

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Anita Dergez

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 6. rujna 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Anita Dergez

BOJOM SENZIBILIZIRANE SOLARNE ĆELIJE NA OSNOVI ZnO I TiO₂

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

Ćlanovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

doc. dr. sc. Davor Dolar

dr. sc. Dajana Milovac

Zagreb, 6. rujna 2016.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Bojom senzibilizirane solarne ćelije	4
2.1.1. Način rada	5
2.1.2. Boje	7
2.1.3. Poluvodiči	9
2.1.4. Elektroliti	11
2.1.5. Prednosti i nedostaci	11
2.2. Priprava bojom senzibiliziranih solarnih ćelija	12
2.3. Bojom senzibilizirane solarne ćelije na osnovi ZnO i TiO ₂	14
3. ZAKLJUČAK	19
4. LITERATURA	20
5. ŽIVOTOPIS	22

SAŽETAK

U ovom radu dan je teorijski pregled o bojom senzibiliziranim solarnim ćelijama (DSSC), s posebnim osvrtom na utjecaj načina pripreme na njihova svojstva. DSSC sastoje se od poluvodičkog sloja, obično TiO_2 ili ZnO , čija se osjetljivost u vidljivom području spektra poboljšava dodavanjem boja. Molekule boje apsorbiraju vidljivi dio svjetlosti i tu energiju predaju poluvodičkom sloju. Poluvodiči u DSSC su u obliku nanokristalnog sloja, s obzirom da je potrebna velika površina radi veće apsorpcije boje i brzog prijenosa naboja s boje na poluvodič. Da bi se povećala učinkovitost DSSC, radi se na proizvodnji poluvodičkih slojeva različite morfologije, te na kombiniranju dvaju različitih poluvodiča. Način nanošenja poluvodičkih slojeva utječe na njihovu debljinu i morfologiju, a time i na apsorpciju svjetlosti, gustoću struje kratkog spoja i napon otvorenog kruga.

Ključne riječi: bojom senzibilizirane solarne ćelije, poluvodički sloj, TiO_2 , ZnO

Dye-sensitized solar cells based on ZnO and TiO₂

SUMMARY

In this work a theoretical review of dye-sensitized solar cells (DSSC) is given, with a particular stress on the influence of preparation on their properties. DSSCs consist of semiconducting layer, usually TiO₂ or ZnO, whose sensibility in the visible spectral range is improved by addition of dyes. Molecules of dye absorb the visible light and transfer that energy to the semiconducting layer. Semiconductors in DSSC are in a form of a nanocrystalline layer, since a large surface area is required for better absorption of dye and fast charge transfer from the dye to the semiconductor. To improve the efficiency of DSSC, various morphologies of semiconducting layers are being investigated. Thickness and morphology of the layers are dependent on deposition method used, as are light absorption, short-circuit photocurrent density and open circuit voltage.

Keywords: dye-sensitized solar cells, semiconducting layer, TiO₂, ZnO

1. UVOD

Sunce je glavni izvor elektromagnetskog zračenja koje prolazi atmosferom i neiscrpan je izvor energije. Jedan sat sunca daje količinu energije koja je gotovo jednaka globalnoj potrošnji energije za cijelu godinu.¹ Sunčeva energija smatra se glavnim obnovljivim izvorom energije budućnosti.

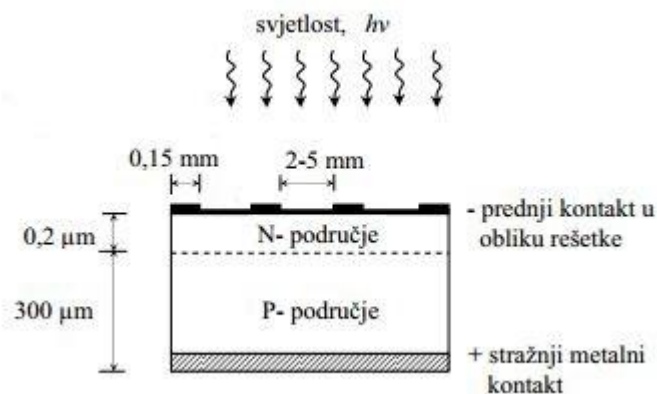
Solarne ćelije omogućuju izravnu pretvorbu sunčeve energije u električnu energiju na osnovi fotoelektričnog efekta (fotonaponske ćelije). Široko se primjenjuju kao izvori napajanja električnom energijom raznih uređaja, industrijskih objekata i kućanstava na mjestima gdje nema redovite opskrbe električnom energijom. Razvoj solarnih ćelija prošao je kroz tri generacije s obzirom na materijal koji se koristi za njihovu izradu. Prva generacija solarnih ćelija temelji se na kristalnom siliciju, druga generacija na amorfnom siliciju, kadmijevom teluridu i bakrovom indijevom diselenidu. U treću generaciju solarnih ćelija svrstavaju se organske i bojom senzibilizirane solarne ćelije.

Bojom senzibilizirane solarne ćelije izazvale su veliki interes zbog jeftine proizvodnje u odnosu na druge konstrukcije solarnih ćelija. U njihovoj proizvodnji koriste se jeftiniji materijali i sama procesna oprema nije složena. Takve ćelije manje su učinkovite u pretvaranju sunčeve energije u električnu od prvotnih silicijevih solarnih ćelija, ali je njihova učinkovitost zadovoljavajuća. Zbog velike mogućnosti poboljšanja, istraživanje bojom senzibiliziranih solarnih ćelija vrlo je rašireno. Poboljšanje učinkovitosti bojom senzibiliziranih solarnih ćelija moguće je upotrebom različitih boja, poluvodiča i elektrolita u njihovoj konstrukciji.

2. TEORIJSKI DIO

Solarna ćelija je po građi poluvodička dioda, tzv. PN-spoj. Kad se kristalni silicij (četverovalentni) dopira trovalentnim primjesama, u kristalnoj strukturi one djeluju kao akceptor jer mogu primiti elektrone i tako uvesti šupljine u valentni pojas, tako da nastane P-tip poluvodiča. Dodavanjem peterovalentnih primjesa koje su donori vodljivih elektrona nastaje N-tip poluvodiča. Spajanjem ta dva tipa poluvodiča dobiva se dioda. Na granici između njih (PN-spoj) kao posljedica gradijenta koncentracije dolazi do difuzije elektrona iz N-područja prema P-području i šupljina iz P-područja prema N-području.

Fotoelektrični efekt je pojava kod koje djelovanjem elektromagnetskog zračenja dovoljno kratke valne duljine (vidljivo ili ultraljubičasto područje spektra) dolazi do izbijanja elektrona s površine metala. Kada se solarna ćelija osvjetli, odnosno kada apsorbira sunčevo zračenje, fotoelektričnim se efektom na njezinim krajevima pojavljuje elektromotorna sila (napon) i tako solarna ćelija postaje izvorom električne energije.



