kristala s različitim usmjerenjima. Što se tiče učinkovitosti, polikristalne solarne ćelije su nešto manje učinkovite u usporedbi s monokristalnim silicijskim ćelijama. Prisutnost različitih orijentacija kristala i granica zrna u polikristalnim stanicama dovodi do određenih gubitaka energije zbog smanjene mobilnosti elektrona. Tipično, polikristalne solarne ćelije imaju razine učinkovitosti u rasponu od 12% do 14%, iako je nedavni napredak približio njihovu učinkovitost monokristalnim ćelijama. Jedna od prednosti polikristalnih solarnih ćelija je

njihova niža cijena proizvodnje u usporedbi s monokristalnim ćelijama, radi jednostavnijih i jeftinijih metoda dobivanja.²⁶



Slika 8. Polikristalni silicijev solarni panel²⁵

1.4.2. Druga generacija solarnih ćelija

Jedna od najbitnijih karakteristika solarnih ćelija druge generacije je korištenje tehnologije tankog filma nanošenjem tankih slojeva poluvodičkih materijala debljine nekoliko mikrometara na podloge. Ovaj im dizajn omogućuje veću fleksibilnost za različite primjene kao npr. inkorporiranje fotonaponskih uređaja u zgrade i prijenosne uređaje. Kao aktivni sloj se koristi niz poluvodičkih materijala od kojih su najbitniji amorfni silicij (a-Si), kadmijev telurid (CdTe) i bakar-indij-galij-selenid (CIGS). Općenito imaju niže troškove proizvodnje radi manje energetski zahtjevnih procesa u proizvodnji i manje materijala. Međutim, njihova je učinkovitost generalno niža u usporedbi s c-Si ćelijama radi pojavljivanja defekata na tankim slojevima, iako pokazuju bolje mogućnosti u uvjetima slabog osvjetljenja. Njihova struktura tankog filma im omogućuje lakše hvatanje sunčeve svjetlosti iz različitih kutova.

1.4.2.1. Solarne ćelije na bazi amorfnog silicija

Amorfni silicij je nekristalična forma silicija, koja se u ovoj izvedbi ćelije taloži u obliku pare ili prskanjem sloja tankog oko jedan mikrometar na supstrat od stakla ili metala. Može se taložiti i pri niskim temperaturama što daje mogućnost korištenja jeftinih polimernih materijala kao supstrata. To čini a-Si ćelije relativno jeftinim i široko dostupnim, međutim glavni problem predstavlja slaba i nestabilna učinkovitost, čija je trenutna vrijednost negdje između 4 % i 8 %. Solarne ćelije od amorfnog silicija svoju primjenu nalaze u potrošačkim elektronikama i fotonaponskim sustavima integriranim u zgrade.

1.4.2.2. CdTe solarne ćelije

Između svih tankoslojnih tehnologija CdTe su jedine ćelije s jeftinijom izradom od konvencionalnih solarnih ćelija te time otvaraju mogućnost razvoja jeftinijih i ekonomski isplativijih fotonaponskih sustava. Kadmij telurid ima široku energetska vrpcu te visoke koeficijente optičke apsorpcije i kemijske stabilnosti što ga čini izuzetno pogodnim materijalom za izradu tankoslojnih ćelija. Najčešće su sastavljene spajanjem CdS i CdTe između vodljivog stakalca i zadnjeg kontakta. Učinkovitosti se obično nalaze između 9 i 11 %. Problem sa CdTe ćelijama je činjenica da je kadmij jedan od najtoksičnijih metala, iako kadmij telurid nije toksičan pri pažljivom rukovanju zabrinutost oko njegovog utjecaja na okoliš ostaje.

1.4.2.3. CIGS tankoslojne solarne ćelije

CIGS solarne ćelije (slika 9.) se izrađuju taloženjem tankog sloja bakra, indija, galija i selenida na stakleni ili polimerni supstrat s elektrodama s obje strane. Takav je sloj radi visokog koeficijenta apsorpcije sunčeve svjetlosti sposoban i s jako malom debljinom efikasno apsorbirati svjetlost i pretvarati je u električnu struju. U usporedbi s CdTe tankoslojnom solarnom ćelijom CIGS ima veću učinkovitost, oko 10 % do 12 %, zbog toga

je najčešće korištena tankoslojna tehnologija. CIGS solarne ćelije obično se proizvode korištenjem procesa poznatog kao suisparavanje ili raspršivanje. Potrebni materijali talože se na podlogu kako bi se formirali tanki slojevi bakra, indija, galija i selena. Ovaj se postupak može izvesti na relativno niskim temperaturama, što ga čini kompatibilnim s fleksibilnim i laganim podlogama (slika 9.). CIGS ćelije se također smatraju ekološki prihvatljivima jer ne sadrže otrovne materijale poput kadmija, koji je prisutan u nekim drugim tehnologijama tankog filma.



Slika 9. Tankoslojna CIGS solarna ćelija²⁷

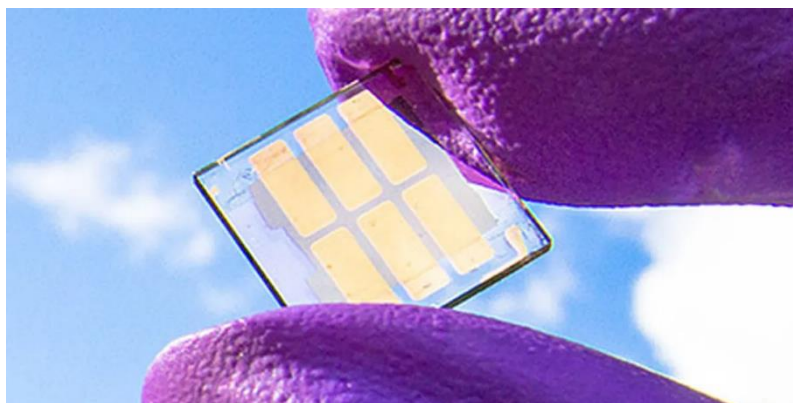
1.4.3. Treća generacija solarnih ćelija

Tehnologija treće generacije fokusirana je na raznovrsne materijale van tradicionalnih p-n spojeva potrebnih kod običnih poluvodičkih ćelija zasnovanih na siliciju. Istraženi su organski polimeri, perovskiti i nanokristali zbog njihovih jedinstvenih svojstava vezanih za apsorpciju svjetlosti koja je poboljšana hvatanjem šireg raspona valnih duljina uključujući i vidljivo i infracrveno područje. Radi nižih troškova proizvodnje i fleksibilnosti korištenja, tankoslojne tehnologije su i dalje jako bitne za treću generaciju solarnih ćelija. Neke vrste treće generacije solarnih ćelija uvele su materijale koji se mogu obraditi otopinom, omogućujući jeftine proizvodne tehnike kao što je inkjet ispis, nanošenje premaza iz valjka u valjak ili taloženje raspršivanjem. Neke od najvažnijih izvedbi treće generacije su solarne

ćelije na bazi nanokristala, višeslojne solarne ćelije, polimerne solarne ćelije i solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima.²⁸

1.4.3.1. Solarne ćelije na bazi nanokristala

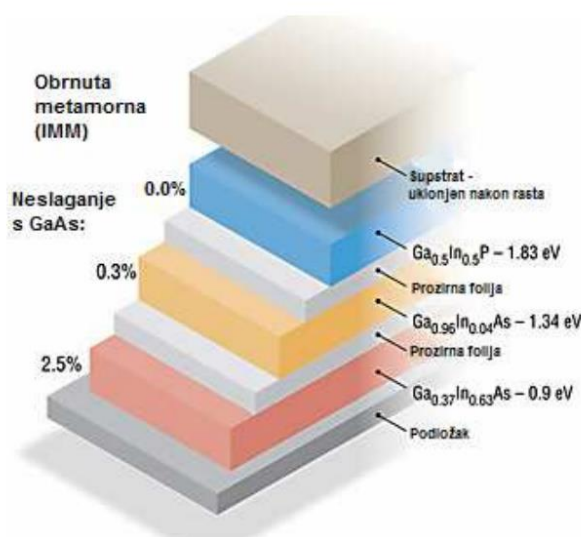
Solarne ćelije na bazi nanokristala (eng. *quantum dot*, QD) koriste nanočestice poluvodiča koje imaju jedinstvena električna svojstva (slika 10.). Koriste se nanočestice poluvodiča prijelaznih elemenata veličine 2 - 10 nm npr. porozni silicij ili TiO₂, koji s napretkom nanotehnologije ciljaju zamijeniti obične poluvodičke materijale kao što su silicij, CdTe ili CIGS. Nanošenje nanokristala se najlakše izvodi procesom zvanim „*spin-coating*“ gdje se određena količina otopine nanokristala postavi na ravnu podlogu, koja se zatim vrlo brzo okreće ravnomjerno šireći otopinu sve do željene debljine sloja. U konvencionalnim poluvodičkim materijalima foton će pobuditi elektron stvaranjem jednog para elektron-šupljina, gdje će kod nanočestica poluvodiča nastati efekt višestruke eksitacije (eng. *multiple exciton generation*, MEG), što značajno povećava učinkovitost ćelije. Elektronička i optička svojstva nanokristala značajno ovise o njihovoj veličini što otvara mogućnost podešavanja njihove sposobnosti apsorpcije svjetlosti, otvarajući ih za specifičnije primjene.²⁹



Slika 10. Solarna ćelija na bazi nanokristala³⁰

1.4.3.2. Višeslojne solarne ćelije

Višeslojne solarne ćelije (eng. *multi-junction, tandem solar cell*) poznate su po svojoj visokoj učinkovitosti pretvorbe, koja nadilazi tradicionalne jednoslojne solarne ćelije. Korištenjem više poluvodičkih slojeva s različitim razmacima između pojaseva (primjer na slici 11.), svaki sloj može uhvatiti određeni dio solarnog spektra, optimizirajući cjelokupni proces pretvorbe energije. Ovaj se koncept temelji na principu spektralnog cijepanja, gdje se odabiru različiti materijali koji učinkovito apsorbiraju različite valne duljine svjetlosti. Odabir materijala za višeslojne solarne ćelije je ključan pa se koriste složeni poluvodiči kao što su galijev arsenid (GaAs), indij galij fosfid (InGaP) i indij galij arsenid (InGaAs) zbog svog širokog raspona apsorpcije i izvrsnih optičkih svojstava. Za optimiziranje performansi višeslojnih solarnih ćelija potrebno je pažljivo kombinirati materijale s obzirom na njihova apsorpcijska svojstva. Broj slojeva i njihovi odgovarajući razmaci ovise o željenoj primjeni i mogućim troškovima. Posljednjih su godina istraživački i razvojni naponi usmjereni na daljnje poboljšanje učinkovitosti, trajnosti i konkurentnosti višeslojnih solarnih ćelija. Znanstvenici istražuju nove materijale, strukture uređaja i tehnike izrade kako bi poboljšali njihovu izvedbu i smanjili troškove proizvodnje. U laboratorijskim uvjetima višeslojne solarne ćelije pokazale su učinkovitost veću od 45 % uz pomoć koncentriranih fotonaponskih sustava, gdje se sunčeva svjetlost koncentrira na ćeliju pomoću optike.³¹



Slika 11. Presjek fotonaponske ćelije tipa InGaP/GaAs/InGaAs³²

1.4.3.3. Polimerne solarne ćelije

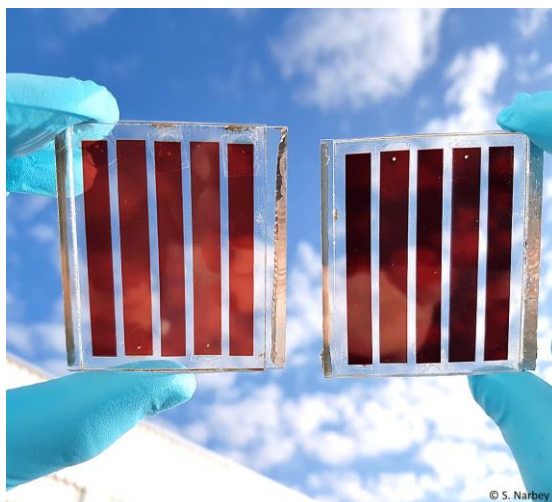
Polimerne solarne ćelije funkcioniraju na istom principu kao i tradicionalne poluvodičke solarne ćelije, osim što se umjesto anorganskih poluvodiča kao što je silicij, koriste organski. Činjenica da se polimeri mogu ponašati kao poluvodiči otkrivena je tek 2000. godine, s otkrićem konjugiranih polimera koji kad su dopirani mogu prenositi elektrone. Polimerne solarne ćelije su izrađene od filmova debljine oko 100 nm koji, jednako kao i anorganski materijali, apsorbiraju fotone iz sunčeve svjetlosti, generirajući parove elektron-šupljina. Polimerne solarne ćelije mogu se proizvesti korištenjem jeftinih tehnika ispisa. To ih čini potencijalno isplativijima za proizvodnju u usporedbi s tradicionalnim solarnim ćelijama na bazi silicija, koje zahtijevaju složenije i skuplje procese. Organski polimeri mogu se kemijski podesiti da apsorbiraju širok raspon valnih duljina svjetlosti, uključujući vidljiva i bliska infracrvena područja. To omogućuje polimernim solarnim ćelijama da uhvate veći dio sunčevog spektra, povećavajući njihovu učinkovitost čak i u uvjetima slabijeg osvjetljenja. Korištenje polimera također otvara mogućnosti projektiranja prozirnih solarnih ćelija koje bi omogućile još bolje integriranje u arhitekturu. Učinkovitost pretvorbe polimernih solarnih ćelija se trenutno kreće između 15 % i 20 %. Međutim, šire korištenje ovih ćelija predstavlja izazov radi njihovog ograničenog vijeka trajanja i stabilnosti.