Slika 1. Silicijeva solarna ćelija, h – Planckova konstanta, v – frekvencija promatranoga elektromagnetskog zračenja²

Sunčevo zračenje može se promatrati kao snop fotona, čija je energija prikazana relacijom:

$$E = h \cdot v$$

gdje je:

h – Planckova konstanta

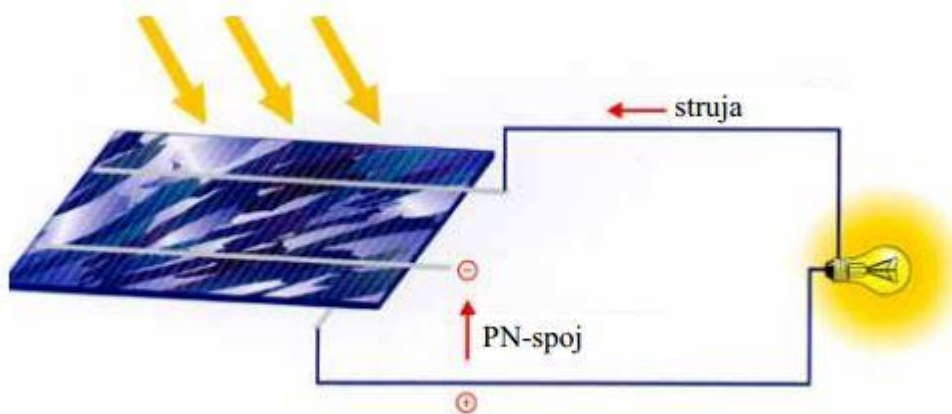
v – frekvencija promatranoga elektromagnetskog zračenja.

Da bi se sakupili naboji nastali apsorpcijom fotona iz sunčeva zračenja, na prednjoj površini ćelije nalazi se metalna rešetka koja ne pokriva više od 5 % površine, tako da gotovo ne utječe

na apsorpciju sunčeva zračenja. Stražnja strana ćelije prekrivena je metalnim kontaktom (*Slika 1.*).

Kada se PN-spoj osvjetli, apsorbirani fotoni stvaraju parove elektron-šupljina. Nastali par brzo se rekombinira ako apsorpcija nastane daleko od PN-spoja. Međutim, nastane li apsorpcija unutar ili blizu PN-spoja, unutarnje električno polje odvaja nastali elektron i šupljinu. Elektron se giba prema N-strani koja postaje negativna. Šupljina se giba prema P-strani koja postaje pozitivna. Zbog sakupljanja elektrona i šupljina na odgovarajućim stranama PN-spoja dolazi do pojave elektromotorne sile na krajevima solarne ćelije.

Ako su kontakti solarne ćelije spojeni s vanjskim trošilom, proteći će električna struja, a solarna ćelija postaje izvorom električne energije (*Slika 2.*).²



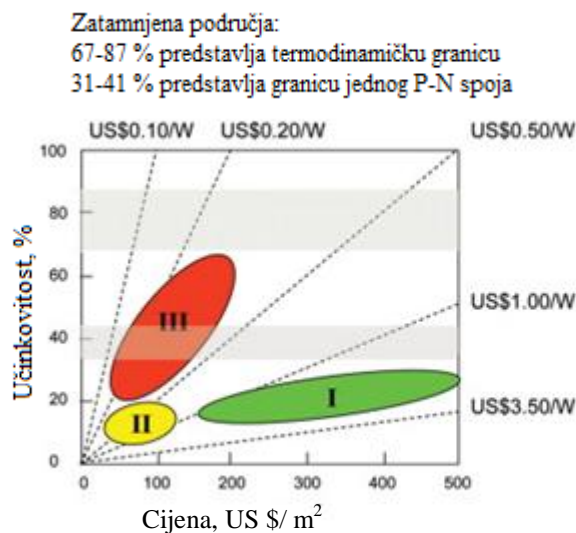
Slika 2. Solarna ćelija kao izvor električne energije²

Solarne ćelije široko se primjenjuju kao izvori napajanja električnom energijom. Njihov razvoj prošao je kroz tri generacije s obzirom na materijal koji se koristi za njihovu izradu (*Slika 3.*).

Prva generacija solarnih ćelija temelji se na kristalnom siliciju. Ova vrsta solarnih ćelija prevladava na tržištu i obično su solarne ćelije na krovovima ove vrste. Prednosti prve generacije solarnih ćelija su dobra izvedba i stabilan rad. Nedostatak im je što nisu fleksibilne i što njihova proizvodnja zahtijeva puno energije.

Druga generacija solarnih ćelija temelji se na amorfnom siliciju, kadmijevom teluridu i bakrovom indijevom diselenidu. Kod ćelija druge generacije koristi se manje materijala pa su troškovi proizvodnje manji u odnosu na ćelije prve generacije. Takve solarne ćelije su u određenoj mjeri fleksibilne. Potrošnja energije tijekom proizvodnje i dalje je velika. Ograničavajući faktor u cijeni je rijetkost elemenata na kojima se temelji ova generacija solarnih ćelija.

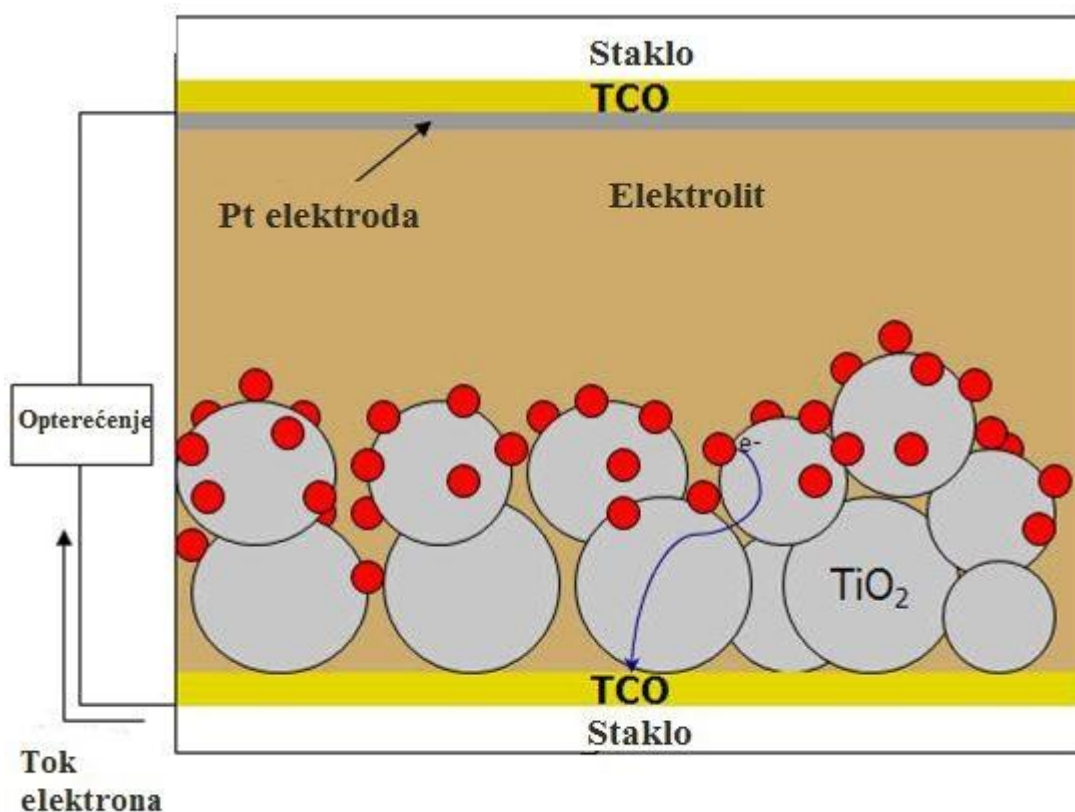
U treću generaciju solarnih ćelija svrstavamo organske solarne ćelije te bojom senzibilizirane solarne ćelije. Polimerne solarne ćelije su podvrsta organskih solarnih ćelija. Njihove prednosti, ali i prednosti cijele generacije, jednostavna su, brza i jeftina masovna proizvodnja te korištenje lako dostupnih i jeftinih materijala. Vrlo su fleksibilne i mogu se proizvoditi roll-2-roll (R2R) tehnologijom koja se može usporediti s tiskanjem novina.³



Slika 3. Učinkovitost i ekonomičnost prve (I), druge (II) i treće (III) generacije solarnih ćelija⁴

2.1. Bojom senzibilizirane solarne ćelije

Senzibiliziranje solarnih ćelija je postupak vezanja molekula boje za površinu poluvodiča kojim se povećava njihova osjetljivost na određene valne duljine elektromagnetskog zračenja. Takve solarne ćelije nazivaju se bojom senzibilizirane solarne ćelije (DSSC). DSSC razvio je Michael Grätzel sa suradnicima pa se još nazivaju Grätzelove ćelije. Konstrukcija DSSC oponaša prirodni proces fotosinteze, gdje klorofil apsorbira fotone, ali ne sudjeluje u prijenosu naboja. Time se razlikuju od tradicionalnih solarnih ćelija kod kojih poluvodiči obavljaju obje funkcije, apsorpciju i prijenos naboja.¹



Slika 4. Shematski prikaz bojom senzibilizirane solarne ćelije na osnovi TiO_2 , crveno označene molekule boje, TCO – prozirni vodljivi oksid⁵

Tipična bojom senzibilizirana solarna ćelija sastoji se od dvije staklene plohe prekrivene slojem prozirnog vodljivog oksida (Slika 4.). Jedna staklena ploha prekrivena je slojem nanostrukturnih mezoporoznih poluvodiča koji je senzibiliziran bojom. Bojom senzibilizirani nanokristalni poluvodički slojevi djeluju kao fotoanode ili radne elektrode. Imaju važnu ulogu u pretvaranju fotona u električnu energiju.

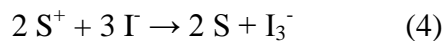
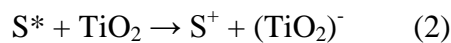
Druga staklena ploha prekrivena je katalizatorom (platina ili ugljik) koji djeluje kao protuelektroda. Prostor između elektroda ispunjen je elektrolitom, koji je obično redoks par u organskom otapalu i koji služi kao vodič koji električki spaja dvije elektrode.¹

2.1.1. Način rada

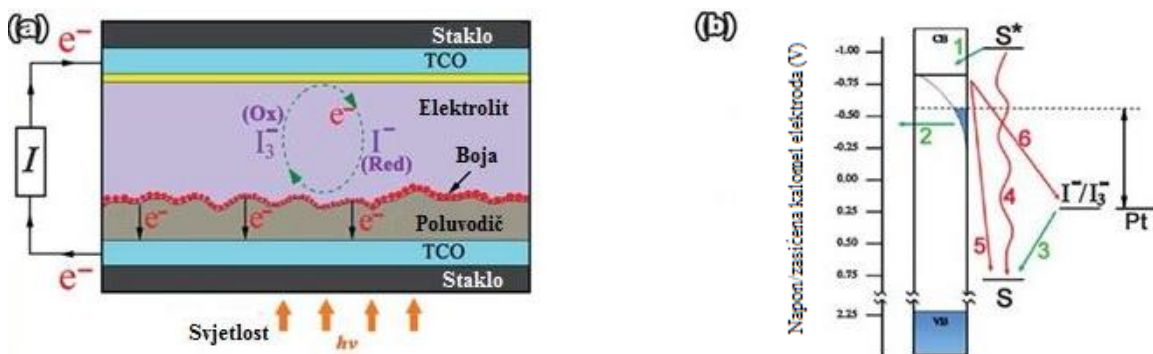
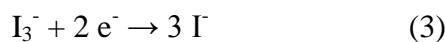
Način rada DSSC prikazan je na primjeru DSSC na osnovi TiO_2 s I^-/I_3^- kao redoks parom (Slika 5.a).

Molekule boje imaju sposobnost apsorpcije vidljivog dijela spektra elektromagnetskog zračenja. Prilikom upada vidljive svjetlosti na DSSC dolazi do apsorpcije određenih valnih duljina elektromagnetskog zračenja i prijelaza boje iz osnovnog (S) u pobuđeno stanje (S*) (1). Energija pobuđenog stanja organske boje iste je razine kao energija vodljive vrpce TiO₂ pa pobuđeni elektroni boje mogu lako prijeći u vodljivu vrpcu TiO₂, pri čemu se boja oksidira (S⁺). Elektroni prelaze u poluvodičke slojeve (2) i dolaze do kolektora (TCO) nizom međučestičnih koraka kroz poluvodički sloj. Nakon toga putuju kroz vanjski krug do protuelektrode te do elektrolita, koji omogućuje prijenos naboja između protuelektrode i molekula boje. Dolazi do redukcije oksidacijskog sredstva (trijodidni ion) uz pomoć katalizatora (3). Formirano redukcijsko sredstvo (jodidni ion) reducira oksidirane molekule boje (S⁺) na osnovno stanje (S) završavajući cijeli ciklus (4).⁵ Ta posljednja faza naziva se regeneracija boje.¹

ANODA:



KATODA:



Slika 5. a) Shematski prikaz načina rada bojom senzibilizirane solarne ćelije

b) Energijski dijagram tipične bojom senzibilizirane solarne ćelije na osnovi TiO₂¹

Dakako, tu su i neizbježni procesi koji štetno utječu na rad bojom senzibiliziranih solarnih ćelija:

- a) pobuđena molekula boje može se raspasti prije nego što preda elektrone
- b) elektroni unutar fotoanode mogu se rekombinirati s oksidiranom molekulom boje prije nego što se boja regenerira
- c) redoks par može presresti elektron s fotoanode prije nego što su elektroni sakupljeni.

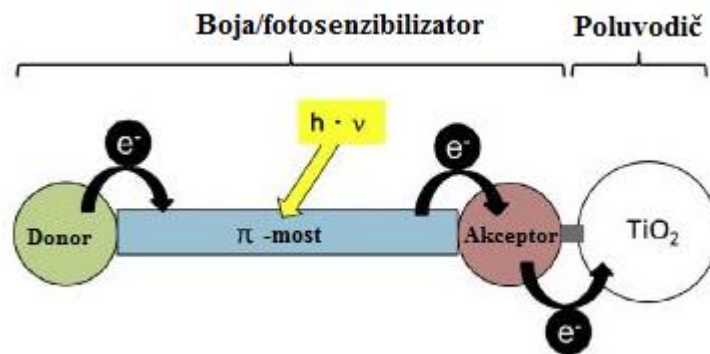
Na energijskom dijagramu (*Slika 5.b*) željeni procesi (prelazak elektrona, sakupljanje elektrona i regeneracija boje) označeni su zelenom bojom, a neželjeni procesi (raspadanje, rekombinacija i presretanje) crvenom bojom.