1.4.3.4. Solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima

Solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilima (eng. *dye-sensitized solar cells*, kratica DSSC) otkrili su i razvili Michael Grätzel i Brian O'Regan u Švicarskoj početkom 1990-ih predstavljajući ih kao alternativu tradicionalnim solarnim ćelijama na bazi silicija. Inspiraciju su dobili iz prirodnog procesa fotosinteze koji se nalazi u biljkama, gdje molekule klorofila apsorbiraju sunčevu svjetlost i pretvaraju je u kemijsku energiju. Ideja je bila oponašati ovaj proces korištenjem organskih bojila za apsorpciju svjetlosti i prijenos dobivene energije na poluvodičke materijale. Grätzelovo otkriće došlo je uvođenjem novog koncepta koji koristi organske boje kao apsorbere svjetlosti u fotoelektrokemijskom sustavu. Bojila, slična onima koje se nalaze u biljkama, bile su sposobne uhvatiti širok raspon valnih

duljina svjetlosti i prenijeti pobuđene elektrone na vodljivi materijal. Prve ovakve ćelije su napravljene od poroznog ZnO s klorofilom ekstrahiranim iz špinata kao fotoosjetljivim bojilom, međutim njihova je učinkovitost bila tek nešto oko 1 %. Optimiziranje poroznosti elektrode radi bolje adsorpcije bojila dovelo je do veće učinkovitosti, međutim dobri rezultati su dobiveni tek korištenjem TiO₂ nanosloja. To je dovelo do razvoja solarne ćelije sa fotoosjetljivim bojilima, koja je postala poznata kao Grätzelova ćelija i postigla je učinkovitost oko 7 %.

Značajnom napretku u razvijanju DSSC-a doprinijela je zamjena tekućeg elektrolita rupičastim vodičem koji se nalazi u krutom stanju, čime su riješeni neki od izazova koji se odnose na dugotrajnu stabilnost i curenje povezano s tekućim elektrolitom. Istraživači su se 2000-tih godina usredotočili na poboljšanje učinkovitosti DSSC-a povećanjem sposobnosti prikupljanja svjetlosti molekula bojila, optimiziranjem poluvodičkih materijala i poboljšanjem prijenosa naboja unutar ćelije. Istraživane su različite vrste bojila, uključujući bojila na bazi rutenija i organska bojila. Ovi naponi doveli su do stalnog povećanja učinkovitosti DSSC-a, pri čemu su neke ćelije premašile učinkovitost od 10 %. Rekordna učinkovitost koja je postignuta kod DSSC-a iznosi 11.1 %.³³ Danas je tehnologija usredotočena na rješavanje problema stabilnosti povezanih s DSSC-om, kao što je degradacija tekućeg elektrolita i molekula bojila tijekom vremena. DSSC moduli imaju potencijal integracije u arhitektonske projekte kao fotonaponski sustavi primjer čega je poluprozirni DSSC modul prikazan na slici 12.

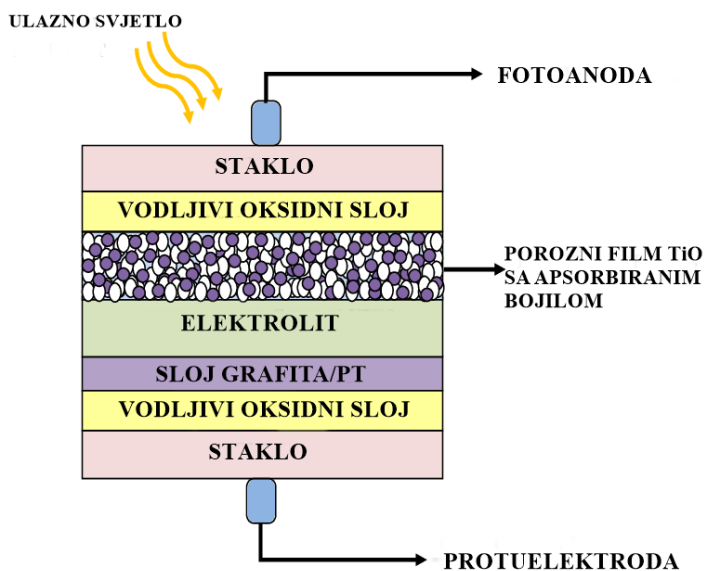


Slika 12. Poluprozirni DSSC modul³⁴

1.5. Struktura i princip rada DSSC-a

Kod tradicionalnih fotonaponskih sustava poluvodič igra ulogu izvora fotoelektrona i omogućuje električno polje koje razdvaja naboje i stvara struju. Međutim kod DSSC-a, sloj poluvodiča služi samo kao prijenosnik naboja, dok fotoosjetljivo bojilo daje fotoelektrone.

Struktura DSSC-a (slika 13.) počinje s prozirnog vodljivom podlogom, najčešće stakalcem s provodnim oksidnim slojem sa strane drugih elemenata ćelije, koji služi kao fotoelektroda i omogućuje prolaz svjetlosti do sloja nanočestica, kao što su titanijev dioksid ili cinkov oksid, koje su sinterirane na prozirnog stakalcu. Na sloj nanočestica potapanjem je adsorbirano fotoaktivno bojilo koje može biti sintetičko ili prirodno bojilo kao što su klorofil ili antocijanini. Sloj debljine oko 10 mikrometara je porozan i omogućuje elektrolitu da difundira unutar njega bez poteškoća. S druge strane elektrolita se nalazi još jedno vodljivo stakalce na kojemu se nalazi sloj platine ili grafita koji služi kao katoda.^{35,36}



Slika 13. Shematski prikaz strukture DSSC-a³⁷

Mehanizam pretvorbe se može objasniti preko nekoliko osnovnih stupnjeva procesa, a prikazan je na slici 14. Prvi proces nastaje prilikom izlaganja svjetlosnom zračenju gdje sunčeva energija prolazi kroz stakalce te molekule bojila apsorbiraju fotone određene

frekvencije čime elektroni prelaze u pobuđeno tj. ekscitirano stanje. Djelovanjem fotona normalna molekula organskog bojila (oznaka D) prelazi u pobuđeno stanje (oznaka D*).



Tako se javlja fotoinducirani napon, prilikom čega molekula u pobuđenom stanju ubacuje elektrone velikom brzinom u vodljivu vrpcu poluvodiča na kojem je bojilo adsorbirano čime molekule bojila ostaju oksidirane kao kationi (oznaka D⁺).



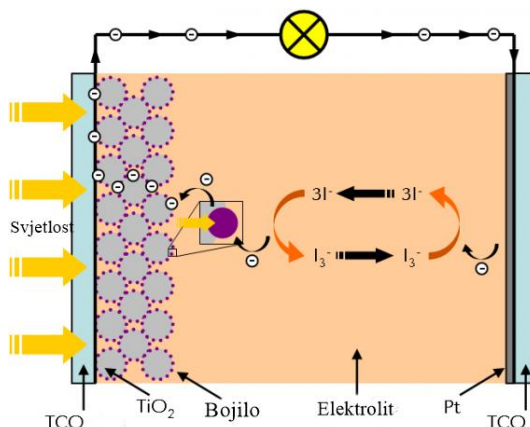
Elektroni u sloju poluvodiča difundiraju prema protuelektrodi tj. katodi koju predstavlja sloj najčešće platine ili grafita na drugom vodljivom stakalcu. Molekule fotoaktivnog bojila u oksidiranom stanju tada ispunjavaju pozitivne šupljine koje su ostale odlaskom elektrona kako ne bi došlo do razgradnje. To se događa uz pomoć elektrolita koji donira elektron bojilu i najčešće sadrži jodid/trijodid redoks par.



Elektron otpušten iz molekule bojila putujući protuelektrodom reducira trijodid ion u jodid ion koji tada ponovno može donirati elektron oksidiranim molekulama bojila.



Protuelektroda u ovom stupnju također funkcionira i kao katalizator navedenoj redoks reakciji. Ovaj ciklus omogućuje ponavljanje procesa i dobivanje razlike potencijala ukoliko se na kontakte tj. vodljive slojeve na stakalcima spoji voltmetar.^{38,39,40}

Slika 14. Proces djelovanja DSSC-a⁴¹

1.5.1. Vodljiva stakalca

Vodljiva stakalca čine prozirni i vodljivi metalni oksidi (eng. *transparent conducting oxide*, TCO) nanaseni na prozirni supstrat (staklo ili polimer) u obliku tankog filma. Prozirni vodljivi oksidi (TCO) su klasa materijala koji pokazuju i električnu vodljivost i optičku prozirnost u području vidljivog svjetla. Fenomen prozirnog vodljivog materijala je od velike važnosti za funkcioniranje DSSC-a radi svojstva propuštanja sunčeve svjetlosti do fotoaktivnog bojila i provođenja struje uz minimalne otpornosti. Prozirno vodljivo staklo se koristi kao prednja elektroda, koja omogućuje prolaz sunčevoj svjetlosti i dopire do aktivnog sloja ćelije, a istovremeno osigurava vodljivi put za generiranu električnu energiju. Najčešće korišteni metalni oksidi za TCO uključuju indij kositar oksid (ITO), fluorom dopiran kositar oksid (FTO), cinkov oksid (ZnO) i aluminijem dopiran cink oksid (AZO). Tanki filmovi mogu se taložiti na supstrate različitim tehnikama, uključujući metode fizičkog i kemijskog parnog taloženja, sol-gel obrade i sprej pirolize. Ove metode omogućuju preciznu kontrolu nad debljinom i kvalitetom filma, omogućujući optimizaciju električnih i optičkih svojstava.⁴²

1.5.2. Porozni oksidni sloj

Svrha poluvodiča u DSSC-u je skupljanje elektrona koji su izbačeni iz fotoosjetljivog bojila, prenoseći ih na površinu vodljivog stakla. U početcima razvoja DSSC-a za radnu elektrodu su se koristili glatki poluvodički materijali kod kojih je bojilo uspješno prenosilo elektrone samo na prvi monosloj poluvodiča, što je dovelo do izrazito niskih učinkovitosti apsorpcije svjetlosti. Da bi se svjetlost apsorbirala na više slojeva korišteni su porozni slojevi poluvodiča čija je aktivna površina bila tisuću puta veća od ravne elektrode iste veličine. Kako bi korišteni poluvodiči dobro funkcionirali moraju imati širok energetski procijep između valentne i vodljive vrpce koji iznosi 3 - 3,2 eV.

Najčešće korišten poluvodič je nanokristal titanijevog dioksida u polimorfnoj modifikaciji anatasa koji ima najveći difuzijski koeficijent i energijski procjep od 3,2 eV. Iako postoje alternative oksida s visokim energetskim procjepom kao što su ZnO i Nb₅O₅ koji imaju obećavajuće rezultate, TiO₂ se ističe radi svoje netoksičnosti, niske cijene i dostupnosti. Prilikom dodatka fotoaktivnog bojila, velik se broj njegovih molekula kovalentno veže za nanočestice TiO₂ zahvaljujući poroznoj strukturi. Kvaliteta površine TiO₂ ovisi najviše o parametrima kao što su njihova morfologija, veličina čestica i poroznost. Najčešće se dimenzije čestica kreću oko 8 do 10 nm, dok je optimalna debljina filma između 2 i 20 μm ovisno o vrsti korištenog bojila i elektrolita. Poroznost sloja se nalazi negdje između 50 i 65 %. Mnogi defekti mogu utjecati na kvalitetu sloja kao što su mikropukotine na sloju, aglomeracije čestica u pasti i loše povezivanje čestica TiO₂ i stakalca.⁴³

1.5.3. Protuelektroda solarne ćelije

Za solarne ćelije anoda je elektroda na koju se taloži sloj metalnog oksida (poluvodiča) i naziva se fotoanoda, zato što se na njoj odvija reakcija zračenja s komponentama ćelije. Katoda je elektroda na koju je nanesen vodljivi materijal (grafit ili platina) i češće se naziva protuelektroda. Na anodi se događa oksidacija i elektroni napuštaju solarnu ćeliju, dok na

katodu dolaze elektroni i događa se redukcija. Tako katoda kao pozitivna elektroda ćelije skuplja elektrone iz vanjskog kruga i šalje ih natrag u cirkulaciju u ćeliji.

Sloj grafita na protuelektrodi služi kao katalizator za reakciju regeneracije fotoaktivnog bojila elektrolitom, tako što reducira oksidirani redoks par prihvatanjem elektrona na svoju površinu. Protuelektroda također kao ogledalo, odašilje neapsorbirano svjetlo iz ćelije natrag i time poboljšava iskorištavanje sunčeve svjetlosti. Da bi protuelektroda dobro funkcionirala treba imati visoku katalitičku aktivnost, provodnost i refleksiju, kao i nisku cijenu. Također treba pripaziti i na aktivnu površinu, poroznost i optimalnu debljinu sloja korištenog materijala kao i na činjenicu da on mora dobro prijanjati na vodljivo stakalce.⁴⁴

1.5.4. Fotoaktivna bojila

Fotoaktivna bojila su najvažnija komponenta DSSC-a s obzirom na to da baš oni apsorbiraju široko područje sunčevog zračenja omogućavajući time konverziju u električnu struju. S obzirom na funkciju fotoaktivnih bojila u DSSC-u njihove najvažnije karakteristike su sposobnost apsorpcije širokog raspona valnih duljina u vidljivom dijelu spektra, visoku razinu energije u osnovnim i pobuđenim stanjima, učinkovito ubrizgavanje elektrona u porozni sloj poluvodiča te termalna i elektrokemijska stabilnost. Također je bitno obratiti pozornost na njihovu sposobnost emisije na određeni poluvodič kako bi došlo do apsorpcije što veće količine svjetlosti u ćeliju. Stabilnu adsorpciju na poluvodič bojila imaju radi funkcionalnih skupina kao što su $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ i $-\text{B}(\text{OH})_2$. S obzirom na područja valnih duljina koja mogu apsorbirati, različita se fotoaktivna bojila mogu koristiti u različite svrhe u ovisnosti o osvjetljenju.

S obzirom na velik energetski procijep titanijevog dioksida, on apsorbira samo mali dio sunčevog zračenja (valne duljine niže od 350 nm). Analogno tome osnovni parametar koji određuje sposobnost apsorpcije zračenja bojila su LUMO (eng. *lowest unoccupied molecular orbital*) i HOMO (eng. *highest occupied molecular orbital*) energetske razine. Što je razlika između tih razina manja apsorbira se zračenje većih valnih duljina i obrnuto.

U početku su kompleksi na bazi rutenija dobili najviše pozornosti radi dobrih fotoelektrokemijskih svojstava i visoke stabilnosti u oksidiranom stanju, međutim radi nedostatka plemenitih materijala i visoke cijene mogućnost njihove komercijalne primjene je ograničena. Kao održiva alternativa promatrana su prirodna i sintetska organska bojila kao što su antocijanini, klorofil, metil plavo i rodamin B koja, iako ne postizu visoke učinkovitosti rutenija, imaju prednosti kao što su laka dostupnost, niže cijene i povoljniji utjecaj na okoliš.⁴⁵

1.5.4.1. Antocijanin

Antocijanini su pigmenti topljivi u vodi koji pripadaju skupini bioflavonoida i nalaze se u tkivima biljaka uključujući lišće, stabljike, korijene, cvjetove i plodove. Ovisno o pH vrijednosti okruženja mogu izgledati crveno, ljubičasto ili plavo. Osim zbog svoje estetične privlačnosti, antocijanini su privukli značajnu pozornost zbog svojih potencijalnih zdravstvenih prednosti. Brojna su istraživanja pokazala da ovi spojevi posjeduju antioksidativna svojstva, što znači da mogu pomoći neutralizirati štetne slobodne radikale u tijelu. Antioksidansi igraju ključnu ulogu u zaštiti stanica od oksidativnog oštećenja i povezani su sa smanjenim rizikom od kroničnih bolesti. Velike koncentracije antocijanina se mogu naći u raznom voću i povrću kao što su aronija, borovnice, maline, kupine, višnje, ljubičasti kupus i slično. Velika koncentracija se također može naći i u cvijetu hibiskusa (lat. *Hibiscus sabdariffa*).

Antocijanini se sastoje od dvije glavne komponente: aglikona (također poznatog kao antocijanidin) i glikona (molekula šećera vezana za aglikon). Aglikon je središnja struktura molekule antocijanina i odgovoran je za njegovu boju. To je bioflavonoidni spoj koji može postojati u različitim oblicima (s obzirom na strukturne varijacije grupa na prstenu), uključujući pelargonidin, cijanidin, delphinidin, malvidin, peonidin i petunidin. Glikon je molekula šećera koja je vezana za aglikonski dio molekule antocijana. Ova komponenta šećera odgovorna je za topljivost u vodi i stabilnost antocijana.

U prirodi je identificirano preko 500 vrsta antocijanina, a nađeno je da se u cvijetu hibiskusa mogu najčešće naći četiri glavna antocijanina: delfinidin-3-sambubiocid, cianidin-3-sambubiocid, delfinidin-3-glukozid i cianidin-3-glukozid. Spektar apsorpcije antocijanina ovisi o pH, otapalu, koncentraciji i specifičnoj vrsti prisutnog antocijanina. Apsorpcijski maksimum antocijanina se obično kreće oko 500 – 550 nm.⁴⁶

1.5.5. Elektrolit

Elektroliti se u DSSC-u obično sastoje od redoks para otopljenog u otapalu, koji je kao medij odgovoran za prenošenje naboja između fotoanode i katode. Elektrolit ispunjava prostor između čestica poroznog sloja TiO_2 i tako olakšava kretanje naboja. Još jedna svrha elektrolita u DSSC-ima je regeneracija fotoaktivnog bojila nakon što ono otpusti ekscitirani elektron u poluvodič. Tada elektron donor reducira oksidiranu molekulu bojila što je brže moguće. U elektrolitima se koriste razni redoks parovi kao što su $\text{SCN}^-/(\text{SCN})_2$, S/S^{2-} , Co(II/III) ali najčešće korišten je I^-/I_3^- redoks par radi svoje kemijske stabilnosti, lakog otapanja u mnogim organskim otapalima i spore rekombinacije s ekscitiranim elektronima. Međutim postoje neka ograničenja s njegovom primjenom radi visoke korozivnosti i samim time loše dugoročne stabilnosti.

Elektrolit u DSSC-u može se kategorizirati u dvije glavne vrste: tekući i čvrsti. Tekući elektroliti općenito se temelje na organskim otapalima, poput acetonitrila ili propilen karbonata, koji otapaju redoks par. Ovi tekući elektroliti nude dobru ionsku vodljivost, omogućujući učinkovit prijenos naboja. Međutim, mogu imati nedostatke kao što su volatilitet i curenje; što može ograničiti dugoročnu stabilnost DSSC-a. Elektroliti u čvrstom stanju, s druge strane, dizajnirani su za rješavanje problema stabilnosti povezanih s tekućim elektrolitima. Elektroliti u čvrstom stanju pružaju poboljšanu stabilnost, smanjeno curenje i povećanu izdržljivost, što je poželjno za dugotrajan rad uređaja. Međutim, njihova ionska vodljivost općenito je niža u usporedbi s tekućim elektrolitima, što može utjecati na ukupnu učinkovitost DSSC-a. Također cijena i kompleksnost pripreme ograničavaju njihovu primjenu.

Zbog toga su kao prikladna zamjena pozornost dobili i polimerni gel elektroliti koji dodatkom polimera poput PEG-a (polietilen-glikol) ili PVA (polivinil-alkohol) imaju bolja svojstva od DSSC-ova s običnim tekućim elektrolitom. Istraživanja su pokazala da gel elektroliti bolje ispunjavaju prostor u poroznom sloju, imaju veću ionsku vodljivost od krutih elektrolita, odličnu toplinsku stabilnost te da su DSSC-ovi s gel elektrolitima dugotrajniji od onih s tekućim elektrolitima. Procesom geliranja raste viskoznost elektrolita, što pozitivno utječe na njegovu dugotrajnost, ali negativno utječe na ionsku provodnost elektrolita. Provodnost gel elektrolita pri sobnoj temperaturi je niža od vrijednosti za tekući elektrolit što se može ispraviti dodatkom tvari, kao što su npr. otopljene soli, koje neće smanjivati viskoznost elektrolita, ali će poboljšati njegovu provodnost.^{47,48}

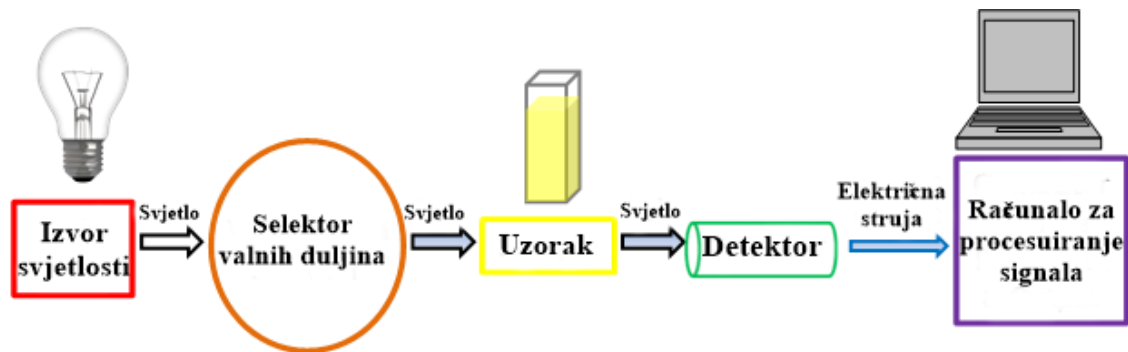
1.6. UV – Vis spektroskopija

UV – Vis spektroskopija (eng. *ultraviolet–visible spectroscopy*) analitička je metoda koja promatra interakciju tvari sa svjetlosti u području ultraljubičastog i vidljivog spektra elektromagnetskog zračenja. UV - Vis spektroskopija temelji se na principu da molekule apsorbiraju svjetlosnu energiju u UV - Vis rasponu, uzrokujući elektronske prijelaze unutar molekule. Kada se uzorak izloži ultraljubičastom ili vidljivom zračenju, može apsorbirati fotone, potičući elektrone s nižih energetske razina na više, tj. sa osnovnog stanja na pobuđeno stanje. Apsorpcija svjetlosti na određenim valnim duljinama odgovara specifičnim elektronskim prijelazima, koji su karakteristični za uzorak.

Tipični UV - Vis spektrofotometar (slika 15.) sastoji se od izvora svjetlosti koji emitira široki spektar svjetlosti u ultraljubičastom i vidljivom području, selektora koji odabire određenu valnu duljinu svjetlosti, držača uzorka i detektora koji mjeri intenzitet svjetlosti propuštene kroz uzorak ili apsorbirane od strane uzorka.