Stvaranje elektriciteta zapravo je natjecanje između željenih i neželjenih procesa. Da bi ćelija bila učinkovita, mora olakšavati željene procese, a sprječavati neželjene procese.¹

2.1.2. Boje

Kod DSSC boje imaju ulogu fotosenzibilizatora zbog svoje sposobnosti apsorpcije vidljivog dijela spektra elektromagnetskog zračenja. Učinkovitost DSSC ovisi o molekularnoj strukturi boje i svojstvima boje u čvrstom stanju. Osim toga na učinkovitost utječu dodatni parametri, a to su vrsta elektrode, vezna skupina (eng. *anchoring group*) boje i elektrolit s odgovarajućim redoks parom.

Osnovni element boje kao fotosenzibilizatora je donorsko-akceptorski supstituirani π -konjugirani most (*Slika 6.*). Akceptorski dio je vezna skupina boje vezana na TiO_2 . Postoji nekoliko funkcionalnih skupina koje mogu vezati boju za površinu TiO_2 . Najbolje vezne skupine za metalne okside su fosfonske kiseline nakon kojih dolaze karboksilne kiseline kao što su kiselinski kloridi, amidi, esteri i soli karboksilnih kiselina. Karboksilna skupina je najčešće korištena vezna skupina.⁶



Slika 6. Građa boje kod bojom senzibilizirane solarne ćelije s TiO_2 fotoanodom⁶

Boje korištene u visoko učinkovitim DSSC moraju zadovoljiti nekoliko uvjeta: apsorpcijski spektar tankog sloja boje na poluvodiču, razina energije u osnovnom/pobuđenom stanju, konstantna brzina predavanja/rekombinacije elektrona i stabilan rad.

Koncentracija boje u poluvodičkoj elektrodi i koeficijent apsorpcije određuju udio svjetlosti koja se apsorbira u sloju određene debljine. Boja treba imati visok koeficijent apsorpcije u vidljivom dijelu spektra i visok afinitet prema poluvodiču (TiO_2) kako bi se osigurala dobra pokrivenost površine poluvodiča.

Razina energije pobuđene molekule boje mora biti oko 0,2 – 0,3 eV iznad razine energije vodljivog pojasa poluvodiča kako bi se osigurao učinkovit prelazak elektrona. U tom slučaju je energija aktivacije reakcije rekombinacije pobuđene molekule boje s elektronima unutar fotoanode visoka i ne može se natjecati s reakcijom regeneracije molekule boje od strane elektrolita.

Prelazak elektrona ovisi o π^* -orbitalama vezne skupine i 3d-orbitalama poluvodiča. Za učinkovit prelazak elektrona obavezno je dobro preklapanje tih orbitala. Također, brzina reakcije rekombinacije pobuđene boje s elektronima unutar fotoanode mora biti puno sporija od brzine reakcije regeneracije molekule boje od strane elektrolita.

Svaka boja u DSSC mora izdržati određeni niz godina rada bez znatne razgradnje. Kako bi se utvrdila stabilnost njihova rada, mjeri se količina elektrona koja prelazi s fotoosjetila u vodljivi pojas poluvodiča te računa broj redoks ciklusa po molekuli boje.⁷

Prvi eksperimenti provedeni su uglavnom sa sintetskim bojama temeljenim na rutenijevim kompleksima.⁶ Rutenijevi kompleksi u vidljivom području pokazuju intenzivan prijenos naboja metal – ligand, što je preduvjet za učinkovit prelazak elektrona u poluvodiče širokog pojasa kao što je TiO_2 .⁷ Najčešće korišteni rutenijevi kompleksi su N3 (rutenijev (II)

cis-bis(isotiocijanat)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilna kiselina)) i N719 (ditetrabutilamonijeva sol rutenijevog (II) cis-bis(isotiocijanat)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilata)).^{6,8}

Upotrebom nekih jednostavnih organskih boja, posebno ksantenskih boja (Eosin Y, Rose Bengal), postiže se učinkovitost usporediva s onom rutenijevih kompleksa. Te organske boje su jeftine, mogu se lako zbrinuti i ne zahtijevaju dostupnost dragocjenog metala rutenija. Imaju visoke koeficijente apsorpcije svjetlosti i njihove molekulne strukture sadrže odgovarajuće vezne skupine kako bi bile adsorbirane na površinu oksida. No, solarne ćelije senzibilizirane takvim bojama manje su stabilne i manje učinkovite od onih senzibiliziranih rutenijevim kompleksima.⁹

Sintetske boje pokušavaju se zamijeniti prirodnim bojama, koje su vrlo primamljive zbog niske cijene, velikog izbora i održivosti. Istraživana su svojstva grupa prirodnih pigmentata: karotenoida, polifenola, flavonoida, betalaina i klorofila. Najbolja svojstva pokazali su karotenoidi. Prirodni pigmenti skloni su razgradnji, pa se stavljaju u inertan prostor da bi se razgradnja spriječila. Stabilnost flavonoida i betalaina zaštićenih od direktnog sunčevog zračenja je više od godinu dana pa bi rješenje problema razgradnje pigmentata bilo u njihovoj izmjeni svake godine. Iako jeftine i lako dostupne, prirodne boje se učinkovitošću ne mogu mjeriti sa sintetskim bojama.

Kada su pigmenti DSSC izloženi ultraljubičastom zračenju u kombinaciji s kisikom, dolazi do njihove razgradnje. Na vanjski dio anode može se nanijeti zaštitna folija koja se sastoji od UV-filtra ili UV-apsorbirajućih svjetlećih kromofora (koji emitiraju na većim valnim duljinama) za zaštitu od UV zračenja. Da bi se pigmenti zaštitili od oksidacije, unutar DSSC mogu biti dodani antioksidansi.⁶

2.1.3. Poluvodiči

Poluvodiči su materijali čija je električna provodnost veća od provodnosti izolatora, a manja od provodnosti vodiča. Primjena poluvodiča u elektronici zasniva se na mogućnosti promjene njihove električne provodnosti u širokim granicama. Električna svojstva poluvodiča određuje njihova atomska struktura. Na temperaturi apsolutne nule valentni elektroni, elektroni s najvećim energijama u atomima poluvodiča, popunjavaju sve energije valentnog pojasa elektronskih energijskih stanja i vezani su za matični atom. S porastom temperature raste energija elektrona. U poluvodičima su valentni i vodljivi pojas elektronskih energijskih

stanja odvojeni zabranjenim pojasom energija koje elektroni ne mogu poprimiti. Oslobođaju se samo oni elektroni koji imaju dovoljno energije da preko zabranjenog pojasa prijeđu u vodljivi pojas.¹⁰

Kod DSSC, bojom senzibilizirani nanokristalni poluvodiči kao fotoanode sudjeluju u apsorpciji elektromagnetskog zračenja, predavanju i sakupljanju elektrona i njihovoj neželjenoj rekombinaciji.¹ Potrebna je velika površina da se smjesti dovoljno boje i velika brzina prijenosa naboja kako bi se osigurala visoka učinkovitost sakupljanja elektrona. Mezoporozni nanokristalni slojevi imaju veliku unutarnju površinu (1000 – 2000 puta veću od površine glatke elektrode) koja osigurava vezanje dovoljno boje za fotoanodu i dobru učinkovitost apsorpcije sunčeva zračenja.¹¹

U konstrukciji solarnih ćelija koriste se poluvodiči koji imaju široko zabranjeno područje između valentnog i vodljivog pojasa:

- titanijev dioksid (TiO_2)
- cinkov oksid (ZnO)
- kositrov dioksid (SnO_2).⁹

Najznačajnije solarne ćelije su one na osnovi nanokristalnog sloja TiO_2 senzibiliziranog rutenijevim kompleksima kao što su N3 i N719. Na početku istraživanja učinkovitost pretvorbe takvih ćelija bila je 7,1 – 7,9 %. Daljnjim razvojem postigla se učinkovitost pretvorbe od 11,18 %. Daljnje povećanje učinkovitosti pretvorbe je teško zbog gubitaka energije kod rekombinacije između elektrona i oksidirane molekule boje ili elektron-akceptorske skupine u elektrolitu tijekom procesa prijenosa naboja. Da bi se to promijenilo, potrebno je mijenjati strukturu ili prirodu sastojaka DSSC, posebno poluvodičkog materijala. TiO_2 i ZnO imaju slične vrijednosti širine vodljivog pojasa i procesa prelaska elektrona iz pobuđenih boja. Životni vijek nosilaca naboja u sloju ZnO je znatno veći od onih u TiO_2 . Još važnije je da ZnO , u usporedbi s TiO_2 , ima veću pokretljivost elektrona što je pogodno za prijenos naboja. Korištenjem ZnO kao materijala fotoanode smanjuje se rekombinacija zbog brzog prijenosa i sakupljanja elektrona.¹

2.1.4. Elektroliti

Elektroliti su kemijski spojevi koji su električki vodljivi, ili to postaju u otopljenom ili rastaljenom stanju, jer sadrže ili stvaraju pokretljive ione koji mogu prenositi električni naboj. Elektroliti koji su vodljivi u čvrstom stanju kristalni su ionski spojevi, u kojima se električni naboj prenosi kroz šupljine u kristalnoj rešetki. Elektroliti koji postaju vodljivi tek u otopljenom ili rastaljenom stanju daju ione elektrolitskom disocijacijom.¹⁰

Kod DSSC, elektroliti ispunjuju prostor između elektroda i omogućuju prijenos naboja između protuelektrode i molekula boje. S obzirom da moraju otopiti organske boje, koriste se organska otapala: acetonitril, etilen-glikol, propilen-glikol. Kao redoks parovi koji boju vraćaju u osnovno stanje koriste se:

- jodid/trijodid (I/I_3^-)
- kobaltov(II) ion/kobaltov(III) ion (Co^{2+}/Co^{3+})
- ferocen/ferocenij (Fc/Fc^+).

2.1.5. Prednosti i nedostaci

Jedna od glavnih prednosti DSSC je relativno jednostavan proces proizvodnje, jeftina oprema i potrebni uređaji. Potrebni materijali mogu postati jeftiniji kod proizvodnje na veliko. Najveći trošak predstavljaju elementi ćelija kao što su boje i platinski katalizator. Problem boja s vremenom postaje sve manji zbog sve veće ponude različitih boja različitih cijena. Budući da su DSSC tiskane na foliji, fleksibilne su i mogu se prilagoditi gotovo bilo kojem obliku.⁵

Trenutno najučinkovitije DSSC još su uvijek manje učinkovite od onih na bazi silicija.⁴ No, kao rezultat mehanizma apsorpcije svjetlosti pigmenta, DSSC rade i u uvjetima slabog osvjetljenja – pod oblačnim nebom i indirektnim sunčevim zračenjem. Zbog toga su predložene i za unutarnju upotrebu kako bi sakupljale energiju za male uređaje koristeći svjetlost unutar građevine.

Glavni nedostatak konvencionalne građe DSSC je upotreba elektrolita u tekućem agregatnom stanju. To zahtijeva posebnu zaštitu od istjecanja i onečišćenja. Na visokoj temperaturi dolazi do problema sa stabilnošću jer dolazi do ekspanzije tekućine. Još jedan veliki nedostatak otopine elektrolita su hlapiva organska otapala zbog čega se zahtijeva dobro

brtvljenje.⁶ Boje koje se koriste za senzibiliziranje solarnih ćelija sklone su razgradnji i osjetljive na UV zračenje što znači da vijek takvih ćelija nije dug.

2.2. Priprava bojom senzibiliziranih solarnih ćelija

Postupak pripreme DSSC sastoji se od sljedećih koraka:

1. Priprava stakla sa slojem prozirnog vodljivog oksida (TCO)
2. Priprava poluvodičkog sloja
3. Senzibiliziranje elektrode (fotoanode)
4. Montaža i karakterizacija DSSC

1. Priprava stakla sa slojem prozirnog vodljivog oksida (TCO)

Podloga je prozirno vodljivo staklo prevučeno slojem kositrova oksida obogaćenog fluorom ($\text{SnO}_2\text{:F}$, FTO) ili indijevim kositrovim oksidom (ITO). Podloga mora biti čista, poznate debljine i otpora. Prije upotrebe, TCO staklo ultrazvučno se čisti u acetonu i etanolu, a zatim se temeljito ispiru u deioniziranoj vodi.

2. Priprava poluvodičkog sloja

Jedna staklena ploha sa slojem TCO prevlači se slojem titanijeva dioksida ili cinkovog oksida. Postoje različite tehnike pripreme slojeva: rakel nožem, sitotiskom, hidrotermalnom metodom, kristalizacijom iz vodene otopine (engl. *aqueous chemical growth*, ACG), taloženjem iz otopine (engl. *chemical bath deposition*, CBD), elektrodepozicijom te sol-gel postupkom.¹ Sol-gel postupak je najjednostavnija tehnika za proizvodnju tankih slojeva. Sastoji se od pripreme homogene otopine, pretvorbe otopine u sol i konačno u gel polikondenzacijom. Gel je oblikovan u konačni željeni oblik te ga se prevodi u željeni keramički materijal na temperaturama puno manjim od temperatura potrebnih za taljenje i sinteriranje oksida. Koristi se nekoliko tehnika pripreme slojeva sol-gel postupkom: prevlačenje uranjanjem (engl. *dip coating*), prevlačenje rotiranjem (engl. *spin coating*), prevlačenje raspršivanjem (engl. *spray coating*), prevlačenje izlivanjem (engl. *flow coating*), kapilarno prevlačenje (engl. *capillary coating*) i prevlačenje valjanjem (engl. *roll coating*).¹²

Nakon pripreme poluvodičkog sloja nekom od navedenih tehnika, potrebno je odrediti njegove značajke. Za određivanje morfologije i sastava čestica poluvodiča koriste se

pretražni i transmisijski elektronski mikroskop (SEM i TEM), te uređaj za rendgensku difrakciju (XRD).

3. Senzibiliziranje elektrode (fotoanode)⁷

Nakon što se pripremi poluvodički sloj, uranja se u otopinu boje da bi se molekule boje vezale za njegovu površinu. Obično se senzibiliziranje obavlja preko noći, 14 – 20 sati. Kinetika adsorpcije boje prati se tako da se uzorak otopine boje analizira UV-Vis-spektroskopijom. Mjerenjem promjene koncentracije otopine boje u vremenu može se pratiti brzina adsorpcije. Kao rezultati analize i mjerenja dobivaju se grafički prikazi ovisnosti količine boje koja se upija s vremenom i ovisnosti apsorpcije svjetlosti o valnoj duljini.