Za izvođenje UV - Vis spektroskopije, uzorak se priprema otapanjem ili dispergiranjem u prikladnom otapalu. Uzorak se zatim stavlja u kivetu tj. prozirnu posudu koja propušta svjetlost. Svako otapalo ima graničnu valnu duljinu UV - Vis apsorpcije koja predstavlja

valnu duljinu ispod koje samo otapalo apsorbira svu svjetlost te se ono bira s obzirom na tu granicu.^{49,50}



Slika 15. Princip rada spektrofotometra⁵⁰

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Korišteni pribor i kemikalije

U eksperimentalnom radu su korišteni:

- suhi cvijet hibiskusa, proizvođač: Suban d.o.o., Hrvatska
- etanol 96 %-tni, proizvođač GRAM - MOL d.o.o., Hrvatska
- kalijev jodid, proizvođač GRAM - MOL d.o.o., Hrvatska
- jod, proizvođač VWR Chemicals, Japan
- etilen-glikol EMPLURA[®], EG, proizvođač Merck KGaA, Njemačka
- acetonitril, proizvođač VWR Chemicals, Japan
- PEG, proizvođač Sigma - Aldrich, Njemačka
- kloroform, proizvođač Avantor, SAD
- TiO₂ nanoprah, P25, proizvođač Sigma – Aldrich, Njemačka
- octena kiselina, ledena, proizvođač GRAM – MOL d.o.o., Zagreb, Hrvatska
- neionski dispergent, Triton 100-X, proizvođač Sigma-Aldrich, Njemačka
- deionizirana voda specifične provodnosti od 0,01 μ S/cm
- grafit u spreju, Graphit 33, proizvođač Kontakt chemie, Njemačka
- ahatni tarionik
- ultrazvučna kupelj, Digital Ultrasonic Cleaner, proizvođač Venneman.eu, Nizozemska
- uređaj za mikro filtraciju, Rocker 300, proizvođač Rocker Scientific Co., Taiwan
- magnetska miješalica, RCT basic, IKA, Kina
- analitička vaga, Gold Balance JE503GE, Mettler Toledo, Švicarska
- vodljiva stakalca, ITO tip
- multimetar, UT71A, UNI – T, Kina
- ljepljiva traka
- laboratorijski sušionik, FN 400, NÜVE, Turska
- laboratorijska peć, DEMITERM EASY 9, Elektrosanitarij, Hrvatska
- UV/VIS Spektrometar, Lambda 25, PerkinElmer, SAD
- mikroskop, Biolux AL 20x – 1280x, proizvođač BRESSER, Njemačka

- Ubbelohdeov viskozimetar
- petrijeva zdjelica
- metalne stezaljke
- lampa

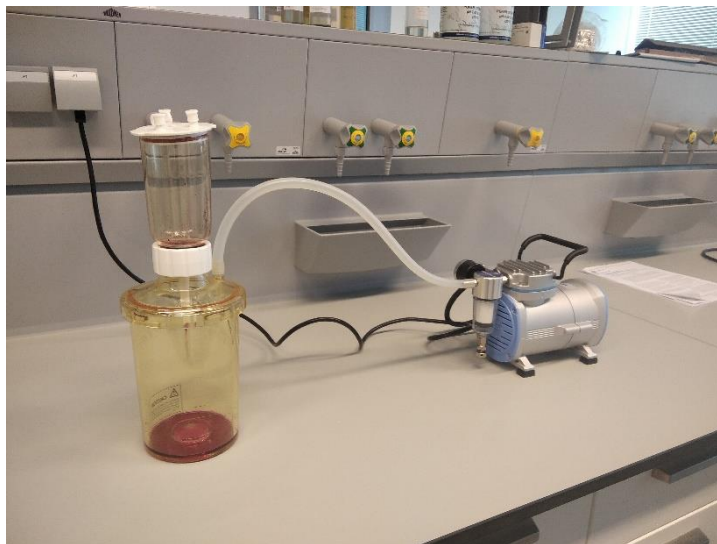
2.2. Ekstrakcija antocijanina iz suhog cvijeta hibiskusa

Izvagana je količina od 5 grama suhog cvijeta hibiskusa, koji je zatim prenesen u ahatni tarionik i usitnjen. Takvom usitnjenom suhom cvijetu je u laboratorijskoj čaši dodano 50 mL 96 %-tnog etanola, te je čaša ostavljena na tamnom i hladnom mjestu.

Nakon 72 sata, provedena je ekstrakcija potpomognuta ultrazvučnom kupelji. Čaša s otopinom antocijanina je stavljena u ultrazvučnu kupelj napunjenom vodom do određene razine te se ekstrakcija vršila u tri navrata po 180 sekundi pri temperaturi 60 °C. Antocijanin je ekstrahiran, potaknut ultrazvučnim valovima i povišenom temperaturom (slika 16.), nakon čega se dobivena otopina profiltrirala uređajem za mikrofiltraciju (slika 17.).



Slika 16. Ultrazvučno potpomognuta ekstrakcija antocijanina u kupelji (*Digital Ultrasonic Cleaner*)



Slika 17. Mikrofiltracija otopine (*Rocker 300*)

Nakon mikrofiltracije, otopina antocijanina je spremljena u zatamnjenu bocu, dalje od izvora svjetlosti i kasnije korištena kao bojilo u DSSC-ima.

2.3. Priprema elektrolita

Za solarne ćelije su pripremljene dvije vrste elektrolita s otopljenim I_2 i KI: tekući elektrolit na bazi etilen-glikola i gel elektrolit na bazi polietilen-glikola.

2.3.1. Tekući elektrolit na bazi etilen glikola

Za pripravu tekućeg elektrolita na bazi etilen glikola izvagano je 0,1904 g joda i 0,9966 g kalijevog jodida koji su nakon vaganja prebačeni u zatamnjenu bočicu. Nakon toga im je dodano 10 mL etilen glikola, nakon čega je bočica s pripremljenim elektrolitom nakratko stavljena u ultrazvučnu kupelj. Nakon obrade uz pomoć ultrazvuka pripremljeni je elektrolit ostavljen na hladnom i tamnom mjestu sve do korištenja.

2.3.2. Gel elektrolit na bazi PEG-a

Za pripremu gel elektrolita izvagano je korištenjem analitičke vage (slika 18.) 3 g kalijeveg jodida i 3 g joda, te otopljeno u 10 mL acetonitrila. Nakon toga je izvagano i dodano otopini 7 g polietilen-glikola molekulske mase 3400 gmol^{-1} .

Zatim je dodano 25 mL kloroforma te je čaša s otopinom stavljena na magnetsku miješalicu (slika 19.) da se homogeno miješa 20 minuta pri temperaturi $80 \text{ }^\circ\text{C}$ u digestoru. Nakon toga je elektrolit ostavljen u zatamnjenju zatvorenu bocu na tamnom mjestu.



Slika 18. Analitička vaga korištena za vaganje uzoraka (*Gold Balance JE503GE*)



Slika 19. Magnetska miješalica korištena za pripravu gel elektrolita (*RCT basic*)

2.4. Priprema TiO_2 paste

Odmjereno je 2 g nanopraha TiO_2 , koji je zatim prenesen u ahatni tarionik i dodano je 1 mL razrijeđene octene kiseline, 1 mL neionskog dispergenta Tritona-X 100 te 5 mL deionizirane vode u obrocima uz intenzivno mljevenje i miješanje uz pomoć tučka. Miješanje je provedeno 2 sata, dok se nije dobila jednolična pasta (slika 20).



Slika 20. Konzistencija dobivene paste TiO_2

2.5. Izrada fotonaponskih ćelija

Izrađeno je osam fotonaponskih ćelija, svaka s poroznim slojem TiO_2 . Prve četiri su izrađene s klasičnim tekućim elektrolitom na bazi etilen-glikola i to dvije s poroznim slojem sinteriranim pri temperaturi $400\text{ }^\circ\text{C}$, a dvije pri $450\text{ }^\circ\text{C}$. Svih osam ćelija je izrađeno s antocijaninom kao fotoaktivnim bojilom. Redoslijed solarnih ćelija prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Oznake izrađenih solarnih ćelija s obzirom na različite parametre

Temperatura sinteriranja TiO_2	Oznaka ćelije	Oksidni sloj	Fotoosjetljivo bojilo	Elektrolit
400 °C	1	TiO_2	antocijanin	etilen-glikol elektrolit
	2			
450 °C	3			
	4			
400 °C	5	TiO_2	antocijanin	PEG elektrolit
	6			
450 °C	7			
	8			

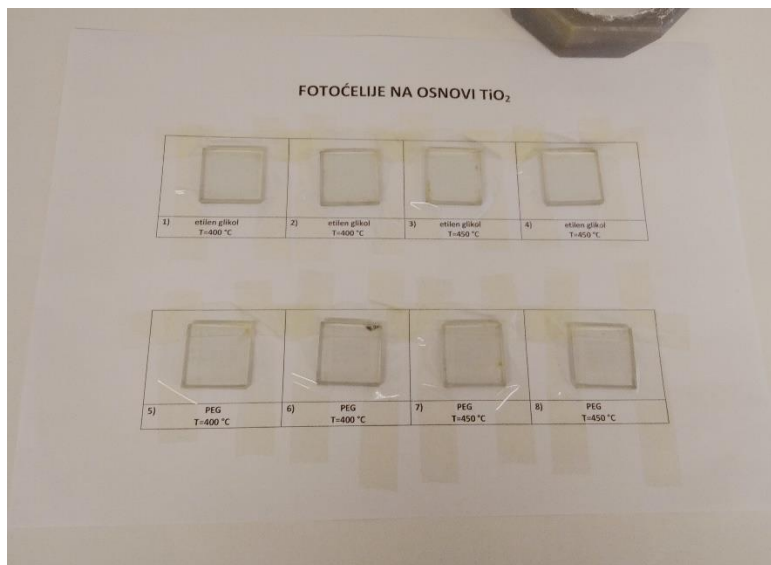
Sama izrada ćelija se provodila kroz nekoliko faza:

1. izrada stakalca s poroznim slojem TiO_2 ,
2. izrada stakalca s vodljivim grafitnim slojem,
3. sastavljanje ćelija uz dodatak elektrolita i
4. provjera funkcionalnosti mjerenjem napona.

2.5.1. Izrada stakalaca s poroznim slojem TiO_2

Vodljiva stakalca su isprana etanolom i destiliranom vodom, da bi se uklonila moguća masnoća i prljavština s površine. Zatim su mjereni otpori na površinama stakalaca pomoću multimetra da se odrede vodljive strane. Nakon što su izmjereni otpori vodljivih strana; ona stakalca s manjim vrijednostima otpora su izdvojene za korištenje s TiO_2 , dok su stakalca s većim otporom korištena za nanošenje vodljivog grafitnog sloja.

Zatim je na osam od šesnaest stakalaca s vodljive strane zalijepljena ljepljiva traka tako da pokriva 2 – 3 mm ruba stakalca s tri strane (slika 21.). Tako slobodna strana bez zalijepljenog ruba kasnije služi kao kontakt. Pasta TiO_2 je nanescna tzv. "Blade" metodom tako da se manja količina nanijela na rub stakalca pomoću komada plastike i ravnomjerno rasporedila po slobodnoj površini stakalca pomoću staklenog štapića (slika 22.).



Slika 21. Stakalca s nanesenom ljepljivom trakom



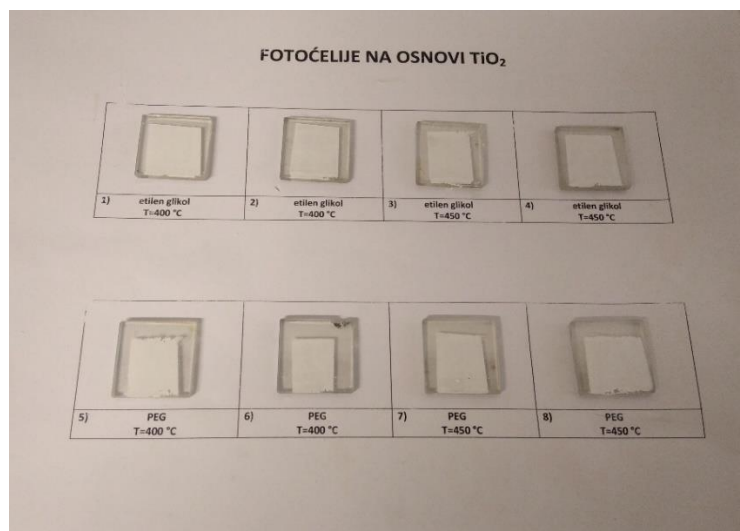
Slika 22. Stakalca s nanesenom TiO_2 pastom

Tako pripremljena stakalca su ostavljena prvo da se suše na zraku 24 sata, zatim se provodilo sušenje u laboratorijskom sušioniku (slika 23.) i žarenje u laboratorijskoj peći. Prije termičke obrade sa stakalaca su uklonjene ljepljive trake.

Sušenje poroznog sloja na stakalcu se provodilo 20 minuta pri temperaturi 130 °C. Nakon sušenja stakalca su prenesena u laboratorijsku peć gdje su se slojevi žarili. Stakalca su žarena 30 minuta pri temperaturi 400 °C, nakon čega su četiri stakalca izvađena da se hlade dok su ostala žarena još 30 minuta pri temperaturi 450 °C (slika 24.).



Slika 23. Laboratorijski sušionik (FN 400)



Slika 24. Stakalca nakon sušenja poroznog TiO₂ sloja

Nakon hlađenja stakalca s poroznim slojem su potpuno uronjena u prethodno pripremljenu otopinu antocijanina u petrijevoj zdjelici i tako ostavljena 24 sata na tamnom mjestu da bi se bojilo apsorbiralo na porozni sloj (slika 25.).

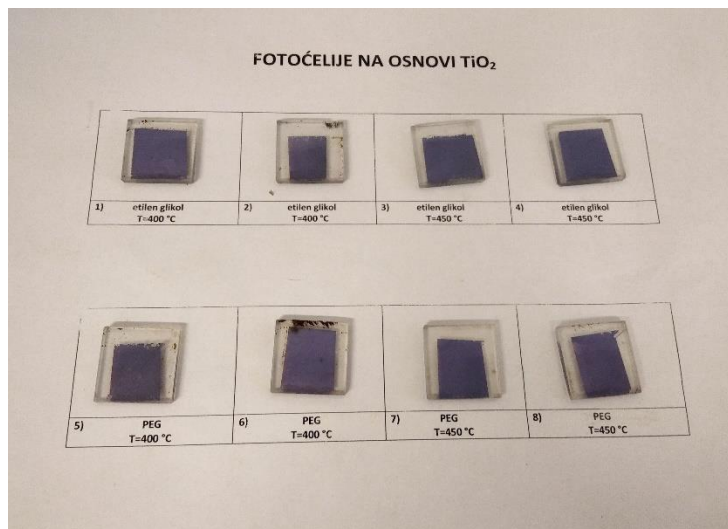


Slika 25. Stakalca sa slojem TiO_2 uronjena u otopinu antocijanina

Nakon što su stakalca odstojala u otopini antocijanina, izvađena su iz zdjelica i lagano isprana destiliranom vodom, da bi se uklonio višak bojila, a zatim i etanolom da se uklone ostatci vode u poroznom sloju. Nakon toga su stakalca s oksidnim slojem i bojilom prenesena u sušionik i sušena pri temperaturi $105\text{ }^\circ\text{C}$ (slika 26. i 27.).



Slika 26. Sušenje stakalaca s apsorbiranim bojilom



Slika 27. Stakalca s nanesenim oksidnim slojem i apsorbiranim bojilom

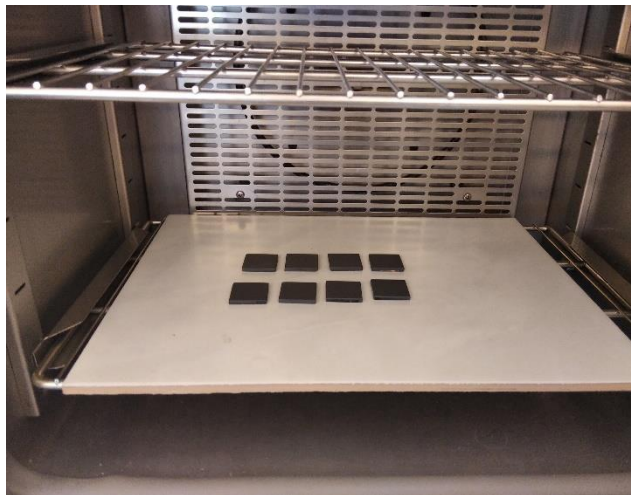
2.5.2. Izrada stakalaca s vodljivim grafitnim slojem

Ostalih osam stakalaca bilo je predviđeno za korištenje za katodu u fotonaponskim ćelijama uz vodljivi sloj grafita. Na vodljivu stranu odmašćenih stakalaca sprej tehnikom nanesen je tanki grafitni sloj (slika 28.).



Slika 28. Stakalca s tek nanesenim grafitnim slojem

Nakon nanošenja finog grafitnog sloja, stakalca su sušena u sušioniku kako bi se uklonio ostatak organskog otapala koji se nalazi u spreju. Sušenje se provodilo sat vremena pri temperaturi 60 °C, a zatim 30 minuta pri temperaturi 260 °C (slika 29.).

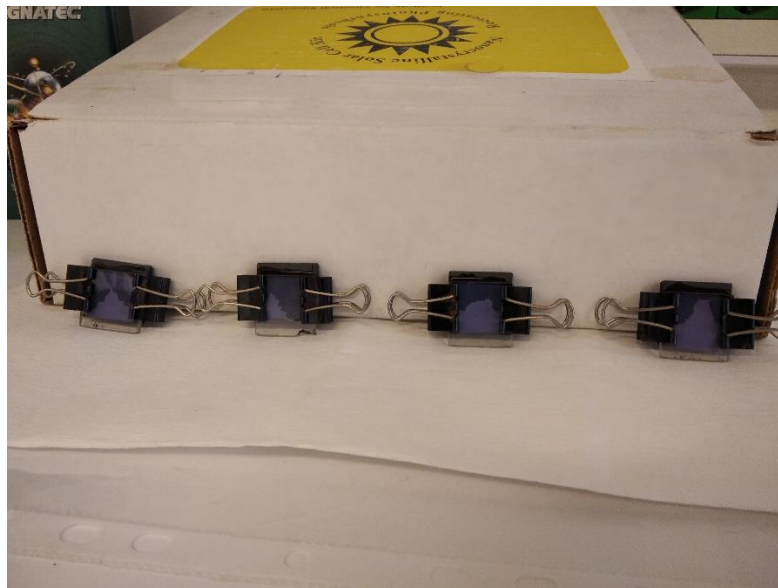


Slika 29. Sušenje sloja grafita u sušioniku

2.5.3. Sastavljanje ćelija uz dodatak elektrolita

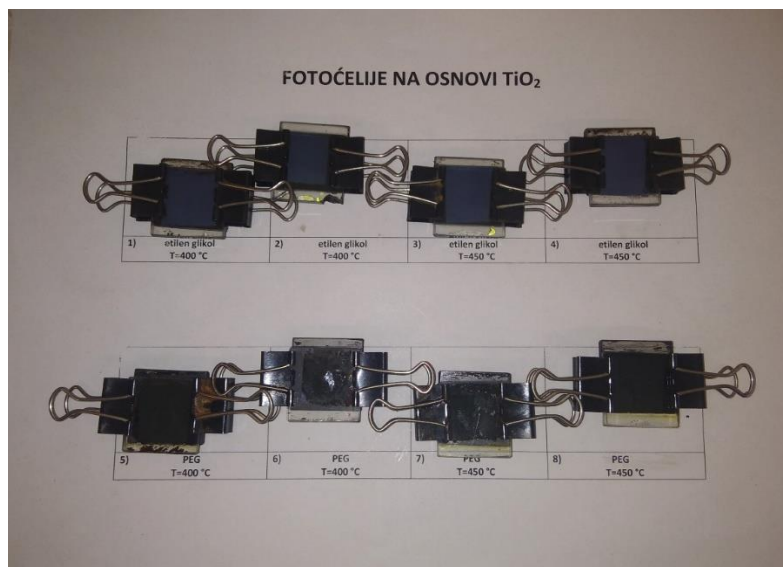
Sastavljanje DSSC-ova provodilo se tako da se stakalce s poroznim slojem oksida na kojem se nalazi bojilo spoji sa stakalcem na kojem se nalazi grafitni sloj; na taj način da se ti slojevi priljube. Stakalca su pri sastavljanju smaknuta jedan od drugog tako da se ostavi slobodan prostor od cca 5 mm u svrhu dodavanja elektrolita i kao kontakt pri mjerenju napona. Stakalca su pažljivo spojena i pričvršćena zajedno običnim metalnim stezaljkama tako da ne dođe do narušavanja slojeva.

Za ćelije s tekućim elektrolitom prethodno spojena stakalca su okomito postavljena uz podlogu. Tada je staklenom kapaljkom između stakala dodano 2 - 3 kapi elektrolita tako da se sliju između stakalaca i kapilarnim silama prošire na čitavu površinu ćelije (slika 30.). Nakon tog postupka slobodne površine stakalaca su pažljivo očišćene od ostataka elektrolita.



Slika 30. Raspoređivanje elektrolita kroz ćeliju kapilarnim silama nakon dodavanja

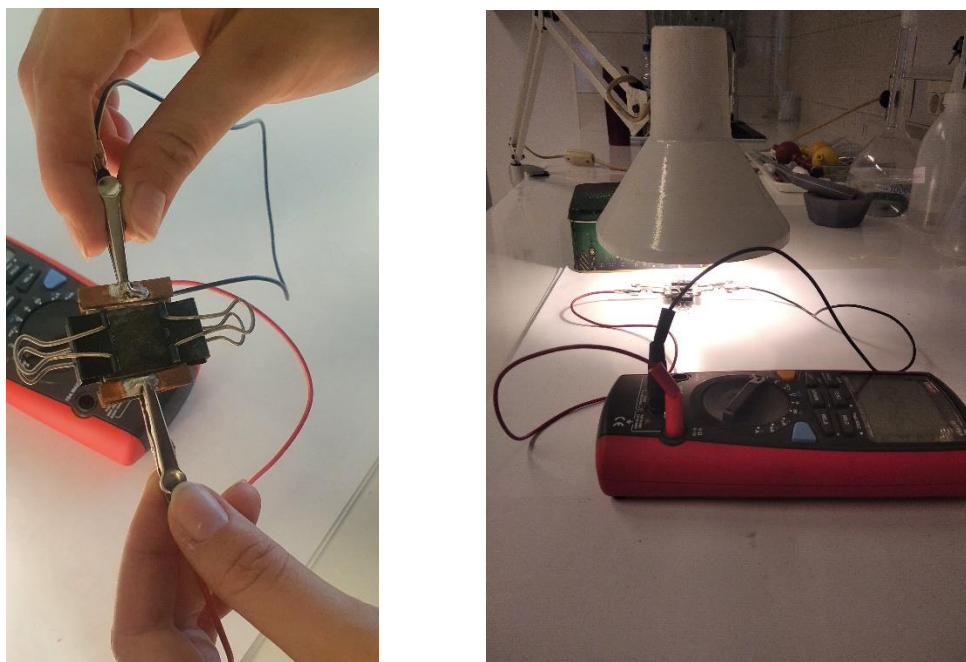
Dodavanje gel elektrolita je provedeno tako da je elektrolit premazan po stakalcu sa slojem nanokristaličnog TiO_2 prije samog sastavljanja ćelije. Izrađene solarne ćelije su prikazane na slici 31.