4. Montaža i karakterizacija DSSC

Druga staklena ploha sa slojem TCO prekriva se katalizatorom koji djeluje kao protuelektroda. Najčešće je to platina. Na vanjskoj strani staklene plohe izbuše se rupe za punjenje elektrolitom. Protuelektroda priprema se raspršivanjem otopine H_2PtCl_6 na površinu staklene plohe sa slojem TCO. Pri sobnoj temperaturi dolazi do isparavanja otapala i oblikovanja katalitički vrlo aktivne platine.⁷

Između dvije pripremljene elektrode, fotoanode i protuelektrode, stavlja se polimerna folija. Zagrijavanjem dolazi do taljenja folije i sljepljivanja elektroda.

Punjenje elektrolitom odvija se kroz rupe na protuelektrodi nakon čega se one zatvaraju ljepljivom trakom.

Nakon pripreve DSSC mjeri se značajka struja-napon (I-V krivulja) iz koje se mogu dobiti glavne značajke DSSC:

- napon otvorenog kruga (V_{OC})
- gustoća struje kratkog spoja (J_{SC})
- faktor punjenja (FF)
- učinkovitost (η).⁹

2.3. Bojom senzibilizirane solarne ćelije na osnovi ZnO i TiO₂

Značajke DSSC ovise o svim elementima od kojih se sastoje pa se i mijenjaju promjenom vrste ili svojstava tih elemenata. Poluvodiči koji se koriste imaju različite prednosti i nedostatke. Kako bi se iskoristile prednosti, a savladala ograničenja pojedinih poluvodiča, fotoanode se sve češće sastoje od kombinacije dvaju poluvodiča. Kombinacijom dvaju poluvodiča, odnosno modifikacijom jednog poluvodiča drugim, znatno se utječe na značajke DSSC. S obzirom na poluvodič koji djeluje kao fotoanoda, razmotrit će se značajke DSSC na osnovi ZnO i TiO₂.

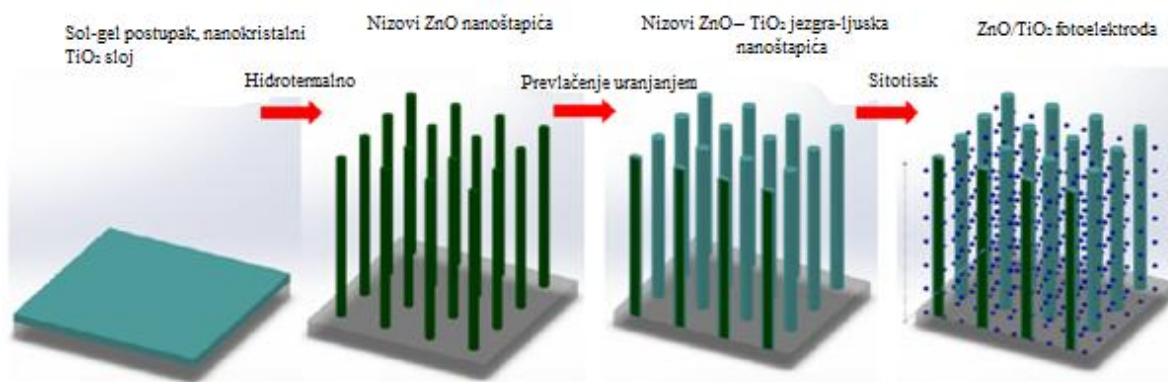
Učinkovitost DSSC određena je gustoćom struje kratkog spoja (J_{SC}) i naponom otvorenog kruga (V_{OC}). Što su veće vrijednosti J_{SC} i V_{OC} , bit će veća učinkovitost DSSC. Vrijednost V_{OC} ograničena je rekombinacijom elektrona tijekom procesa prijenosa naboja.¹³

Veći interes usmjeren je na DSSC na osnovi ZnO. Istraživačke grupe rade na optimizaciji sastojaka DSSC na osnovi ZnO, a to su morfologija fotoanode, vrsta boje, elektrolita te izbor katalizatora na protuelektrodi. Najviša postignuta učinkovitost pretvorbe je 6,58 %. Najveći potencijal za poboljšanje pretvorbe nalazi se u optimizaciji morfologije čestica ZnO. Ovisno o tehnici pripreme sloja ZnO, čestice ZnO mogu biti raznih nanostrukture: ZnO nanočestice, jednodimenzionalne (1D) nanožice, nanoštapići, nanocjevčice ili nanovlakna, dvodimenzionalni (2D) nanolistovi, nanopojasevi ili nanoploče i trodimenzionalne (3D) hijerarhijske strukture.¹

Budući da čestice ZnO mogu biti raznih nanostrukture, provode se istraživanja kako nanostrukture ZnO čestice utječe na rad DSSC. Pokazalo se da ZnO nanožice poboljšavaju prijenos elektrona, no nisu kemijski stabilne. Kako ne bi došlo do njihova otapanja, ZnO nanožice prevlače se slojem TiO₂.¹⁴

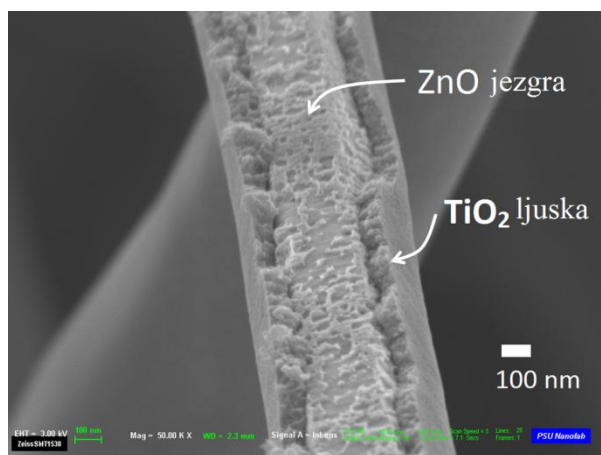
Proces sinteze ZnO/TiO₂ fotoanode sastoji se od pripreme nizova ZnO nanoštapića, sinteze nizova ZnO-TiO₂ jezgra-ljuska nanoštapića i raspršivanja nanočestica TiO₂ u nizovima ZnO-TiO₂ jezgra-ljuska nanoštapića (Slika 7.). Kao podloga koristi se sloj TiO₂ umjesto sloja ZnO jer se time dobiva bolji raspored ZnO nanoštapića. Nanokristalni TiO₂ sloj priprema se sol-gel postupkom, a za pripravu su potrebni titanijev(IV) butoksid i koncentrirani etanol. Nizovi ZnO nanoštapića pripremaju se hidrotermalnom metodom za što su potrebni cinkov nitrat hidrat, heksametilentetramin i polietilenimin. Nakon rasta nizovi nanoštapića ispiru se deioniziranom vodom i žare se pri visokim temperaturama. Razmak, odnosno gustoća nizova

ZnO nanoštapića kontrolira se promjenom koncentracije titanijeva(IV) butoksida. Što je veća koncentracija titanijeva(IV) butoksida, veća je gustoća ZnO nanoštapića.