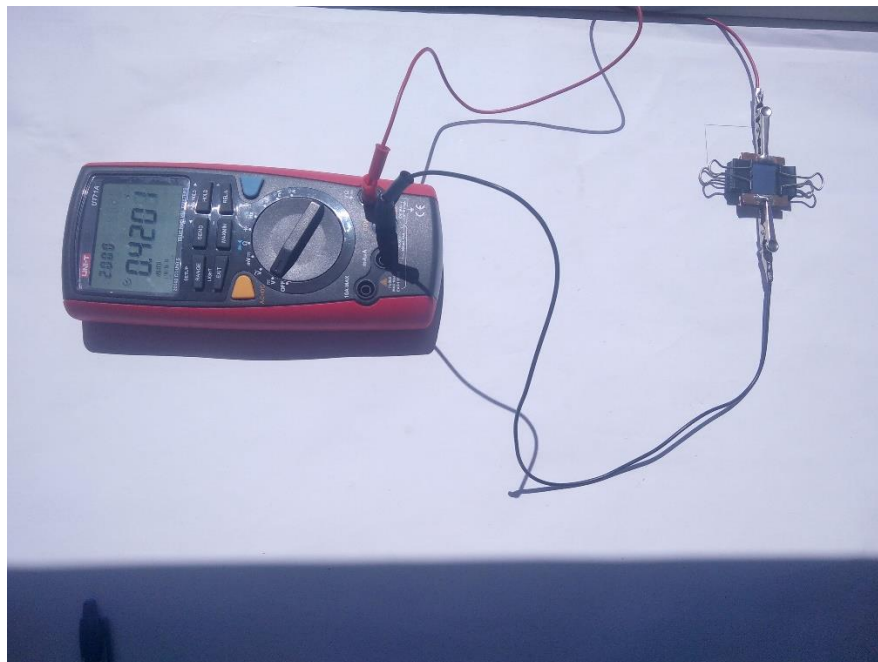
Slika 31. Izrađene solarne ćelije s fotoosjetljivim bojilom

2.5.4. Provjera funkcionalnosti ćelija mjerenjem napona

Za provjeru funkcionalnosti izrađenih ćelija mjerio im se napon pri umjetnom osvjetljenju žarulje sa žarnom niti, snage 40 W koja je udaljena od ćelije 10-ak cm. Udaljenost izvora svjetlosti od ćelije se držala konstantnom za sva mjerenja. Fotoinducirani napon se mjerio multimetrom, a ćelija je bila pozicionirana tako da je stakalce s oksidnim slojem i bojiлом okrenuto prema izvoru svjetlosti, dok je stakalce s grafitnim slojem okrenuto prema dolje. Spojke multimetra se pričvrste za slobodne površine stakalaca, odnosno na anodu i katodu te se izmjeri fotoinducirani napon (slika 32 i 33.). Vodeći računa o održavanju istih parametara, mjerenje se provelo šesnaest puta tijekom 25 dana.



Slika 32. Priključivanje DSSC-a na multimetar



Slika 33. Mjerenje fotoinduciranog napona pri sunčevoj svjetlosti

2.6. Određivanje kvalitete poroznog sloja TiO_2 i vodljivog grafitnog sloja

Za analizu kvalitete slojeva poroznog TiO_2 i grafitnog sloja korišten je mikroskop Biolux Al 20x – 1280x (slika 34.) pri uvećanjima 4x i 10x. Analizirana su sva stakalca s poroznim slojevima TiO_2 nakon žarenja, a prije dodavanja fotoaktivnog bojila i jedno stakalce s nanesenim i osušenim grafitnim slojem.



Slika 34. Korišteni mikroskop (*Biolux A1* 20x – 1280x)

2.7. Mjerenje viskoznosti gel elektrolita Ubbelohdeovim viskozimetrom

Viskoznost pripravljenog gel elektrolita je mjerena Ubbelohdeovim viskozimetrom koji se temelji na vremenu potrebnom da uzorak prođe laminarno kroz kapilaru djelovanjem sile gravitacije. Štopericom se mjeri vrijeme od trenutka kada meniskus fluida prođe kroz prvu oznaku na kapilari do trenutka kada prođe donju oznaku. Izmjereno vrijeme se tada uspoređuje s vremenom koje je potrebno da deionizirana voda prođe između dviju oznaka.

2.8. Mjerenje apsorpcijskog spektra fotoosjetljivog bojila UV – VIS spektroskopijom

UV – Vis spektrofotometrom izmjeren je apsorpcijski spektar pripravljene otopine antocijanina ekstrahiranog s 96 %-tnim etanolom u području ultraljubičastog i vidljivog zračenja. Za provođenje spektroskopije korišten je Perkin Elmer spektrofotometar tipa Lambda 25 (slika 35.).



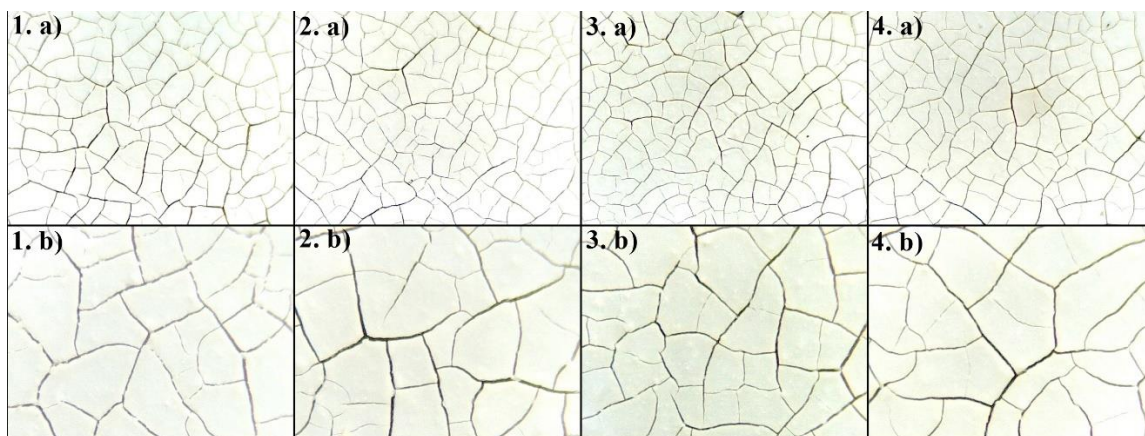
Slika 35. Uređaj za UV - Vis spektroskopiju

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Analiza mikroskopskih snimki poroznog sloja TiO₂ i vodljivog grafitnog sloja

Na slikama 36. i 37. prikazane su mikroskopske snimke poroznih slojeva nanopraha titanijeva dioksida na stakalcu nakon termičke obrade sušenjem i žarenjem. Na slici 36. su prikazani slojevi nanokristaličnog TiO₂ žareni pri temperaturi 400 °C, a na slici 37. slojevi žareni pri temperaturi 450 °C.

Na svim slojevima se mogu primijetiti manje aglomeracije čestica nanopraha vjerojatno nastale kao posljedica nedovoljnog vremena mehaničke obrade ili nedovoljne jačine mehaničke obrade. Cilj je što je moguće više izbjeći pojavu aglomerata jer radi njih češće dolazi do rekombinacija elektrona čime se smanjuje aktivnost ćelije.

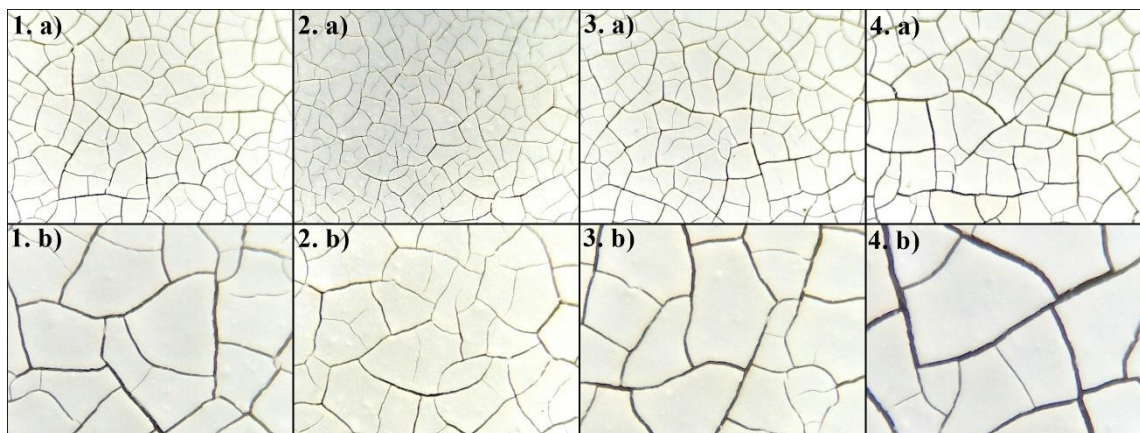


Slika 36. Mikroskopske snimke TiO₂ sloja žarenog pri 400 °C (uvećanje 4x na slikama a) 1. – 4., uvećanje 10x na slikama b) 1. – 4.)

Razlike u formiranju filma, koje se javljaju tijekom procesa toplinske obrade rezultiraju razlikama u učinkovitosti. Prijenos elektrona uvelike ovisi o svojstvima tankog filma zato što se bazira na difuziji. Na snimkama sloja TiO₂ žarenog pri 450 °C može se primijetiti manja količina aglomerata.

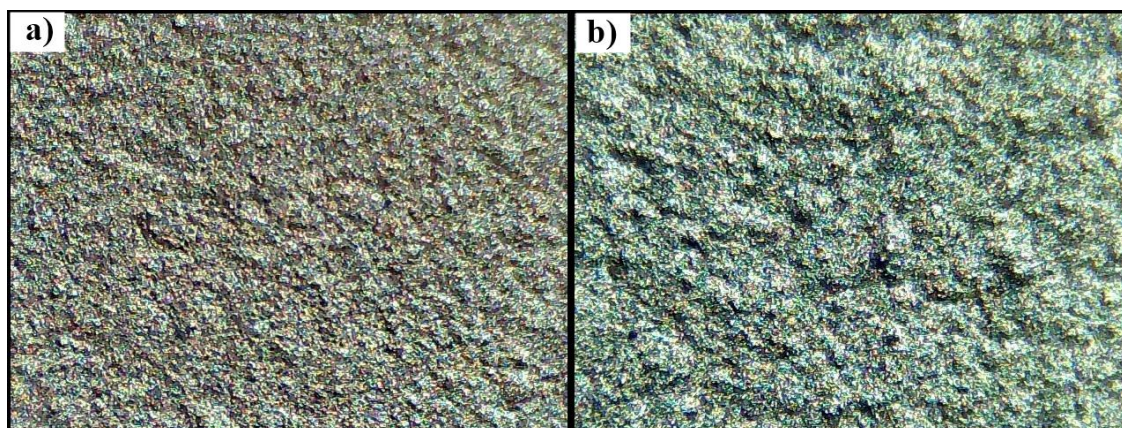
Nakon pečenja došlo je do pucanja tankog sloja TiO₂. Nastale mikropukotine posljedica su skupljanja čestica prilikom sušenja i žarenja pri povišenim temperaturama. Također se mogu primijetiti različite debljine mikropukotina, koje su vjerojatno nastale kao posljedica

različitih debljina slojeva prilikom nanošenja Blade metodom. Slojevi su nakon termičke obrade i dalje dobro prijanjali na stakalca i ostali su stabilni. Nastale pukotine ne smanjuju nužno aktivnu površinu sloja pa izrađene ćelije ne gube na aktivnosti.



Slika 37. Mikroskopske snimke TiO_2 sloja žarenog pri $450\text{ }^\circ\text{C}$ (uvećanje 4x na slikama a) 1. – 4., uvećanje 10x na slikama b) 1. – 4.)

Na slici 38. su prikazane mikroskopske snimke grafitnog sloja nakon sušenja pri uvećanju 4x i 10x. Sa slika se može vidjeti da je sloj kompaktan, jer je grafit zbog svoje strukture izrazito postojan i pri jako visokim temperaturama.



Slika 38. Mikroskopske snimke vodljivog grafitnog sloja: a) uvećanje 4x, b) uvećanje 10x

3.2. Rezultati mjerenja viskoznosti gel elektrolita Ubbelohdeovim viskozimetrom

Vrijednost viskoznosti gel elektrolita je od velikog značaja za procjenu rada elektrolita u ćeliji. Visoka viskoznost elektrolita negativno utječe na ionsku provodnost tj. na mobilnost I_3^- iona što je najbitnije svojstvo elektrolita. Veća količina dodanog PEG-a rezultira povećanom viskoznosti, a samim time i smanjenom provodnosti, međutim premala količina PEG-a će dovesti do toga da elektrolit ne prođe proces geliranja prilikom obrade. Također treba uzeti u obzir da se povećanjem molekularne mase polimera povećava i viskoznost otopine polimera.⁵¹ U slučaju pripremljenog gel elektrolita radi se o polietilen – glikolu molekulske mase $3400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Iz sljedećeg proračuna je dobiveno da viskoznost pripravljenog gel elektrolita iznosi $2,63 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

$$\eta_{tek} = \eta_{H_2O} \times \frac{\rho_{tek} \times t_{tek}}{\rho_{H_2O} \times t_{H_2O}} \quad (6)$$

$$\rho_{tek} = \rho_{H_2O} \times \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \quad (7)$$

$$\eta_{H_2O}(25 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,8902 \text{ mPa} \times \text{s}$$

$$\rho_{H_2O}(25 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,997043 \text{ g} \times \text{cm}^3$$

$$t_{H_2O} = 92,57'$$

$$t_{tek} = 92,57$$

$$m_1 = 10,7264 \text{ g}$$

$$m_3 = 20,5702 \text{ g}$$

$$m_2 = 24,1056 \text{ g}$$

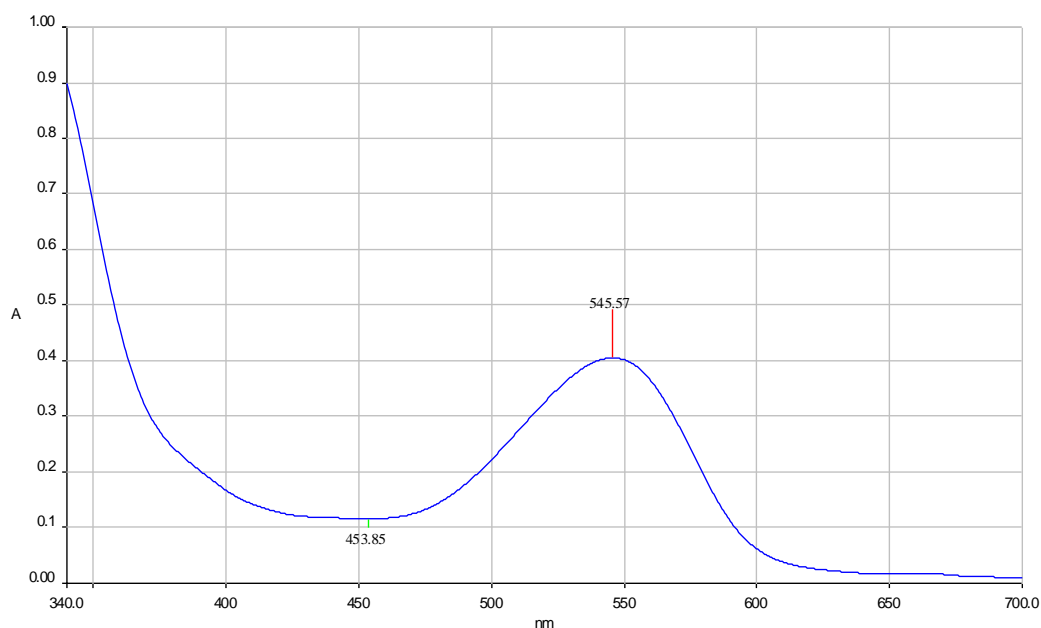
$$\rho_{tek} = 0,997043 \times \frac{20,5702 - 10,7264}{20,5702 - 10,7264} = 1,40219 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$$

$$\eta_{tek} = 0,8902 \times 10^{-3} \times \frac{1,40219 \times 194}{0,997043 \times 92,57} = 2,6237 \times 10^{-3} \text{ Pa} \times \text{s} = 2,63 \text{ mPa} \times \text{s}$$

3.3. Rezultati UV – Vis spektrofotometrije

Na slici 39. prikazan je UV – Vis spektar otopine antocijanina koji je ekstrahiran iz suhog cvijeta hibiskusa korištenjem 96 %-tnog etanola. Analizom spektra apsorpcije zračenja otopine antocijanina nađeno je da se valno područje apsorpcije vidljivog zračenja kreće oko 460 i 600 nm valne duljine što pokriva velik dio vidljivog spektra. Apsorpcijski maksimum otopina postiže pri valnoj duljini od 545,57 nm.

Korišteno otapalo pri pripremi antocijanina ima utjecaj na izgled spektra, tj. pri upotrebi nekog drugog otapala kao npr. voda ili 60 %-tni etanol područje apsorpcijskog spektra i apsorpcijski maksimum bili bi pomaknuti u desno.



Slika 39. UV - Vis spektar uzorka antocijanina pripremljenog s 96 %-tnim etanolom

Iz rezultata provedene analize može se vidjeti da se područje apsorpcije u vidljivom dijelu spektra nalazi kod tipično očekivanih vrijednosti, kao i apsorpcijski maksimum.⁵² Široko područje apsorpcije dovodi do zaključka da je otopina antocijanina pogodna za korištenje u DSSC-ovima i da će učinkovitost pretvorbe biti dosta velika što potvrđuju mjerenja zabilježena u tablici 2. i tablici 3.

3.4. Rezultati mjerenja fotoinduciranog napona solarnih ćelija

Mjerenje fotoinduciranog napona se provodilo tijekom 23 dana. Radi pada fotoinduciranog napona ćelijama s tekućim elektrolitom se na 8. i 19. dan mjerenja dodala nova količina elektrolita. Ćelijama s gel elektrolitom se nije dodavao elektrolit tijekom cijelog perioda mjerenja. Dobiveni rezultati su prikazani u tablici 2. i grafički na slici 40. za ćelije s tekućim elektrolitom, a na slici 41. za ćelije s gel elektrolitom.

Tablica 2. Rezultati mjerenja fotoinduciranog napona izrađenih solarnih ćelija pri umjetnom svjetlu

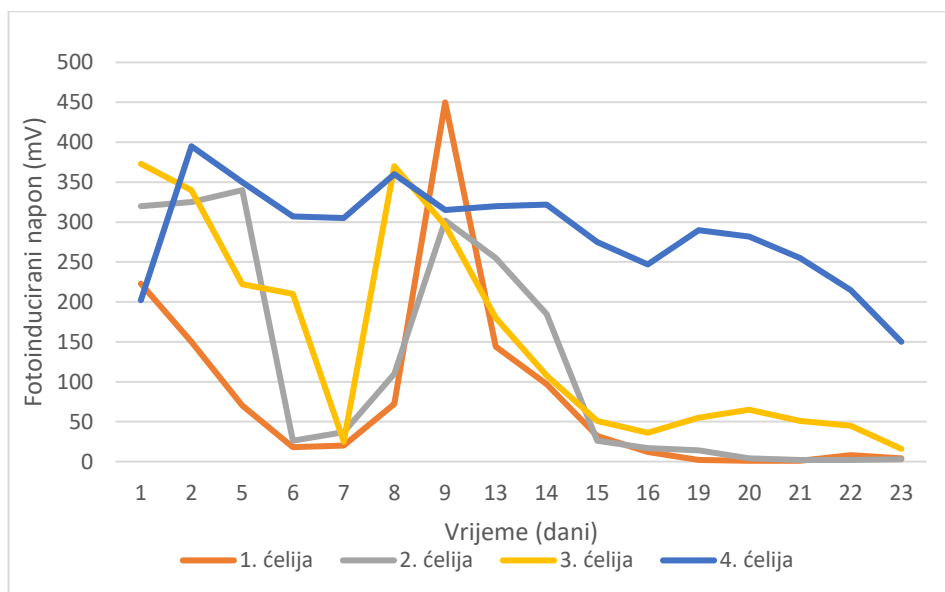
Oznaka ćelije	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura žarenja oksidnog sloja	400 °C		450 °C		400 °C		450 °C	
Korišteni elektrolit	etilen glikol				polietilen glikol			
Fotoinducirani napon (mV)								
1. dan	223	320	373	202	134	260	325	326
2. dan	150	325	340	395	280	267	340	350
5. dan	70	340	222	350	249	233	282	333
6. dan	18	26	210	307	248	242	279	320
7. dan	20	37	25	305	242	225	270	310
	dodatak tekućeg elektrolita							
8. dan	72	110	370	360	270	245	265	315
9. dan	450	302	296	315	277	262	278	330
13. dan	144	255	180	320	300	249	257	252
14. dan	97	185	108	322	290	272	275	295
15. dan	32	26	51	275	277	260	255	260
16. dan	12	17	36	247	274	267	260	270
	dodatak tekućeg elektrolita							
19. dan	2	14	55	290	272	260	240	265
20. dan	1	4	65	282	270	245	250	247
21. dan	1	2	51	255	253	243	203	225
22. dan	8	2	45	215	245	240	203	216
23. dan	4	3	16	150	264	260	198	222

Fotoinducirani naponi izmjereni neposredno nakon sastavljanja ćelija bili su nižih vrijednosti nego pri kasnijim mjerenjima. Razlog za to je činjenica da je dodanom elektrolitu

trebalo vremena da potpuno uđe u pore poroznog sloja TiO_2 da bi se postigli optimalni uvjeti za brz prijelaz elektrona. Kod prvih tjedan dana mjerenja može se primijetiti da je kod napona prve tri ćelije došlo do značajnog pada s visokih vrijednosti od 200 - 300 mV, sve do 20 - 37 mV radi sušenja tekućeg elektrolita unutar ćelije. Četvrta ćelija s tekućim elektrolitom čiji je oksidni sloj pečen pri 450 °C u prvih tjedan dana je zadržala visok fotoinducirani napon od 305 mV. Njezina viša stabilnost u odnosu na prve tri ćelije se može pripisati debljem sloju nanokristaličnog TiO_2 kod kojeg sporije dolazi do sušenja elektrolita.

Dodatkom tekućeg elektrolita nakon osmog dana ponovno je aktivirana ćelija te su fotoinducirani naponi poprimili visoke vrijednosti. Nakon devet dana su naponi prvih triju ćelija ponovno poprimili niske vrijednosti, dok je četvrta ćelija i dalje pokazivala visoku aktivnost s vrijednosti od 247 mV.

Ponovnim dodatkom tekućeg elektrolita na 19. dan mjerenja može se primijetiti da su se prve dvije ćelije obrađivane pri temperaturi 400 °C deaktivirale pokazujući vrlo niske napone od 2 i 14 mV. Aktivnost treće ćelije je također dosta opala pokazujući napon od 55 mV. Četvrta ćelija je ponovnim dodatkom elektrolita pokazala povišen napon od 290 mV koji je do zadnjeg mjerenja opao na 150 mV.

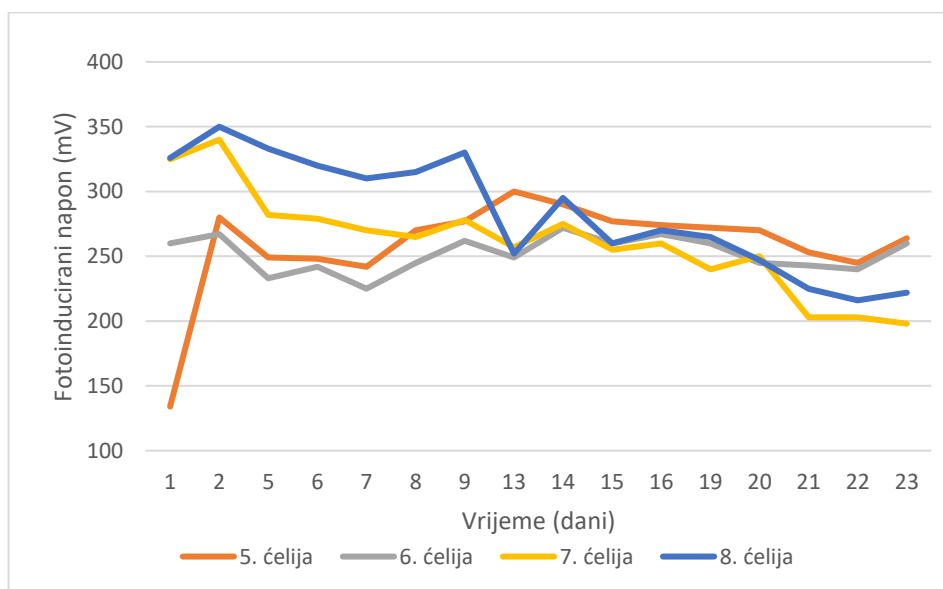


Slika 40. Grafički prikaz ovisnosti fotoinduciranog napona o vremenu za solarne ćelije izrađene s tekućim elektrolitom

Brza deaktivacija ćelija s tekućim elektrolitom je posljedica sušenja tekućeg elektrolita unutar ćelije, što je i najveća mana njegovog korištenja. Jako niske fotoinducirane napone u zadnjim mjerenjima za prve tri ćelije vjerojatno se može pripisati degradaciji slojeva unutar ćelije. Ukoliko prilikom rukovanja s ćelijama dođe do pomicanja stakalaca, slojevi nanokristaličnog TiO₂ i grafita mogu se izmiješati što dovodi do jako niske aktivnosti, tj. deaktivacije solarne ćelije.