Slika 7. Shematski prikaz procesa sinteze ZnO/TiO₂ fotoelektrode¹³

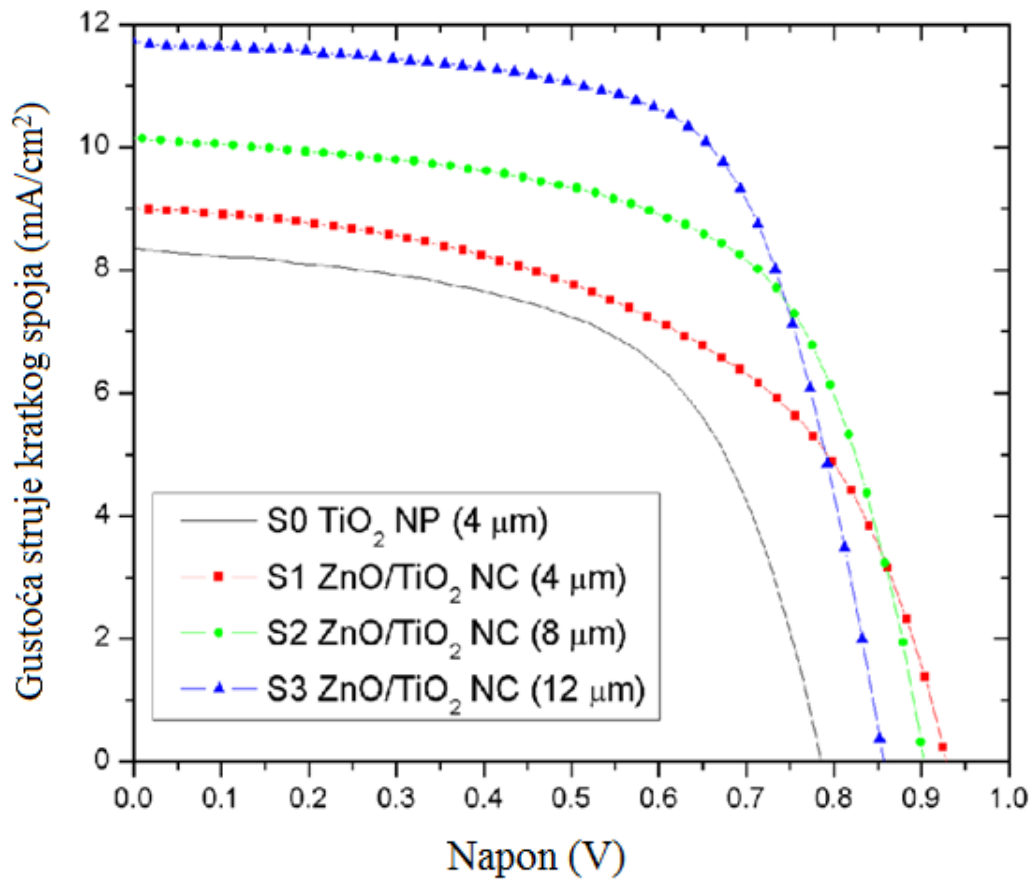
ZnO-TiO₂ jezgra-ljuska nanoštapići pripremaju se prevlačenjem ZnO nanoštapića slojem TiO₂ i to tehnikom uranjanja (Slika 8).



Slika 8. Fotografija ZnO-TiO₂ jezgra-ljuska nanoštapića dobivena pretražnim elektronskim mikroskopom¹³

Nanočestice TiO₂ raspršuju se u nizovima ZnO-TiO₂ jezgra-ljuska nanoštapića, a zatim se fotoanoda sinterira pri visokim temperaturama. Kako bi se postigla željena debljina sloja TiO₂, metoda sitotiska ponavlja se nekoliko puta. Fotoanoda senzibilizira se N719 bojom, kao katalizator protuelektrode koristi se platina, a kao elektrolit I/T⁻³ redoks par u acetonitrilu.

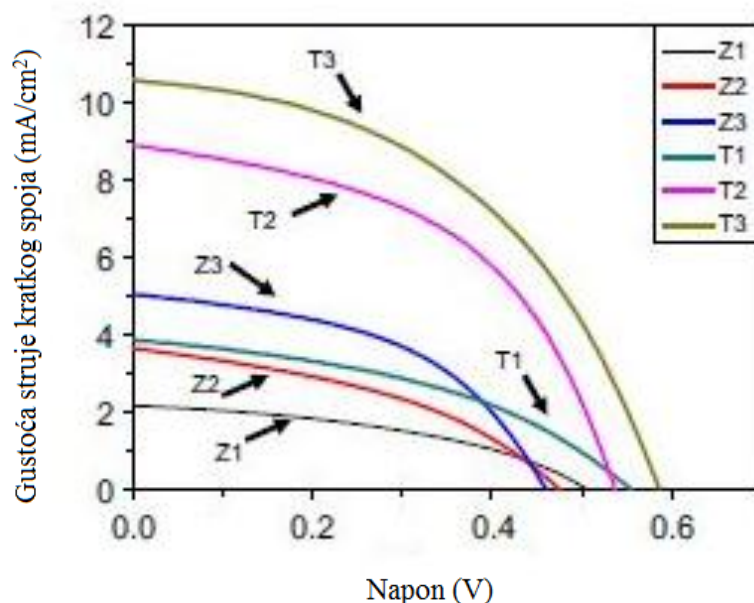
Kako bi se usporedila promjena značajki DSSC promjenom debljine fotoanode, montiraju se DSSC različitih debljina fotoanode.



Slika 9. Eksperimentalno dobivena I-V krivulja uzoraka DSSC na osnovi ZnO/TiO₂ nanokompozitne (NC) fotoanode i na osnovi nanočestične (NP) TiO₂ fotoanode¹³

Na *Slici 9.* može se vidjeti da je kod iste debljine fotoanode izvedba DSSC na osnovi ZnO/TiO₂ (crvena krivulja) bolja od DSSC na osnovi TiO₂ (crna krivulja) na temelju dvije glavne značajke: gustoće struje kratkog spoja i napona otvorenog kruga. Nadalje, gustoća struje kratkog spoja povećava se porastom debljine fotoanode (od S1 do S3), dok se kod napona otvorenog kruga primjećuje blagi pad. Općenito, kako raste debljina mezoporoznog sloja TiO₂, odnosno površina, povećava se vrijednost gustoće struje kratkog spoja. Napon otvorenog kruga je manji što je veća rekombinacija elektrona. DSSC na osnovi ZnO/TiO₂ ima veliku vrijednost napona otvorenog kruga. Najveća postignuta vrijednost je oko 0,93 V s ukupnom učinkovitošću pretvorbe 4,43 %, što je više od napona otvorenog kruga i učinkovitosti pretvorbe DSSC na osnovi TiO₂ uz istu debljinu fotoanode. Najbolja učinkovitost pretvorbe postigla se najdebljim slojem fotoanode.¹³

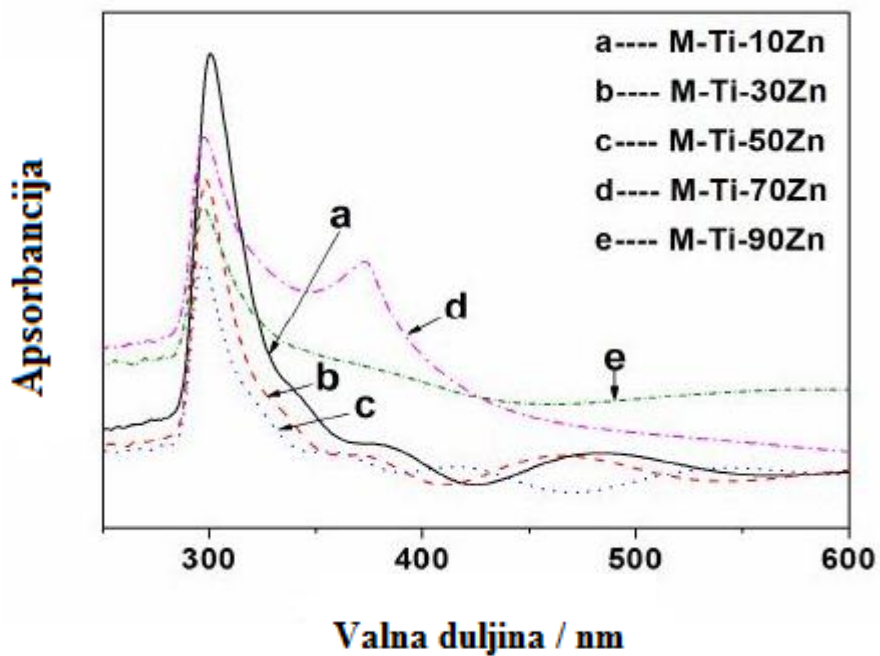
Duljina nanožica također utječe na značajke DSSC (Slika 10.). Duljina raste od 5 μm (Z1, T1) preko 10 μm (Z2, T2) do 14 μm (Z3, T3).