Ćelije s gel elektrolitom su tijekom mjerenja pokazale stabilnije vrijednosti fotoinduciranog napona od ćelija s tekućim elektrolitom. Peta i šesta ćelija čiji je oksidni sloj bio obrađen pri temperaturi 400 °C su pokazale nešto niže napone od onih koji su bili obrađivani pri temperaturi 450 °C. Prvo mjerenje pete ćelije pokazalo je nisku vrijednost s 134 mV napona koji je idući dan porastao na vrijednost od 280 mV. Maksimum je postigla na 13. dan mjerenja s 300 mV. Šesta je ćelija imala najniži napon vrijednosti 225 mV, a najviši napon od 272 mV.

Sedma i osma ćelija su imale najbolje vrijednosti dobivenih fotoinduciranih napona. Obje su maksimume pokazale drugi dan mjerenja s vrijednostima od 340 i 350 mV. Vrijednosti napona su im prolaskom vremena u prosjeku padale, ali su i dalje zadržavale poprilično visoke vrijednosti. Najniže su napone pokazale na zadnja dva dana mjerenja.



Slika 41. Grafički prikaz ovisnosti fotoinduciranog napona o vremenu za solarne ćelije izrađene s gel elektrolitom

Dobivene vrijednosti fotoinduciranog napona opisanih ćelija ovise o mnogo čimbenika kao što su debljina, kvaliteta i druga svojstva nanosenog nanokristaličnog sloja. Iz dobivenih rezultata koji su u prosjeku viši za slojeve titanijeva oksida obrađenog pri 450 °C, može se zaključiti da je to pogodnija temperatura obrade tankog filma nego pri temperaturi 400 °C. Na aktivnost ćelija je također u velikoj mjeri utjecao i elektrolit koji se koristi. Može se primijetiti da je tekući elektrolit imao visoku aktivnost, ali manje stabilne vrijednosti fotoinduciranih napona.

Mjerenje fotoinduciranih napona je treći dan provedeno pri sunčevoj svjetlosti, te su vrijednosti prikazane u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati mjerenja fotoinduciranog napona izrađenih solarnih ćelija pri sunčevoj svjetlosti

Oznaka ćelije	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura žarenja oksidnog sloja	400 °C		450 °C		400 °C		450 °C	
Korišteni elektrolit	etilen glikol				polietilen glikol			
	Fotoinducirani napon (mV)							
3. dan	253	315	430	428	333	296	343	395

Uspoređujući mjerenja provedena na sunčevoj svjetlosti s onima provedenima na umjetnoj svjetlosti na isti dan, vidljivo je da je mjerenje na suncu dalo puno veće vrijednosti fotoinduciranog napona. Sve su vrijednosti veće od 250 mV, dok je treća solarna ćelija dostigla vrijednost od čak 430 mV. Razlog viših rezultata pri mjerenju na sunčevoj svjetlosti je širi spektar koji obuhvaća sunčevo zračenje naspram zračenja koje je dobiveno od žarulje snage 40 W.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata dobivenih iz provedenih eksperimenata doneseni su sljedeći zaključci:

- Izrađene solarne ćelije na osnovi nanokristaličnog praha titanijevog dioksida uz antocijanin kao fotoosjetljivo bojilo daju zadovoljavajuće rezultate fotoinduciranog napona.
- Na mikroskopskim snimkama poroznog sloja TiO₂ mogu se uočiti aglomerati čestica nanopraha TiO₂ što upućuje na potrebu za intenzivnijom mehaničkom obradom paste prilikom pripreme.
- Ćelije sa slojem nanokristaličnog TiO₂ obrađenim pri temperaturi 450 °C su pokazale nešto više vrijednosti fotoinduciranih napona nego ćelije obrađivane pri 400 °C.
- Pripravljeni tekući elektrolit na bazi etilen-glikola daje zadovoljavajuće rezultate fotoinduciranih napona koji nakon tjedan dana poprimaju niže vrijednosti radi sušenja elektrolita.
- Gel elektrolit pokazuje zadovoljavajuće rezultate fotoinduciranih napona i zadržava ih dulje vrijeme bez potrebe za ponovnim dodatkom elektrolita.

5. LITERATURA

1. Lj. Majdandžić, Fotonaponski sustavi, Tehnička škola R. Bošković, Zagreb, 2013.
2. G. W. Crabtree, N. S. Lewis, Solar energy conversion, *Phys. Today* **60** (2007), 37-42.
3. URL: <https://eko-sustav.hr/strucni-clanci/sunceva-solarna-energija/> (10.5.2023.)
4. N. Lewis, G. Crabtree, Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, René M. Nault Argonne National Laboratory, U.S. Department of Energy, 2005.
5. URL: <https://ae-solar.com/history-of-solar-module/> (10.5.2023.)
6. K. Jäger, O. Isabella, A. H. M. Smets, R.A.C.M.M. van Swaaij, M. Zeman, *Solar Energy, Fundamentals, Technology, and Systems*, Delft University of Technology, 2014.
7. URL: <https://www.solarenergyworld.com/solar-history-bell-labs-and-the-first-modern-silicon-solar-cell/> (5.5.2023.)
8. C. M. Green, M. Lomask, *Vanguard, A History*, The NASA Historical series, Washington, 1970.
9. URL: https://www.nasa.gov/audience/forstudents/k-4/more_to_explore/International-Space-Station.html (5.5.2023.)
10. URL: <https://www.aps.org/publications/apsnews/200904/physics/history.cfm> (5.5.2023.)
11. URL: <http://californiasolarcenter.org/old-pages-with-inbound-links/history-pv/> (5.5.2023.)
12. URL: <https://www.afrik21.africa/en/egypt-voltaia-connects-a-32-mw-photovoltaic-solar-power-plant-in-benban/> (5.5.2023.)
13. J. F. Geisz, R. M. France, K. L. Schulte, M. A. Steiner, A. G. Norman, H. L. Guthrey, M. R. Young, T. Song, T. Moriarty, Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration, *Nat. Energy* **5** (2020) 326–335.
14. M.A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith, The emergence of perovskite solar cells, *Nat. photonics* **8** (2014) 506-514.
15. S. N. Karthick¹, K. V. Hemalatha, S. K. Balasingam, F. M. Clinton, S. Akshaya, Hee-Je Kim, *Dye-Sensitized Solar Cells: History, Components, Configuration, and*

- Working Principle, Interfacial Eng. Funct. Mater. Dye-Sensitized Sol. Cells, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2019, str. 1-16.
16. URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (2.5.2023.)
 17. URL: <https://thescienceandmathszone.com/the-photoelectric-effect-photons-and-plancks-equation/> (2.5.2023.)
 18. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/photoelectric-effect> (2.5.2023.)
 19. URL: <https://www.physics-and-radio-electronics.com/blog/photoelectric-effect/> (2.5.2023.)
 20. URL: <https://www.sfzg.unizg.hr/download/repository/L14SDM.pdf> (2.5.2023.)
 21. Lj. Majdandžić, Solarni sustavi, Graphis, Zagreb, 2010.
 22. URL: <https://www.nrel.gov/docs/legosti/old/16319.pdf> (2.5.2023.)
 23. URL: <http://www.ijeejournal.org/Volume1/Issue3/IJEEE-V1I3P1.pdf> (2.5.2023.)
 24. L.A. Dobrzański, A. Drygała, M. Giedroć, M. Macek, Monocrystalline silicon solar cells applied in photovoltaic system, J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. **53** (2012) 7-13.
 25. URL: https://www.amp-solar.com/mono_ili_poli (8.5.2023.)
 26. V. M. M. Abadi, M. Mirhabibi, Types of Solar Cells and Application, American Journal of Optics and Photonics **3** (2015) 94-113.
 27. URL: <https://hr.dsnsolar.com/info/cigs-solar-cell-technology-32780451.html> (8.5.2023.)
 28. H. Soonmin, Hardani, P. Nandi, B. S. Mwankemwa, T. D. Malevu, M. I. Malik, Overview on Different Types of Solar Cells: An Update, Appl. Sci. **13** (2023) 1-39
 29. M. M. Baig, Solar cells and its applications, International Journal of Scientific Research & Growth **9** (2021) 3493-3500.
 30. URL: <https://spectrum.ieee.org/quantum-dot-solar-cells-break-conversion-efficiency-record> (8.5.2023.)
 31. M. T. Kibria, A. Ahammed, S. M. Sony, F. Hossain, S. Ul-Islam, A Review: Comparative studies on different generation solar cells technology, Proceedings of 5th International Conference on Environmental Aspects of Bangladesh, Institute of Energy, University of Dhaka, Dhaka, 2014., 51-53.

32. P. Dabić, D. Barbir, Novi anorganski materijali, Laboratorijske vježbe, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2013.
33. M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology* **4** (2003) 145-153.
34. URL: <https://www.pv-magazine.com/2020/12/11/semi-transparent-dye-sensitized-solar-module-with-8-7-efficiency/> (8.5.2023.)
35. K. Kalyanasundaram, *Dye-Sensitized Solar Cells*, EPFL, New York, 2010.
36. M. Grätzel, J. Moser, Solar Energy Conversion, *Electron Transfer Chem.* **5** (2001) 289-644.
37. URL: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-the-fabricated-DSSC_fig1_309390320 (15.5.2023.)
38. J. P. C. Baena, *Doped-Tin Oxide Aerogels in Dye-Sensitized Solar Cells*, University of Connecticut, 2014.
39. M. Penny, *Mathematical Modelling of Dye-Sensitised Solar Cells*, Queensland University of Technology, 2006.
40. D. Wei, Dye Sensitized Solar Cells, *Int. J. Mol. Sci.* **11** (2010) 1103-1113.
41. URL: <https://electrochemistryresources.com/dye-solar-cells-basic-principles/> (15.5.2023.)
42. K. Sharma, V. Sharma, S. S. Sharma, Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status, *Nanoscale Res. Lett.* **13** (2018) 381.
43. M. Aparicio, A. Jitianu, L.C.Klein, *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy*, Springer Internacional Publishing, New York, 2012.
44. J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, Y. Lin, Y. Xie, Y. Wei, Counter electrodes in dye-sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017) 5975-6023.
45. S. Kantesaria, Optimization of dye-sensitized solar cells (DSSCs) through co-adsorption and tri-adsorption of organic dyes, *Chronicle of The New Researcher* **1** (2014) 13-18.
46. URL: https://folk.ntnu.no/skoge/prost/proceedings/ecce6_sep07/upload/123.pdf (30.5.2023.)

47. M. Ohmukai, J. Kyokane, Acetylaceton-Based Electrolyte in Dye Sensitized Solar Cell, *World J. Text. Eng. Technol.* **5** (2017) 428-434.
48. K. Mondal, P. Raut, V. Kishnani, A. Gupta, S. C. Jana, A Review on Gel Polymer Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Micromachines* **13** (2022) 680.
49. Nj. Radić, L. Kukoč Modun, Uvod u analitičku kemiju, Školska knjiga, Zagreb, 2016.
50. URL: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865> (30.5.2023.)
51. R. Kushwaha, P. Srivastava, L. Bahadur, Ionic liquid integrated polyethylene glycol (PEG)-based quasi-solid electrolyte for efficiency enhancement of dye-sensitized solar cell, *J. Solid State Electrochem.* **21** (2017) 1533-1543.
52. S. Saha, J. Singh, A. Paul, R. Sarkar, Z. Khan, K. Banerjee, Anthocyanin Profiling Using UV–Vis Spectroscopy and Liquid Chromatography Mass Spectrometry, *Journal of AOAC International* **103** (2019) 23-39.