Slika 10. Eksperimentalno dobivena I-V krivulja uzoraka DSSC na osnovi nanočestične (NP) ZnO fotoanode (Z1 – Z3) i na osnovi ZnO/TiO₂ nanokompozitne (NC) fotoanode (T1 – T3)¹⁴

Povećanjem duljine ZnO/TiO₂ nanožica raste učinkovitost pretvorbe, gustoća struje kratkog spoja te faktor punjenja dok napon otvorenog kruga prvo pada, a zatim raste. Na učinkovitost pretvorbe utječe pokretljivosti elektrona, stabilnost TiO₂ ljuske, duljina nanožica i energijska barijera između ZnO jezgre i TiO₂ ljuske.¹⁴

Poboljšanje učinkovitosti pretvorbe DSSC može se postići promjenom udjela Zn²⁺ iona. Apsorpcijski spektar ultraljubičastog i vidljivog zračenja za nanokompozitni sloj ZnO/TiO₂ s različitim udjelima Zn²⁺ prikazan je na Slici 11. Povećanjem udjela cinka 10 – 90 % znatno se mijenja krivulja apsorpcije. Najveća promjena uočava se kod povećanja udjela cinka na 70 %. Apsorbancija nanokompozitnih slojeva ZnO/TiO₂ s udjelom cinka od 70 i 90 % veća je od ostalih u vidljivom dijelu spektra. Povećanjem sposobnosti apsorpcije svjetlosti povećava se i učinkovitost pretvorbe DSSC.¹⁵



Slika 11. Apsorpcijski spektar ultraljubičastog i vidljivog zračenja za nanokompozitni sloj ZnO/TiO₂ s udjelima Zn²⁺ od 10, 30, 50, 70 i 90 %¹⁵

ZAKLJUČAK

Bojom senzibilizirane solarne ćelije (DSSC) pogodne su zbog jeftinije proizvodnje, ali još treba poboljšati njihovu učinkovitost. To je moguće upotrebom različitih boja, poluvodiča i elektrolita u njihovoj konstrukciji.

Molekule boje apsorbiraju vidljivi dio svjetlosti i tu energiju predaju poluvodičkom sloju pri čemu boja oksidira. Vraća se u početno stanje reakcijom s redukcijsko-oksidacijskim sredstvom koje je zajedno s bojom otopljeno u elektrolitu. Danas se sintetske boje pokušavaju zamijeniti prirodnima.

Poluvodiči u DSSC su u obliku nanokristalnog sloja, s obzirom da je potrebna velika površina radi veće apsorpcije boje i brzog prijenosa naboja s boje na poluvodič. Koriste se poluvodiči koji imaju široko zabranjeno područje između valentnog i vodljivog pojasa: TiO_2 , ZnO i SnO_2 . Kombiniranjem dvaju poluvodiča (npr. ZnO i TiO_2) može se poboljšati učinkovitost i postojanost DSSC.

Uvjeti pripreme DSSC utječu na njihovu učinkovitost. Tako način nanošenja i udio cinka utječu na debljinu i morfologiju poluvodičkog sloja, a time i na apsorpciju svjetlosti, gustoću struje kratkog spoja i napon otvorenog kruga.

LITERATURA

1. Feng Xu, Litao Sun, *Solution-derived ZnO nanostructures for photoanodes of dye-sensitized solar cells*, Energy & Environmental Science, Volume 4, 2011, str. 818 – 841
2. Ljubomir Majdandžić, *Fotonaponski sustavi*,
http://www.solarni-paneli.hr/pdf/01_handbook_fotonapon.pdf
3. <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-solarcells/lc-introduction.html>
4. Gavin Conibeer, *Third-generation photovoltaics*, Materials Today, Volume 10(11), 2007, str. 42 – 50
5. Chen Xu, *Hybrid cell for harvesting multiple-type energies*, disertacija, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, 2012
6. Hubert Hug, Michael Bader, Peter Mair, Thilo Glatzel, *Natural pigments in dye-sensitized solar cells*, Applied Energy, Volume 115, 2014, str. 216 – 225
7. Matthias Junghänel, *Novel aqueous electrolyte films for hole conduction in dye sensitized solar cells and development of an electron transport model*, disertacija, Freie Universität Berlin, 2007
8. <http://shop.solaronix.com>
9. Myrsini Giannouli, *Nanostructured ZnO, TiO₂, and composite ZnO/TiO₂ films for application in dye-sensitized solar cells*, International Journal of Photoenergy, Volume 2013, ID 612095, 8 stranica
10. <http://www.enciklopedija.hr/>
11. Jianfei Lei, Shuli Liu, Kai Du, Shijie Lv, Chaojie Liu, Lingzhi Zhao, *ZnO@TiO₂ architectures for a high efficiency dye-sensitized solar cell*, Electrochimica Acta, Volume 171, 2015, str. 66 – 71
12. S. M. Attia, Jue Wang, Guangming Wu, Jun Shen, Jianhua Ma, *Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical applications*, Journal of Materials Science & Technology, Volume 18(3), 2002, str. 211–217
13. Jimmy Yao, Chih-Min Lin, Stuart (Shizhuo) Yin, Paul Ruffin, Christina Brantley, Eugene Edwards, *High open-circuit voltage dye-sensitized solar cells based on a nanocomposite photoelectrode*, Journal of Photonics for Energy, Volume 5(1), 2015, 053088, 10 stranica
14. Yamin Feng, Xiaoxu Ji, Jinxia Duan, Jianhui Zhu, Jian Jiang, Hao Ding, Gaoxiang Meng, Ruimin Ding, Jinping Liu, Anzheng Hu, Xintang Huang, *Synthesis of ZnO/TiO₂ core-shell*

long nanowire arrays and their application on dye-sensitized solar cells, Journal of Solid State Chemistry, Volume 190, 2012, str. 303 – 308

15. Mingming Wu, Yue Shen, Feng Gu, Yun Zhang, Yian Xie, Jiancheng Zhang, *Preparation and photoelectric properties of mesoporous ZnO/TiO₂ composite films for DSSC*, Proceedings of SPIE, Volume 7518, 2009, doi:10.1117/12.843356

ŽIVOTOPIS

Anita Dergez rođena je 14. veljače 1995. u Koprivnici. Nakon završene osnovne škole, 2009. upisala je Gimnaziju dr. Ivana Kranjčeva u Đurđevcu. 2013. upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo.