

Teorija i praksa dizajna i sinteze fotoaktivnih materijala - malih molekula - simetričnih skvaraina za primjenu u hibridnim-organskim solarnim ćelijama

Macan, Anja

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:206671>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-22**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Anja Macan

Teorija i praksa dizajna i sinteze fotoaktivnih
materijala - malih molekula - simetričnih skvaraina
za primjenu u hibridnim-organskim solarnim ćelijama

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Vilko Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc.dr.sc. Vilko Mandić

doc.dr.sc. Petar Kassal

prof.dr.sc. Juraj Šipušić

Zagreb, rujan 2020.

Ovaj rad financiran je iz projekta PZS-2019-02-1555 PV-WALL Programa „Znanstvena suradnja“ Hrvatske zaklade za znanost, koji je financirala Europska unija iz Europskog socijalnog fonda u sklopu Operativnog programa Učinkoviti ljudski potencijali 2014.-2020.

ZAHVALA

Zahvaljujem mentoru, doc.dr.sc. Vilku Mandiću na strpljenju, pomoći i vodstvu pri izradi ovog završnog rada.

Zahvaljujem se Petronelli, Luki, Antoniji, Sandri i svim svojim prijateljima na velikoj pomoći tijekom mog studiranja i koji su uvijek bili uz mene. Najveću zahvalu za ono što sam postigla posvećujem svojoj obitelji, a posebice majci koja me svojim savjetima i odgojnim metodama motivirala za uspjeh.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Energija i obnovljivi izvori energije	3
2.1.1. Solarne ćelije - princip rada, razvoj i generacije	5
2.1.2. Solarne ćelije - pokazatelji	10
2.1.3. Solarne ćelije: vrste, podjela, svojstva, konstituenti	14
2.1.3.1. Hibridne solarne ćelije	14
2.1.3.2. Polimerne solarne ćelije	15
2.1.3.3. Svojstva i mehanizmi polimernih solarnih ćelija	16
2.1.3.4. Višefazni heterospoj (Bulk heterojunction, BHJ) solarne ćelije	20
2.1.3.5. Fotoaktivni pigment (DSSC) solarne ćelije	21
2.2. Male molekule	22
2.2.1. Skvaraini: opis i svojstva	22
3.2.2. Skvaraini: vrste i podjela	26
2.3 Tehnike pripreme i karakterizacije te molekuskog dizajna i modeliranja	29
2.3.1. Tehnike pripreme i karakterizacije	29
2.3.2. Tehnike pripreme molekuskog dizajna i modeliranja	30
3. EKSPERIMENTALNI DIO	33
4. RASPRAVA	34
5. ZAKLJUČAK	36
6. LITERATURA	37
7. ŽIVOTOPIS	40

Sažetak

U ovome radu istražuje se utjecaj svojstava aktivnog sloja skvaraina i akceptora, derivata fullerena metil ester fullerena [6,6]-fenil-C2-maslačne kiseline, PC71BM u primjeni za hibridne-organske solarne ćelije. Opisani i uspoređeni su dizajn, sinteza i priprava malih molekula, skvaraina, u simetričnom i asimetričnom obliku, i to komercijalnih i pripremljenih u vlastitom aranžmanu. Metodama spektroskopskih analiza, difrakcije rendgenskih zraka te pretražne elektronske mikroskopije, mogu se ispitivati fizikalno kemijska i strukturna svojstva korištenih konstituenata te geometrijska svojstva poput debljine. Na osnovu istih može se podešavati geometrija fotonaponske ćelije, primjerice debljine slojeva i različite konfiguracije mješavina. Fotoaktivni sloj skvaraina i drugih polimera najefikasniji je u konfiguraciji višefaznog heterospoja u kontekstu odnosa debljine i uspješnog prijenosa nosilaca naboja. Međutim, daljnje optimiranje višefaznog heterospoja u funkcionalnoj ćeliji je nužno. Isto se temelji na osnovnim metodama električne karakterizacije poput određivanja I-V karakteristika, gdje se iz ovisnosti struje kratkog spoja i napona otvorenog kruga mogu ustanoviti apsorpcijske karakteristike sloja i energetske razine materijala od kojih je sloj napravljen, prijenos i rekombinacija naboja te efikasnost same solarne ćelije.

Ključne riječi:

solar cells, višeslojna heterofazna solarna ćelija, organski poluvodiči, fotoaktivni materijali, skvaraini

Abstract

In this paper, the influence of the properties of the active layer of squaraine and fullerene derivative, [6,6] -phenyl-C2-butyric acid methyl ester, PC71BM in the application for hybrid-organic solar cells is investigated. The molecular design, synthesis, and preparation of small molecules, squaraines, in symmetrical and asymmetrical form, both commercial and prepared in the laboratory, are described and compared. The methods of spectroscopic analysis, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy can be used to examine the physical, chemical, and structural properties of the constituents used, as well as geometric properties such as thickness. Based on these, the geometry of the photovoltaic cell can be adjusted, for example, the thickness of the layers and the different configurations of the mixtures. The photoactive layer of squaraine and other polymers is most effective in the configuration of a bulk heterojunction in the context of the thickness ratio and the successful transfer of charge carriers. However, further optimization of the bulk heterojunction in a functional cell is necessary. It is based on basic electrical characterization methods such as determining I-V characteristics, where the absorption characteristics of the layer and the energy level of the material from which the layer is made, charge transfer and recombination, and the efficiency of the solar cell itself can be determined from the dependence of short circuit current and open-circuit voltage.

Key words:

solar cells, bulk heterojunction solar cell, organic semiconductors, photoactive materials, squaraines

1. Uvod

Energija je ključan dio procesa evolucije, napretka i preživljavanja svih živih bića. Ona igra temeljnu ulogu u socioekonomskom razvoju, a to je naročito izraženo u "Ciljevima održivog razvoja (eng. *Sustainable Development Goals*) koje su objavili Ujedinjeni Narodi.

Znanost o klimi iznimno je kompleksna zbog velikog broja parametara čiji značaj tek treba procijeniti, ali usprkos tome, napredak razumijevanja klime znatan je tek u proteklih nekoliko desetljeća. Čovječanstvo počinje shvaćati što je potrebno učiniti kako bi se izbjegle najgore posljedice globalnog zatopljenja - potrebno je promijeniti načine dobivanja i korištenja energije.

Predindustrijska razina CO₂ je bila 280 ppm, a trenutno smo na 416 ppm (svibanj 2020.) s godišnjim prirastom od 2,5 ppm.¹ Razina je daleko od poželjne, a ne pokazuju se niti naznake usporavanja prirasta koncentracije ugljičnog dioksida. Europska Unija ima cilj postati klimatski neutralna do 2050., što podrazumijeva razvoj ekonomije koja uopće ne ispušta stakleničke plinove. Ovaj objektivi sadržan je u srcu Europskog Zelenog Dogovora (eng. *European Green Deal*) te je povezan s predanošću Europske Unije prema globalnom sporazumu zvanom Pariški dogovor (eng. *Paris Agreement*). Tranzicija prema klimatski neutralnom društvu je izazov, ali i prilika da izgradimo bolju budućnost. Svi dijelovi društva i ekonomski sektori imaju važnu ulogu - od energetske sektora i industrije, do prometa i na kraju samih korisnika. Cilj Europske Komisije je održavati rast globalne temperature ispod 1,5 °C, a Europska Unija je predala svoj dugogodišnji strateški plan Konvenciji za klimatske promjene Ujedinjenih Naroda (UNFCCC) u ožujku 2020.²

Kako bismo dostigli željene ciljeve i planove, potrebno je transformirati našu energetske politiku te fokusirati se na razvoj mehanizama koje će nam omogućiti da razvijemo čistu industriju bez štetnih stakleničkih plinova. Sada je vrijeme da mi kao sadašnji i budući inženjeri i stručnjaci budemo jasni i glasni - rješavanje klimatske krize je najveći i najkompleksniji izazov s kojim se ljudska vrsta ikada suočila.

Solarna energija jedna je od potencijalno najčišćih obnovljivih izvora energija. Polimerne i organske solarne ćelije, kao obećavajuće tehnologije za konverziju energije, privlače mnogo pažnje upravo zbog ekonomske isplativosti, jednostavne

produkcije na industrijskoj razini, a jednostavna sinteza, pročišćavanje te modeliranje molekula učinili su primjenu malih molekula u organskih fotonaponskim ćelijama vrlo atraktivnim područjem istraživanja.³ Korištenje malih molekula kao donora za organske fotonaponske ćelije rezultira efikasnošću sustava od preko 10%.⁴ Skvaraini su nukleofilni supstituirani produkti skvarainske kiseline koji stvaraju donor-akceptor-donor sustave unutar molekula te obično sadrže centralni četveročlani prsten i dvije elektron-donorske grupe.⁵ Imaju intenzivnu apsorpciju u infracrvenom području elektromagnetskog spektra kao i fluorescenciju - svojstvo koje ih razlikuje od drugih boja. Također, ekstremno visoki molarni apsorpcijski koeficijent skvaraina ($10^4 - 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)⁵ i širok interval apsorpcije (od vidljivog do infracrvenog područja elektromagnetskog spektra) čini ih idealnim materijalom za skupljanje solarne energije. Skvaraini su posebno zanimljivi zbog znatno smanjene širine prijelazne vrpce, tj. energetske vrpce i visoke fotokemijske i termalne stabilnosti.⁴ Gore navedena svojstva čine ove male molekule atraktivnim izborom za primjenu u fotonaponskim ćelijama - područje koje u zadnje vrijeme privlači sve više pažnje.^{6,7}

S ciljem daljnjeg unaprjeđenja efikasnosti konverzije fotona u relativno neiskorištenom dijelu sunčevog spektra moguće je iskoristiti sintezirane derivate skvaraina s različitim supstituentima (na donorskim i akceptorskim dijelovima).⁵ U kontekstu fotonaponskih ćelija, različite grupe vezane na molekulu skvaraina dovode do kompleksnijih reperkusija u morfologiji slaganja malih molekula. uslijed svjetlosne pobude vrsta slaganja značajno utječe na prijenos nosilaca naboja te derivativno i na učinkovitost fotokonverzijskog procesa. U ovome radu fokus će biti na sintezi i karakterizaciji simetričnih skvaraina za primjenu u hibridnim-organskim solarnim ćelijama.

2. Teorijski dio

2.1. Energija i obnovljivi izvori energije

Potrebe planete za energijom nadmašuju dostupne zalihe fosilnih goriva. Nužno se u današnjem svijetu koncentrirati na razvoj obnovljivih izvora energije kako bi se zadovoljila potražnja energije te očuvao naš planet za buduće generacije.

Svijet ovisi o ugljenu, nafti i zemnom plinu, tj. fosilnim gorivima za podmirivanje preko 80% trenutnih potreba energije, a sustav opskrbe energije neće se ažurirati bez političkih promjena. Predviđa se da će potražnja za energijom u iduća dva desetljeća porasti za 50% te je upravo iz tog razloga bitno da počnemo tražiti alternativna rješenja prije nego što se ta situacija dogodi. U protekla dva desetljeća, zalihe zemnog plina su porasle za 70%, a nafte za 40%, što znači da bi uz trenutnu potražnju, imali tridesetogodišnju zalihu izvora energije.⁸ Međunarodna agencija za energiju (IEA) je izjavila da je moguće da će svjetske potrebe za energijom u 2030. biti za 50% više od današnjih.⁸

Za razliku od fosilnih goriva čije su zalihe konačne, obnovljivi izvori energije, kao što su vjetar i Sunčeva svjetlost nisu ograničeni. Promjene u ekosustavima te visoka cijena nafte i energije vode prema proširenoj primjeni obnovljivih izvora energije. Većina izvora obnovljive energije je zapravo povezano sa Suncem. Primjerice i energija vjetra i energija valova indirektno dolaze od Sunca, jer Zemlja apsorbira Sunčevo zračenje koje raspršuje diljem planete u obliku strujanja vjetra i valova. Također, solarna energija omogućuje ciklus kruženja vode u oceanima i morima, čime se stvara kiša koja stvara rijeke na čijim se ušćima grade hidroelektrane koje proizvode energiju. Sunce omogućuje i proces fotosinteze koji je neophodan za biljke da bi proizvele biogorivo. Trenutno se samo oko 18% svjetske potrebe za energijom namiruje iz obnovljivih izvora energije, ali postoji veliki potencijal kako bi se taj udio povećao.

U 2018. godini, udio solarnih fotonaponskih ćelija u ukupnoj proizvodnji energije je zanemariv. Do kraja 2018. godine, sveukupno 505 GW snage je instalirano diljem svijeta, od toga 100 GW samo tijekom te godine.⁸ Primjećuje se ubrzani rast u instalaciji solarnih panela i vrlo je izgledno kako će se trend rasta nastaviti. Svjetski pioniri po broju solarnih ćelija su Italija i Njemačka, s preko 60% svjetskog udjela.

Europska Unija na svjetskoj razini zauzima 75% kapaciteta solarnih ćelija u 2011.⁸ Korištenje fosilnih goriva kao posljedicu ima i pogoršanje kvalitete zraka i negativan utjecaj na ljudsko zdravlje. Dva najveća onečišćivača zraka su sumporov dioksid i dušikovi oksidi: sumporov dioksid nastaje primarno izgaranjem ugljena i dizelskog goriva, dok dušikovi oksidi nastaju kao produkt izgaranja svih tipova fosilnih goriva. Ti plinovi uzrokuju razne ekološke probleme, kao što su kisele kiše te reagiraju s ozonom pri niskim slojevima atmosfere. Onečišćen zrak je ozbiljan problem u velikim urbanim zajednicama, naročito u zemljama koje nisu dio OECD-a (eng. *Organisation for Economic Co-operation and Development*).

Utjecaj na kvalitetu zraka te manja potrošnja vode nego što je to slučaj kod sustava na bazi fosilnih goriva ili nuklearnih elektrana koje koriste velike količine vode za hlađenje sustava pridonose sve većem interesu za obnovljive izvore energije. Solarne ćelije i vjetroelektrane ne troše vodu za proizvodnju struje, a za čišćenje istih su potrebne vrlo male količine vode. Ako bismo u potrošnju vode kod fosilnih goriva ubrojili i znatnu potrošnju vode koja je potrebna za ekstrakciju fosilnih goriva i uranija, razlika u potrošnji je još veća.⁸ Primjenom solarnih fotonaponskih ćelija i vjetroelektrana se također izbjegava toplinsko onečišćenje do kojeg dolazi otpuštanjem rashladne vode u termoelektranama.

Internacionalna agencija za energiju objavila je sljedeće opažanja na globalnoj razini:⁸

- trenutni trend korištenja energije nije održiv
- naftna polja su smanjenog kapaciteta te će biti potrebno otkriti nove rezerve nafte kako bi se mogla održati trenutna potreba za potrošnjom energije
- države moraju zajedničkim snagama djelovati kako bi zadržale rast globalne srednje temperature za 1,5 °C na godišnjoj bazi
- kontrolirati globalno zatopljenje može se jedino smanjivanjem emisije industrijskih plinova, kako u industrijskoj, tako i u neindustrijskoj zoni

Što se tiče solarne energije, okolnosti su raznolike jer su trenutne cijene fotonaponskih ćelija i dalje pretjerano visoke. U drugu ruku, brze prilagodbe ćelija vode k specijaliziranim poboljšanjima te novi rezultati vezani za sadašnje napredovanje uobičajene solarne ćelije obećavaju dobre financijske rezultate kroz

iduće desetljeće. Trenutno postoji mnogo novih sustava za pretvorbu solarne energije od kojih jedan tek treba postati glavni sustav na tržištu. Primjena organskih boja je trenutno u ranoj fazi istraživanja, s karakterističnom niskom produktivnosti i kratkim periodom trajanja, ali idejna rješenja na bazi polimera i prirodnih boja ili razvoj trodimenzionalnih kristalnih ugljičnih struktura imaju veliki potencijal zamijeniti metalne materijale ili boje na bazi rutenija.⁸

2.1.1. Solarne ćelije - princip rada, razvoj i generacije

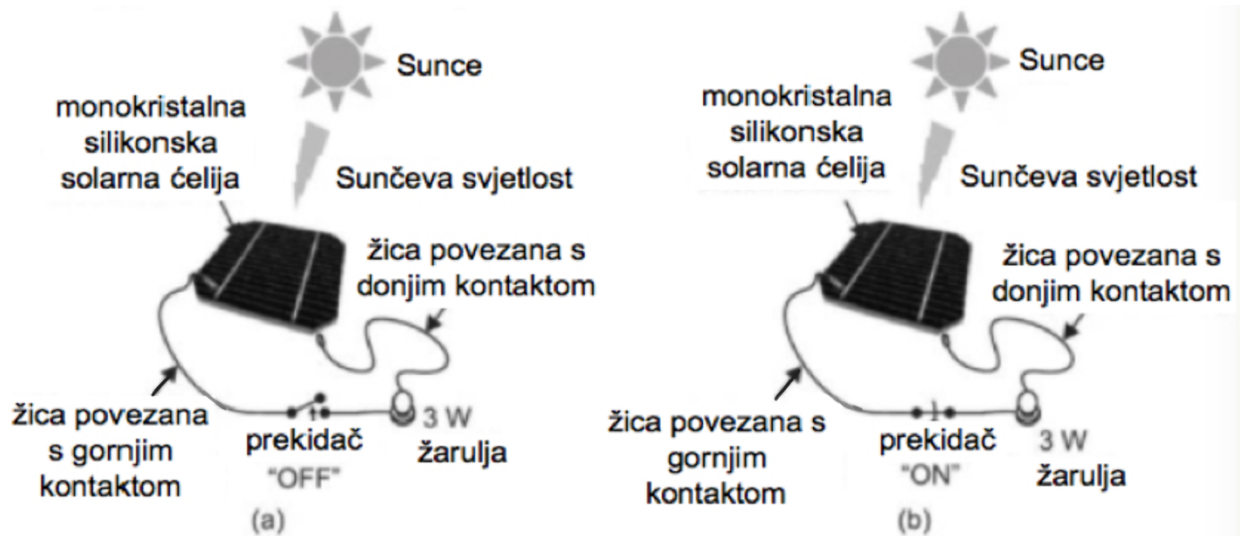
Solarna ćelija je poluvodički uređaj koji pretvara energiju iz Sunčeve svjetlosti u električnu energiju fotonaponskim efektom, direktno bez međukoraka u pretvorbi energije. Osnovna je građevna jedinica u solarnoj fotonaponskoj tehnologiji. Više solarnih ćelija se spaja tvoreći solarne fotonaponske module.⁹ Upravo iz tog razloga bitno je razumjeti princip rada solarne ćelije, kako ih identificiramo, koji su parametri, koliko energije generiraju i ovisnost o količini Sunčeve svjetlosti koja pada na ćeliju, itd.

Većina ćelija imaju površinu od svega nekoliko kvadratnih centimetara te su zaštićene od utjecaja vanjskih faktora tankim slojem stakla ili prozirne plastike. Budući da tipična solarna ćelija dimenzija 10 cm x 10 cm generira samo oko 2 W električne snage (15% do 20% energije svjetlosti koja pada na površinu ćelije)¹⁰, ćelije se kombiniraju u serije kako bi se pojačao napon ili paralelno kako bi se pojačala struja. Solarni ili fotonaponski modul se obično sastoji od 36 međusobno povezanih ćelija koje su spojene staklom preko aluminijskog okvira, a jedan ili više modula mogu biti spojeni i uokvireni skupa tako da tvore solarni panel. Solarni paneli imaju manju efikasnost pretvorbe energije po jedinici površine nego individualna solarna ćelija zbog neaktivne površine koja se ne može izbjeći u spojevima te varijacijama u performansama svake pojedinačne ćelije.

Solarna ćelija generira struju i napon na svojim terminalima u trenutku kada Sunčeve zrake udare o nju.

Tipično je za solarne ćelije da imaju prednji kontakt na gornjoj strani, osnovni spoj (dioda) ili p-n spoj u sredini te stražnji kontakt na donjoj strani ćelije. U diodi se događa separacija negativnog i pozitivnog naboja, tj. nastaju šupljine kada od valentnog elektrona nastane slobodni elektron i taj proces naziva se generacija, dok se obrnuti proces, kada slobodni elektron popuni prazno mjesto - šupljinu, zove

rekombinacija. Struja se isporučuje potrošaču kada se spoje žice na prednjem i stražnjem kontaktu kao što je prikazano na slici 1.⁹

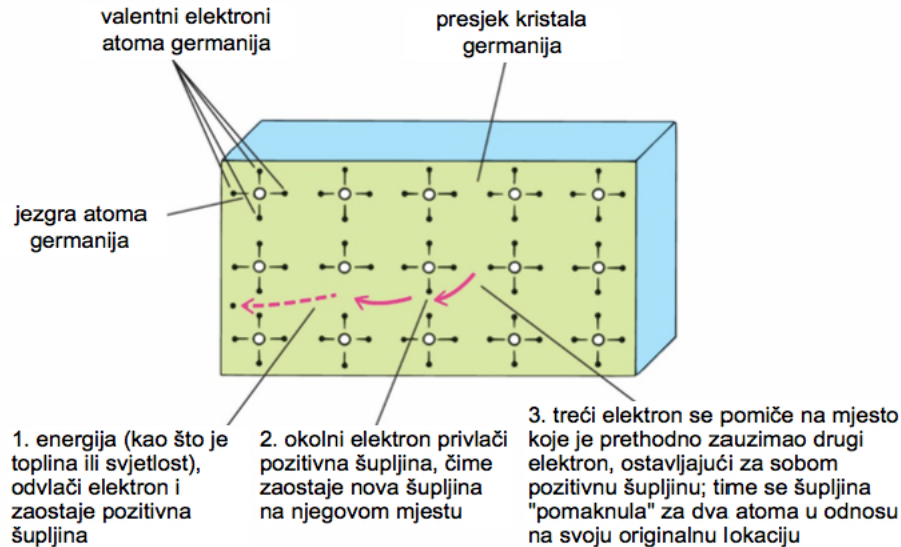


Slika 1. Pretvorba Sunčeve svjetlosti u solarnoj ćeliji u struju; negativna i pozitivna žica su spojene sa žaruljom, (a) strujni krug je isključen i (b) strujni krug je uključen⁹

Sunčeva svjetlost koja dolazi do Zemlje je zapravo snop fotona različite energije. . Za generaciju struje, materijal od kojeg se sastoji solarna ćelije mora apsorbirati energiju fotona, tj. u sudaru s fotonom, elektron dobiva energiju potrebnu da bi se oslobodio te dio energije koja nije potrošena za oslobađanje od utjecaja od atoma za koji je vezan, pretvara se u kinetičku energiju slobodnog elektrona.

Pretvorba svjetlosti u električnu struju ovisi o elektronskoj strukturi solarne ćelije s dva ili više slojeva poluvodičkog materijala koji apsorbira fotone. Fotoni predaju energiju elektronima u poluvodiču od kojih neki postaju pobuđeni te prelaze iz niskoenergetske valentne vrpce u visokoenergetsku vodljivu vrpce. Elektroni vodljive vrpce i šupljine koje ostavljaju u valentnoj vrpce su mobilni i njihovo kretanje se može inducirati naponom. Pokretni elektroni i praznine koje se kreću u suprotnom smjeru stvaraju električnu struju, kao što je prikazano na slici 2. Sila koja pokreće elektrone i praznine kroz strujni krug zapravo je stvorena na granici dva različita poluvodiča, od kojih jedan ima tendenciju otpuštanja elektrona i privlačenja šupljina, tj. postaje pozitivan, odnosno p-tip nosilac naboja, dok onaj drugi prima elektrone i postaje negativan, odnosno n-tip nosilac naboja. Veličina vrpce, tj. zabranjene zone, je

zapravo energija koju je potrebno dovesti elektronu da bi se pomaknuo iz nižeg energetskog pojasa u viši.⁹



Slika 2. Prikaz kretanja elektrona i praznina u kristalu germanija¹⁰

Veličina te zabranjene zone vrlo je bitna, jer upravo o njoj ovisi efikasnost fotonaponskog efekta. Samo fotoni s dovoljnom količinom energije, tj. većom energijom od zabranjene zone mogu pobuditi elektrone u valentnoj vrpici do vodljive vrpce, znači što je manja zabranjena zona to je veća efikasnost konverzije svjetlosti u struju - jer imamo veći raspon svjetlosnih frekvencija s dovoljno visokim energijama. Ipak, zabranjena zona ne smije biti premala, jer bi to dovelo to prelagane rekombinacije elektrona i šupljina zbog čega se ne bi mogla održavati visoka vrijednost struje.

Rad solarne ćelije možemo sažeti sljedećim koracima:

- Fotoni iz Sunčeve svjetlosti padaju na prednju stranu solarne ćelije i apsorbiraju se u poluvodiču.
- Pobuđeni elektron kreće se po kristalu zbog energije koju je dobio od fotona. Praznom mjestu u kovalentnoj vezi kristala odgovara lokalizirani pozitivni naboj, kojeg zovemo šupljinom. Elektron iz susjedne valentne veze može prijeći u to prazno mjesto, pa izgleda kao da se šupljina giba po kristalu.

- Kada se solarna ćelija priključi u strujni krug, elektroni i šupljine se razdvajaju jedni od drugih. Šupljine se skupljaju na pozitivnom terminalu (anodi), dok elektroni putuju prema negativnom terminalu (katodi). Električni potencijal stvara se na terminalima uslijed razdvajanja suprotnih naboja. Zbog razlike u električnom potencijalu na terminalima, nastaje napon duž terminala.
- Napon nastao na terminalima se koristi kako bi vodio struju kroz strujni krug. Struja u krugu je istosmjerna.⁹

Razvoj tehnologije solarnih ćelija počinje istraživačkim radom francuskog fizičara Antoine-César Becquerela 1839. godine. Becquerel je otkrio fotonaponski efekt eksperimentirajući s elektrodama uronjenima u otopini elektrolita gdje je primijetio stvaranje napona kada je svjetlost obasjala elektrodu. Otprilike 50 godina nakon, Charles Fritts je konstruirao prvu pravu solarnu ćeliju spajajući poluvodič selenij koji je prekrpio tankim skoro prozirnim filmom zlata. Njegova solarna ćelija nije bila najefikasniji pretvarač energije - pretvarala je manje od 1% ulaznog apsorbiranog zračenja u električnu energiju, što je za današnje pojmove neisplativo. Ipak, njegova inovacija je poslužila kao pionirska vizija čiste energije čiji je izvor lako dostupan.

Druga verzija spoja metala i poluvodiča u solarnoj ćeliji je predstavljena 1927. gdje se koristio bakar kao metal i bakrov oksid kao poluvodič. Do 30-tih godina prošlog stoljeća selenijska ćelija i bakrov oksid su korišteni u fotometrima za fotografiranje upravo zbog svoje visoke senzibilnosti na svjetlost. Unatoč tome i dalje im je velika mana bila efikasnost manja od 1%.¹⁰ 1941. godine Russel Ohl je razvio tehnologiju kojom je popravio performanse solarnih ćelija, ali najveći napredak kod poboljšanja efikasnosti postigli su Gerlad Pearson, Daryl Chapin i Calvin Fuller gdje su koristeći silikonsku tehnologiju proizveli tranzistor koji je omogućio da silikonska solarna ćelija ima efikasnost od čak 6%, pri konverziji direktne Sunčeve svjetlosti. U kasnim 80-tima proizvedene su ćelije napravljene od silicija i galijeva arsenida - prve ćelije s preko 20% efikasnosti. 1989. godine konstruirana je solarna ćelija koja je mogla fokusirati Sunčevu svjetlost pomoću leća koje povećavaju intenzitet skupljene energije i time povećavaju efikasnost na 37%. Spajanjem ćelija različitih poluvodiča optički i električni u serije omogućava se dostizanje još većih efikasnost, ali time se i povećava cijena i sama kompleksnost sustava. Trenutno su dostupne solarne ćelije koje imaju širok spektar efikasnosti i cijene.

Poboljšanja u omjeru efikasnosti ćelije i cijene prate inovacije u pripremi silicija koji je primarni materijal za izradu modernih ćelija.¹⁰ Materijali koji se najčešće upotrebljavaju su silicij u monokristalnom, polikristalnom i amorfnom obliku te kadmij telurid i bakar-indij selen. Prva generacija solarnih ćelija se dijeli na monokristalne silicijeve solarne ćelije, polikristalne silicijeve solarne ćelije te višeslojne solarne ćelije. Silicij je za sada jedini materijal koji je dobro istražen u obliku pločica (komadi materijala rezani u pločice debljine između 180 i 240 mikrometara) i u obliku tankog filma. Solarne ćelije izrađene od tankog filma silicija proizvode se kemijskim parnim taloženjem plina silana i vodika, a ovisno o uvjetima reakcije moguće je dobiti tri kristalna sustava silicija – amorfni, protokristalni i nanokristalni silicij. Posebno je zanimljiv amorfni silicij jer ima veću energiju zabranjene zone, tj. apsorbira vidljiv dio spektra. Monokristalni silicij se često dobiva Czohralskijem procesom, dok se polikristalni dobiva od lijevanih pravokutnih poluga, tj. od velikih blokova rastaljenog silicija koji se hladi u kontroliranim uvjetima. Polikristalni silicij je jeftiniji za proizvesti od jednog kristala silicija, ali je i manje učinkovit u pretvorbi energije.

Tehnologija tankog filma smanjuje potrebnu količinu materijala u solarnoj ćeliji, ali se time i utječe na učinkovitost pretvorbe energije. Silicijske tankofilmne ćelije su popularne zbog cijene, fleksibilnosti, lake integracije i male mase u usporedbi s pločastim (monokristalnim i polikristalnim) silicijskim ćelijama. Drugom generacijom solarnih ćelija smatraju se tankofilmne solarne ćelije. Tanki filmovi se izrađuju od kadmij telurida (CdTe), bakar indij galij selenida (CIGS) višefaznog galij arsenida, fotoaktivnih boja (DSSC) te amornog silicija. Prvi tanki filmovi korišteni u komercijalnoj proizvodnji solarnih ćelija su bili izrađeni od amornog silicija, stoga je i najrazvijenija tehnologija pored ostalih tankofilmnih. Karakterizira ga jednostavna p-n struktura, a dobiva se deponiranjem tankog sloja silicija na staklenu ili plastičnu podlogu. Velika je prednost ove tehnologije što ima niske troškove proizvodnje te se može proizvoditi u različitim oblicima zbog čega ima široku primjenu, ali veliki nedostatak je niska učinkovitost (oko 10%), relativno mala nestabilnost i veća degradacija pod utjecajem Sunčevog zračenja. CIGS koji ima direktni prijelaz zabranjene zone te od svih navedenih materijala ima najveću učinkovitost u primjeni tankofilmne tehnologije. Višespojni članci od galij arsenida sastoje se od višestrukih tankih filmova, od kojih svaki tip poluvodiča u pojedinom sloju ima karakterističnu

energiju zabranjene zone, koja utječe na to da poluvodič maksimum apsorpcije postiže pri određenoj valnoj duljini svjetlosti. Bojom senzibilizirane solarne ćelije (DSSC) ili solarne ćelije u „premazu“ su 3. generacija solarnih ćelija koriste organske premaze (boje) kao aktivni sloj, a princip rada je sličan fotosintezi. Materijal od kojih se sastoje su jeftini, kao i oprema i potrebni uređaji, a sam proces proizvodnje je jednostavan. Izrađuju se kao savitljivi filmovi, a najčešće se koristi metaloorganska boja na bazi rutenija kao monosloj fotoaktivnog materijala. Ovaj tip ćelija ovisi o poroznom nanosloju titanijevog dioksida koji utječe na aktivnu površinu materijala. Elektroni koji se fotogeneriraju iz fotoaktivnog materijala se predaju titanijevu dioksidu (sloju za vođenje elektrona), a nastale šupljine apsorbira elektrolit. Nedostaci bojom senzibiliziranih solarnih ćelija je što koristi elektrolit, tj. aktivni sloj je fluid, a materijal koji se koristi za elektrode je rijedak, čime se povećava cijena proizvodnje ovih ćelija. U 3. generaciju spadaju i perovskitne solarne ćelije koje su sastavljene od minerala sličnih perovskitu, tj. kalcijevom titanata (ABX_3 , tj. $CaTiO_3$). Teorijska maksimalna efikasnost ovih solarnih ćelija iznosi oko 31%, a dosegnute efikasnosti su za sada tek oko 20%. Karakterizira ih visoka optička apsorpcija fotona te jednostavna i jeftina izrada. Nedostatak ove tehnologije je relativna nestabilnost sustava te korištenje olova. Struktura solarnih ćelija baziranih na perovskitu sastoje se od sloja stakla, ITO sloja, perovskita, sloja za vođenje šupljina i metalne elektrode.

2.1.2. Solarne ćelije - pokazatelji

Za sustave fotonaponskih ćelija bitno je znati količinu Sunčeve svjetlosti dostupne za određenu lokaciju za određeni period u godini. Postoje dva osnovna parametra kojim se opisuje radijacija koja potječe od Sunca, a to su solarna iradijacija (ili samo radijacija) i solarna insolacija. Solarna iradijacija je direktna gustoća energije, a izražava se u mjernoj jedinici kW/m^2 te se kroz dan njen iznos mijenja od 0 kW/m^2 (po noći) do 1 kW/m^2 (maksimalna vrijednost).⁸ Solarna iradijacija ovisi o području gdje se nalazi fotonaponska ćelija te o okolnim uvjetima.

Dok je iradijacija lako mjerljiva, češće se u literaturi susreće radijacija opisana preko solarne insolacije - ukupnog zbroja energije napajane Suncem, koje su mjerene na određenom području kroz određeno vremensko razdoblje, a izražavaju se u jedinici $kWh/(m^2 dan)$. Solarna insolacija se korelira s iradijacijom, jer je

insolacija zapravo brza solarna iradijacija koja postiže maksimum u određenom vremenskom periodu. Opisivanje solarne radijacije preko insolacije se obično koristi kod fotonaponskih konfiguracija ćelija, dok se iradijacija primjenjuje kao dio dodatne potvrde efikasnosti postojećeg fotonaponskog sustava u svakom dijelu dana. Solarna insolacija se također može izraziti u jedinici MJ/ m² na godišnjoj bazi.⁸

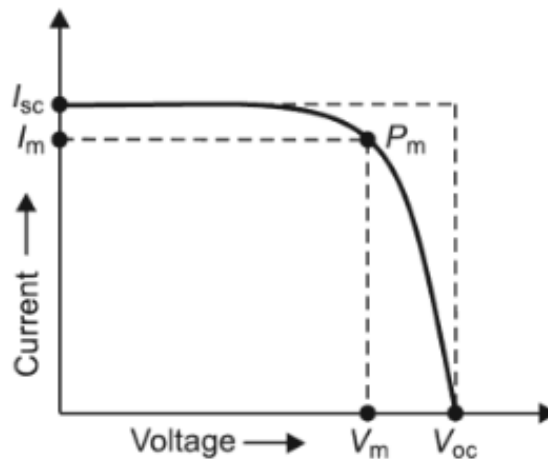
Za određeno područje, radijacija se može predočiti na različite načine:

- godišnjim prosjekom za određenu lokaciju
- dnevno, mjesečnim ili godišnjim prosjekom insolacije za određenu lokaciju
- sunčani sati
- solarna insolacija bazirana na podacima oblačnosti dobivene satelitskom snimkom
- matematičko predviđanje solarne radijacije

Solarna ćelija pretvara svjetlost Sunca u struju, a uspješnost te konverzije ovisi o parametrima solarne ćelija. Postoji nekoliko pokazatelja koji determiniraju efektivnost pretvorbe Sunčeve svjetlosti u elektricitet, a to su:

- struja kratkog spoja (I_{SC})
- napon otvorenog kruga (V_{OC})
- maksimalna snaga (P_M)
- struja pri maksimalnoj snazi (I_M)
- napon pri maksimalnoj snazi (V_M)
- faktor ispune (FF)
- efikasnost (η)

Ovisnost gore navedenih parametara možemo prikazati na grafu ovisnosti struje o naponu (I-V krivulja) solarne ćelije, koju vidimo na slici 3.⁹



Slika 3. Vizualni prikaz I-V krivulje; na Y-osi je struja, a na X-osi napon

Koristeći sliku 3. možemo definirati parametre ćelije. Uobičajeno je u praksi da proizvođač tablično predoči vrijednosti pokazatelja ili se laboratorijski provode testovi standardizacije uvjeta (eng. *Standard Test Conditions*) koji odgovaraju do 1000 W/m^2 dolaznog solarnog zračenja pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ solarne ćelije:

- **Struja kratkog spoja:** je maksimalna struja koju solarna ćelija može proizvesti. Što je viša vrijednost te struje, to je zapravo ćelija koju koristimo boljih performansi. Mjeri se u amperima (A) ili miliamperima (mA). Vrijednost ovisi o tehnologiji ćelije, površini ćelije, količini solarnog zračenja koje upada na ćeliju, kutu upada, itd. Češće se u literaturi nalazi podatak električne gustoće nego struje. Električna gustoća (J_{SC}) dobiva se kao omjer struje kratkog spoja (I_{SC}) i površine solarne ćelije (A).
- **Napon otvorenog strujnog kruga:** maksimalan napon kojeg proizvodi solarna ćelija. Isto kao i kod struje kratkog spoja, povoljnije je što je vrijednost napona veća. Mjeri se u voltima (V) ili milivoltima (mV). Maksimum napona otvorenog kruga najviše ovisi o temperaturi operacijskog sustava te tehnologiji ćelije.
- **Maksimalna snaga:** maksimalna snaga koju solarna ćelija proizvodi pri uvjetima standardnog testiranja. Visoka vrijednost P_M znači da ćelija koju koristimo ima bolja svojstva. Ćelija može biti operativna pri različitim kombinacijama struje i napona, ali maksimalna snaga postiže se samo za

određenu vrijednost struje i napona, što možemo vidjeti na slici 3. P_M obično se nalazi na „koljenu” krivulje, a formulom se može prikazati: $P_M = I_M * V_M$.

- **Struja pri maksimalnoj snazi:** struja koju proizvodi ćelija pri maksimalnoj snazi, a njena vrijednost je uvijek manja od I_{SC} .
- **Napon pri maksimalnoj struji:** napon koji proizvodi ćelija pri maksimalnoj snazi, a njegova vrijednost je uvijek manja od V_{OC} .
- **Faktor ispunje:** predstavlja omjer površine prekrivene sa I_M-V_M pravokutnikom i površine prekrivene sa $I_{SC}-V_{OC}$ pravokutnikom (prikazano crtkanim linijama na slici 3). Predstavlja koliko je krivulja I-V kvadratnog oblika - što je veći FF, to su nam povoljnija svojstva ćelije. Izražava se u postocima, % prema formuli:

$$FF = \frac{I_M * V_M}{I_{SC} * V_{OC}} = \frac{P_M}{I_{SC} * V_{OC}}$$

Pet najčešćih faktora⁹ koji utječu na energiju generiranu u solarnim ćelijama:

- 1) koeficijent efikasnosti konverzije (η)
- 2) količina svjetla (P_{In})
- 3) površina solarne ćelije (A)
- 4) kut upadne zrake (θ)
- 5) temperatura sustava (T)

Od ukupne svjetlosne energije koja upada na solarnu ćeliju samo se dio svjetla prevodi u struju, a omjer električne energije generirane u odnosu na ulaznu Sunčevu energiju naziva se konverzija solarne ćelije. Koeficijent efikasnosti konverzije je stalne vrijednosti i ovisi o materijalu i proizvodnom procesu ćelije. Efikasnost ćelije je zadana preko maksimalne snage koju ćelija generira, a maksimalna snaga P_{max} ovisi o naponu koji se razvija duž terminala ćelije i struje koju može proizvesti te o površini ćelije. Efikasnost dakle možemo izraziti formulom:

$$\eta = \frac{P_M}{P_{In} * A}$$

Povećanje površine solarne ćelije dovodi do povećanja izlazne struje. Što se tiče kuta upada zračenja u odnosu na solarnu ćeliju, najpovoljniji kut je 90° , odnosno kada zraka pada okomito na površinu solarne ćelije. Razlog tomu je da kada zraka

upada pod nekim drugim kutom, dolazi do rasipanja zraka koje padaju i dio zračenja se reflektira o površinu pa je time i samo apsorbirano zračenje manje - što u konačnici dovodi do smanjene izlazne energije koja se generira. Zadnji parametar koji utječe na količinu dobivene energije u solarnim ćelijama je temperatura. Standardni testovi se provode pri 25 °C te se za tu temperaturu prilažu tablične vrijednosti snage, efikasnosti i izlaznog napona, dok u stvarnosti temperatura ćelije varira zbog toga što su ćelije obložene staklom koje se zagrijava. Povišena temperatura rezultira smanjenom vrijednosti efikasnosti ćelije, izlazne energije i izlaznog napona.

2.1.3. Solarne ćelije: vrste, podjela, svojstva, konstituenti

Pokušaj integracije prednosti organskog i anorganskog materijala su hibridne solarne ćelije koje se sastoje od kombinacije ta dva poluvodička materijala. Anorganski materijali su idealni za proizvodnju solarnih ćelija visoke efikasnosti, budući da apsorbiraju u širokom spektru elektromagnetskog zračenja te efektivno prenose naboj. Nedostatak je to što anorganski materijal zahtjeva dodatno obradu što povećava cijenu konvencionalnih anorganskih solarnih ćelija. Dodatnim istraživanjem organskih fotonaponskih ćelija, otkrio se veliki potencijal malih molekula (pogotovo polimernih poluvodiča) koji se lako i jeftino mogu preraditi u fleksibilne tankofilmne ćelije.¹¹

2.1.3.1. Hibridne solarne ćelije

Hibridne solarne ćelije se sastoje od organskog materijala : konjugiranih polimera koji apsorbiraju svjetlo kao donori, a anorganski materijal služi kao akceptor i prenosi elektrone u strukturi. Hibridne solarne ćelije imaju potencijal postati ekonomski isplative primjenom prerade na traci (eng. *roll-to-roll*, R2R) te prikladne za dobivanje dostatne količine solarne energije.

Kontrola sučelja u anorgansko-organskim hibridnim solarnim ćelijama može povećati efikasnost ćelije. To se postiže povećanjem površine sučelja između organskog i anorganskog dijela, odnosno kontrolom razdvajanja naboja, duljina na nanoskali i periodičnosti svake strukture čime se naboji razdvajaju i putuju prema

pripadnoj elektrodi bez rekombinacije.¹² Tri glavne nanostrukture koje se koriste su mezoporozni anorganski filmovi s elektron-donorskom organskom tvari, strukture u kojima se izmjenjuju naizmjenice anorganska i organska tvar te jednodimenzijske nanostrukture (nanožicama, nanoštapići, i sl.).

Mezoporozni filmovi se koriste za hibridne solarne ćelije s relativno visokom efikasnosti. Mezoporozni tanki film obično sadrži poroznu anorgansku tvar koja je obogaćena organskim tenzidom. Organski dio apsorbira svjetlo i prenosi elektrone do anorganskog poluvodiča (on je proziran i sastoji se od vodljivog oksida), koji dalje prenosi naboj do elektrode. Problemi se javljaju zbog teškog upravljanja strukturom na nanorazini.

Filmovi s neuređenim strukturama su posebno zanimljivi zbog lakog upravljanja izmjeničnom strukturom organskim i anorganskih slojeva uz pomoć otapala. Za proizvodnju ovakvog tipa ćelije koriste se velike molekule tenzida koje se nanose između elektron-akceptorskih anorganskih slojeva.

Filmovi s uređenim nanostrukturama kao što su nanožice ili nanocijevi ostvaruju usmjereni prijenos naboja i upravljaju razdvajanjem faza između donorskog i akceptorskog materijala. Morfologija nanožice smanjuje unutarnju refleksiju, olakšava relaksaciju materijala kao odgovor na naprezanje i povećava toleranciju na defekte materijala. Mogućnost stvaranja monokristalnih nanožica na jeftinim supstratima kao što je aluminijska folija dodatno smanjuje trošak proizvodnje ćelija.¹²

2.1.3.2. Polimerne solarne ćelije

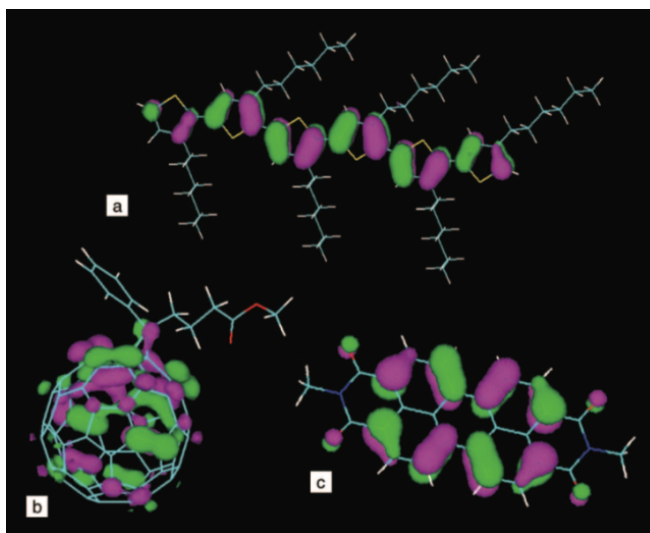
Polimerne solarne ćelije izrađuju se od serijski spojenih tankih funkcionalnih filmova presvučenih vodljivim polimernim slojem. Obično se proizvode kao kombinacija donora (polimeri poput polifenilen vinilena i spojeva malih molekula kao što je bakar ftalocijanin, tj. plavi ili zeleni organski pigment) i akceptora (fuleren i njegovi derivati, npr. metil ester fulerena [6,6]-fenil-C2-maslačna kiselina). Dostignuta učinkovitost pretvorbe energije uporabom vodljivih polimera je niska u usporedbi s anorganskim materijalima te najviša potvrđena učinkovitost doseže oko 5%.¹³

Najveća razlika polimernih solarnih ćelija u odnosu na one načinjene od anorganskih poluvodiča je neovisnost o ostvarivanju jakog električnog polja PN spoja za razdvajanje elektrona i šupljina stvorenih pri upijanju fotona.¹⁴ Aktivno područje

polimernih ćelija djeluje prema principu donor-akceptor, stoga kada se u donorskom materijalu foton pretvori u par elektron-šupljina (eksciton), dolazi do razdvajanja naboja. Naime, eksciton difundira na spoj donor-akceptor, a kratke difuzijske duljine ekscitona su glavni ograničavajući faktor učinkovitosti polimernih solarnih članaka.

2.1.3.3. Svojstva i mehanizmi polimernih solarnih ćelija

Organski poluvodiči se ugrubo mogu podijeliti na male molekule s molekulskom masom manjom od nekoliko tisuća atomskih masa (amu) i polimere s molekulskom masom većom od 10 000 amu.¹⁵ Razlikovanje ovih dviju vrsta je bitno u procesu odlučivanja postupka sinteze filmova i sklapanja uređaja, ali osnovni mehanizmi koji su zaslužni za optička i električna svojstva su identični u obje skupine. Ti mehanizmi ovise o molekulskim orbitalama koje nastaju preklapanjem individualnih atomskih orbitala u molekuli. Najviša zauzeta molekulska orbitala (HOMO, eng. *Highest Occupied Molecular Orbital*) i najniža nezauzeta molekulska orbitala (LUMO, eng. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) u najvećoj mjeri utječu na svojstva molekule. Slika 4. prikazuje HOMO orbitale nekoliko najčešćih organskih poluvodiča.



Slika 4. Prikaz najviših zauzetih molekulskih orbitala najčešćih poluvodiča organskog podrijetla: a) poli(3-heksiltiofen) (P3HT), (b) metil ester fulerena [6,6]—fenil-C2-maslačna kiselina (PCBM) i (c) N,N-dimetil-3,4,9,10-perilenbis(tetrakarboksildiimid) (MPP). Zelena područja označavaju vezne, a ružičasta područja protuvezne orbitale¹⁵

Fotoaktivnost u organskim poluvodičima je drugačija nego u konvencionalnim anorganskim poluvodičima.¹⁵ Dok svjetlosna apsorpcija u anorganskom poluvodiču obično vodi do trenutnog nastanka slobodnih nosioca naboja (elektrona i šupljina koji se slobodno kreću kroz poluvodički materijal), u organskim poluvodičima svjetlosnom apsorpcijom dolazi do formacije ekscitona (parova elektron-šupljina) koji su vezani Coulombovim silama privlačenja (ne zakonom).

Kako bi došlo do nastanka nosioca, ekscitone treba razdvojiti pomoću jakog električnog polja. Električno polje djeluje na mjestu strukturnog defekta ili na spoju dva materijala koji imaju dovoljno veliku razliku u energetske razinama. U drugom slučaju, kada se razdvajanje ekscitona provodi na granici između dva materijala, eksciton stvoren u bilo kojem od dva materijala može difundirati do zajedničke površine, čime se omogućava transport elektrona od donorskog do akceptorskog materijala ili transport šupljina od akceptora do donora.

Prijenos naboja je određen intramolekularnim preklapanjem graničnih orbitala (HOMO i LUMO) susjednih molekula. Ovo preklapanje je slabo u usporedbi s unutaratomskim preklapanjem u klasičnim poluvodičima. Povrh toga, neuređeni raspored molekula čini materijal amorfnim, čime je otežan prijenos naboja. Za opisivanje mehanizma prijenosa naboja ne koristi se konvencionalan opis pomoću energetske razina, već mehanizam intermolekularnog preskakanja naboja. Proces se aktivira povišenjem temperature što dovodi do povećanja mobilnosti naboja, što je suprotan efekt od ovisnosti mobilnosti naboja o temperaturi u konvencionalnim poluvodičima. Istraživanjem je otkriveno da je mobilnost elektrona u polimernim poluvodičima eksponencijalno ovisna o korijenu jakosti električnog polja. Ovisnost temperature i električnog polja za male molekule i polimere se modelira preko dipolnog formalizma poremećaja (DDF) kojeg je razvijao Bäessler.¹⁵ Model dipolnog formalizma poremećaja pretpostavlja intermolekularne skokove naboja s Gaussovom distribucijom energije i uključuje geometrijske parametre poremećaja. Model je kasnije unaprijeđen tako da uzima u obzir i prostorne korelacije energije čime se model bolje slaže s eksperimentalnim podacima u širem području jakosti električnog polja. Tipična mobilnost naboja u polimernim poluvodičima kreće se između $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.¹⁵ Iako su ove vrijednosti za nekoliko redova veličine manje od onih u konvencionalnim poluvodičima, dovoljno su visoke da omoguće efikasnu

ekstrakciju naboja u polimernim poluvodičima prije rekombinacije slobodnog naboja u osnovno stanje. Visoka mobilnost naboja je izmjerena u kristaliničnim polimernim vodičima - u materijalima kao što su antracen ili pentacen. Ti materijali su pokazali da mogu ostvariti transport mehanizmom energetskih vrpca. Korištenje ovakvih sustava u polimernim poluvodičima nije toliko često, upravo zbog sporog razvoja tehnologije koja je potrebna za proizvodnju kristalne rešetke i visoke cijene.

U nastojanjima da se razvije polimerni poluvodič s visokom iskoristivosti, postalo je jasno da veliki utjecaj na mobilnost nositelja naboja ima morfologija molekule, a time i na samu efikasnost uređaja. Također, vrlo bitno je znati gdje se materijal nalazi na skali od potpuno amorfno do kristaliničnog sustava. Razvojem tehnika, i izborom otapala i uvjeta lijevanja, termičkim žarenjem i prodiranjem organskog poluvodiča u anorgansku rešetku uspjelo se utjecati na uređenje sustava.¹⁵

Molekularna priroda organskih poluvodiča uvelike ograničava načine dizajna organskih poluvodičkih uređaja. Nastavno na slaba intermolekularna preklapanja između molekula, difuzijska duljina ekscitona, tj. prosječna udaljenost koju eksciton pređe prije nego se vrati u svoje nepobuđeno stanje, doseže tek 10 nm. Zbog ovog potrebno je dizajnirati planarne uređaje koji se sastoje od vrlo tankih aktivnih slojeva. Alternativno, donorske i akceptorske vrste mogu se izmiješati na nanoskali tako da se svi nastali ekscitoni nalaze unutar otprilike 10 nm od dodirne površine anorganskog i organskog materijala.¹⁵ Niske vrijednosti mobilnosti prijenosa naboja u organskim poluvodičima limitiraju debljinu aktivnog sloja koja mora ostati tanka, čime se ograničava i optička gustoća i efikasnost pretvorbe energije. Postoji nekoliko različitih shema kako proizvesti efikasnu organsku solarnu ćeliju, Neki od tih pristupa uključuju i nanostrukturirane oksidne ćelije koje su osjetljive na boju.

Idući pristup je korištenje dva organska kompozita, u kojem donorska i akceptorska vrsta imaju ulogu kao prenosioci šupljina i elektrona, gdje dolazi do miješanja kako bi se proizvela solarna ćelija bazirana na višefaznom heterospoju (eng. *bulk heterojunction*, BHJ). Jedni od najuspješnijih višeslojnih heterofaznih solarnih uređaja su oni koji koriste konjugirane polimere kao što je poli(3-heksiltiofen) kao donore i derivate fulerena kao akceptore.

Organsko-anorganski kompoziti kombiniraju konjugirane polimere kao donore i prenosiocce šupljina te nanostrukturirane anorganske poluvodiče (kao npr. TiO₂ ili

ZnO)¹⁵. Funkcioniraju po sličnom principu kao i višeslojne heterofazne solarne ćelije, ali kod njih gruba morfologija kompozita ovisi o nanostrukтури oksida koji samo-organizirano raste na elektrodi. Optimizacija organsko-anorganske međupovršine je od kritične važnosti za ove uređaje.

Druga vrsta organsko-anorganskog kompozita se sastoji od nanokristala konvencionalnih poluvodiča (kao što je CdSe) koji se ugrađuju u matricu konjugiranog polimera. U ovom slučaju, obje komponente apsorbiraju svjetlost, a energetska vrpca nanokristala se može prilagoditi kontrolom rasta do određene veličine. Kao i u prethodnom principu, energija organsko-anorganske međupovršine je vrlo bitna za ove uređaje.

Zadnji princip su fotoelektrokemijske ćelije koje koriste konjugirani polimer kao apsorber svjetla i elektron donor povezanog s tekućim elektrolitom koji služi kao redoks posrednik i prenosilac elektrona. Ovi uređaji su tek u ranoj fazi istraživanja.¹⁵

Najveći izazov koji se tek treba premostiti je dostizanje visokog stupnja pretvorbe energije. Za sad je nekoliko grupa znanstvenika prijavilo vrijednosti u rangu od 10%, što je ohrabrujuće, ali efikasnost nije još dovoljno velika da bi se razmatrao industrijsko mjerilo i masovna proizvodnja. Nekoliko ključnih čimbenika koje treba razmotriti su:

- **udaljenost između energetskih vrpca:** organski poluvodiči pokazuju visoku kvantnu efikasnost (i do 70%), tj. omjer broja fotona na određenoj valnoj duljini i broja nabojnih jedinica koji se dostavljaju vanjskoj struji plavih fotona. Efikasno ubiranje crvenih fotona, koji sadrže značajni dio energije u solarnom spektru, je izazov za znanstvenike. Optička udaljenost između energetskih vrpca za komponente organskog poluvodiča se mora smanjiti do nominalne optimalne vrijednost od 1,4 eV uz retenciju dobre mobilnosti prenosioca naboja.¹⁵

- **međupovršina:** potrebno je optimizirati udaljenost između energetskih vrpca tako da prenosi najveći mogući fotonaponskih uređaja. Otpor na mjestu kontakta slojeva se treba smanjiti kako bi se reducirao i serijski otpor uređaja koji je bitan u određivanju faktora prekrivenosti, a time i efikasnosti pretvorbe energije. Dodatno, fizička svojstva kao što su močivost između organske i anorganske komponente i adhezija između slojeva također utječu na performanse uređaja i njegovo trajanje.

- **prijenos naboja:** ostvarivanje većih vrijednosti mobilnosti prenosioca naboja omogućit će deblje aktivne slojeve, uz istovremeno minimiziranje rekombinacije prenosioca čime se održava niski serijski otpor uređaja. Razvoj organskih molekula i organsko-anorganskih kompozita koji se sami slažu u uređene strukture prikladnima za efikasan prijenos naboja je put prema ostvarenju ovog cilja.

Osmišljavanje novih načina kako riješiti ove probleme, kontrolirati morfologiju i unaprijediti optoelektrična svojstva materijala koji upijaju svjetlost i prenose naboj te rješavanje problematike degradacije uređaja su nužan pretkorak prije nego trajanje uređaja bude dovoljno dugo za praktičnu upotrebu.

2.1.3.4. Višefazni heterospoj (*Bulk heterojunction*, BHJ) solarne ćelije

Najjednostavnije organske solarne ćelije imaju planarni heterospoj, tj. aktivni film polimera koji se nalazi između kontakata ćelije. Ekscitoni stvoreni u aktivnom sloju mogu difundirati prije nego se rekombiniraju i odvoje, a šupljine i elektroni difundiraju svaki na svoju elektrodu. Zbog kratkih difuzijskih duljina, kao što je već napomenuto, planarne ćelije su tanke, čime se smanjuje količina svjetlosti koju je moguće upiti u aktivnom sloju. Višefazni heterospojevi su rješenje tog problema, tako da je fotoaktivni sloj u višefazni heterospoj (BHJ) polimernim solarnim ćelijama složen kao isprepletana mreža od elektron-donorskog i elektron-akceptorskog materijala, a ta mreža služi kao vodilja za separaciju ekscitona na nositelje slobodnog naboja.¹⁶ Takva konfiguracija povećava međupovršinu između donorske i akceptorske komponente te poboljšava efikasnost pretvorbe energije. U višeslojnim heterofaznim solarnim ćelijama, za donorske materijale najčešće se koriste polimeri P3HT, PDBT-T1 i PCDTBT u kombinaciji s organskim ili anorganskim akceptorima. Performanse višefazni heterospoj solarnih ćelija ovise o stupnju isprepletenosti polimernih lanaca, morfologiji polimernog aktivnog sloja, koncentraciji i otapalu polimerne otopine korištene za nanošenje rotiranjem, brzini nanošenja i temperaturi pri kojoj se procesi odvijaju. Kod višefazni heterospoj solarnih ćelija susreću se problemi kao što je niski potencijal otvorenog kruga (V_{oc}) i mala difuzijska duljina generiranih ekscitona¹⁶ zbog čega ne dolazi do zadovoljavajućeg stupnja rekombinacije u fotoaktivnom sloju.

Kao rješenje tog problema, koristi se trokomponentna mješavina materijala, tj. u binarni višefazni heterospoj sustav se unosi treća komponenta kao što su male molekule i polimeri. Time se povećava interval apsorpcije fotona, generira se veći broj ekscitona i smanjuje se rekombinacija prenosioca naboja zbog poboljšane morfologije i veće međupovršine u trokomponentnim slojevima. U klasičnim dvokomponentnim višefazni heterospoj solarnim sustavima može doći do kaskadnog prijenosa naboja između donorske i akceptorske komponente ako je najniža nezauzeta molekulaska orbitala (LUMO) elektron-donora veće energije od LUMO elektron-akceptora. U trokomponentnim sustavima, treća komponenta može direktno utjecati na mehanizam prijenosa naboja ovisno o njenim energetske razinama. Stoga je bitno da je energija treće komponente između energetskih razina LUMO elektron-donorskog i elektron-akceptorskog materijala.¹⁶

2.1.3.5. Fotoaktivni pigment (DSSC) solarne ćelije

Jedna od novijih tehnologija solarnih ćelija je gdje se u trokomponentnom višeslojnim heterofaznim solarnim ćelijama kao treća komponenta koriste molekule boje koje apsorbiraju Sunčevu svjetlost prema principu sličnom fotosintezi, tj. mehanizmom regenerativnog foto-elektro-kemijskog procesa. Aktivni sloj se sastoji od poroznog nanokristalnog titan dioksida koji se uranja u otopinu elektrolita, a kao katalizator se najčešće koristi platina. Titanov dioksid služi kao anoda, a platina kao katoda te su smještene na suprotnim stranama posude u kojoj se nalazi elektrolit. Organske boje, dakle, apsorbiraju svjetlost i velikom brzinom injektiraju elektrone u nanostrukturirani oksid. Prijenos šupljina odvija se pomoću redoks para, čvrstim organskim poluvodičem ili ionskim medijem. Drugi princip je proizvodnja višeslojnih uređaja, gdje se male molekule fotoaktivnog materijala premazuju do formiranja višeslojnog filma.

Glavni procesi koji se odvijaju u obojenim solarnim ćelijama su:

- 1) Organska boja apsorbira foton koji se dalje prenosi do površine titanijevog oksida.

- 2) Dolazi do pobude elektrona te takvi pobuđeni elektroni se ubrizgavaju u vodljivi pojas elektrode titanijevog oksida, čime se oksidira fotosenzibilizator (pobuđeni elektron).
- 3) Ubrizgani elektroni difuzijom prelaze prema stražnjem kontaktu, što znači da elektron prolazi kroz strujni krug.
- 4) Oksidirani fotosenzibilizator prihvaća elektrone redoks para i dolazi do regeneracije u početno, nepobuđeno stanje.
- 5) Redoks par se vraća u početno stanje.

Prednosti ove tehnologije je velika efikasnost čak i u uvjetima slabog osvjetljenja te pri povećanju temperature u svakom poluvodiču smanjuje otpor prijenosa naboja. Nedostatak je taj što se koristi tekući elektrolit koji je termički nestabilan - pri niskim temperaturama može doći do zaleđivanja i oštećenja uređaja, a pri povišenim temperaturama do istjecanja elektrolita zbog nesavršenosti brtvi na panelima.¹⁵

2.2. Male molekule

2.2.1. Skvaraini: opis i svojstva

Skvaraini su zanimljiva skupina malih organskih molekula, a primjenjuju se za različita optička snimanja, pretvorbu Sunčeve energije, elektrofotografiju, nelinearnu optiku, fotodinamičku terapiju, biokemijsko mapiranje, prepoznavanje aniona, kationa i neutralnih molekula, itd.¹⁷ Skvaraini imaju dipolnu strukturu koja se dodatno stabilizira rezonancijom. Molekule su konjugirane i stvaraju π - π interakcije između područja velike elektronske gustoće jedne molekule skvaraina i područja male elektronske gustoće druge molekule skvaraina. Formiranje agregata je posljedica π - π međudjelovanja, koje je prisutno u otopljenom i čvrstom agregacijskom stanju.

Skvarainske boje predstavljaju višefunkcionalnu grupu molekula s istaknutim apsorpcijskim i emisijskim koeficijentima ($\epsilon > 200000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)¹⁸, a najčešće se primjenjuju kao IR senzori u organskim i hibridnim solarnim ćelijama. Jedna od najšire prihvaćenih interpretacija deaktivacije pobuđenog energetskeg stanja u skvarainima koristi objašnjenje preko trans-cis fotoizomerizacije oko dvostruke veze između dva ugljikova atoma u lancu nalik polimetinskom.

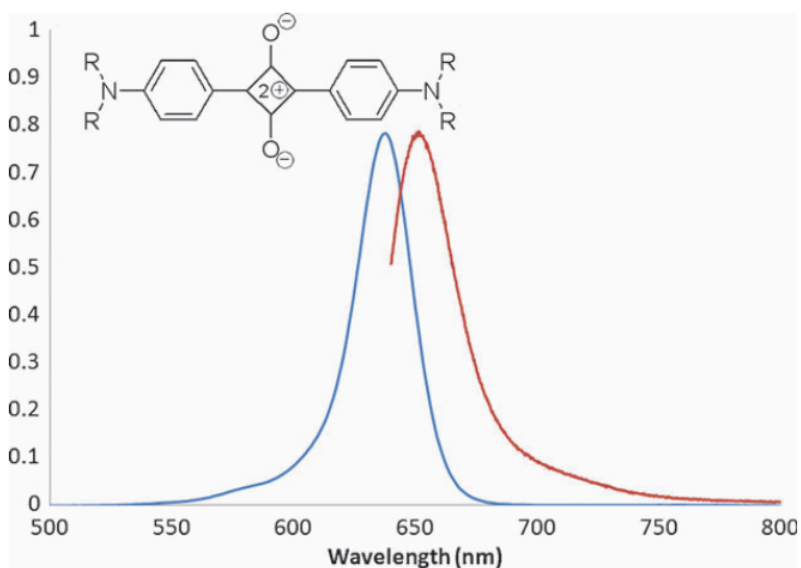
U skvarainskim bojama također pronalazimo tipičnu donor-akceptor-donor molekulsku strukturu, koja se sastoji od centralnog četveročlanog prstena s manjkom elektrona i dvije elektron-donorske grupe.¹⁸ Jaki karakter intramolekularnog prijenosa naboja uparen s delokaliziranim π elektronima te mogućnost različitih kemijskih sinteza čineći skvaraine termički i kemijski stabilnima, omogućavaju apsorpciju svjetlosti u širokom spektru valnih duljina. Zbog svega toga, vrlo je bitno istražiti fizikalna svojstva i funkcionalnost skvaraina kako bi se što bolje shvatio mehanizam ekscitacije i deaktivacije koja se događa prilikom reakcije skvaraina na svjetlost, a samim time i mehanizam solarnih uređaja u kojima se koriste upravo ove molekule.¹⁸

Kako bi se pojačala spektralna osjetljivost skvaraina time dobila veća sposobnost skupljanja fotona iz niskoenergetskog dijela solarnog spektra svjetlosti, sintetiziraju se brojni derivati skvaraina s različitim supstituentima. Uvođenje supstituenta ne dovodi samo do kompleksnijeg principa deaktivacije nakon svjetlosne ekscitacije, već utječe i na proces pretvorbe energije. Taj utjecaj je posebno značajan za ekscitonske organske i hibridne solarne ćelije, u kojima se ekscitoni ne separiraju u slobodne naboje zbog relativno visoke energije vezanja ekscitona u organskom materijalu. U tim vrstama uređaja, stupanj uređenosti i konformacijske strukture uvjetuju efektivnost razdvajanja naboja te procese difuzije i skupljanja naboja. Također, dokazano da je da skvarainske boje podliježu cis-trans fotoizomerizaciji prelaskom u stanje uvinutog intramolekularnog prijenosa naboja (TICT)¹⁹, čime se deaktiviraju ekscitoni i onemogućava brzi prijenos elektrona u poluvodički oksid u solarnoj ćeliji.

Za rješavanje tog problema razvijene su dvije sinteze koje povećavaju udio izomera sa stabilnom cis konformacijom: i) adicija karboksi- i dugolančanih alkilnih skupina na donorska mjesta skvaraina; ii) uvođenje velikih elektron-odvlačećih skupina u skvaraičnu jezgru.¹⁹ Iako oba pristupa onemogućavaju intramolekularnu rotaciju budući da supstituenti pojačavaju sterička ometanja, modifikacija skvaraične jezgre ujedno mijenja i elektrokemijska, optička i strukturna svojstva skvaraina. Tako na primjer, dodavanjem jake elektron-odvlačeće grupe dicijanovinilena u skvaraičnu jezgru, povećava se apsorpcija u infracrvenom spektru i visokoenergetskim (400 - 450 nm) područjima spektra zbog snižavanja energije

LUMO te delokalizacije π elektrona i planarne konformacije molekule uslijed prisustva velikog supstituenta.¹⁹

Skvaraini osim visokog molarnog apsorpcijskog koeficijenta i uskog područja u kojemu apsorbiraju, posjeduju i sposobnost fluorescencije s malim Stokesovim pomacima (20 - 30 nm) kao što je prikazano na slici 5.²⁰ Mnoge skvarainske boje imaju umjereno jake kvantne prinose $F_f = 0.30$ u rasponu od 700 do 800 nm.²⁰ Detaljna istraživanja protoniranja i koordinacije metala pokazala su kolorimetrički karakter skvaraina prilikom adicije protona i metalnih iona (Ba^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+})²⁰, to jest atom dušika u funkcionalnoj skupini anilina te atomi kisika u centralnom prstenu vežu Lewisove kiseline. Tako prilikom dodatka vodikovog ili metalnog iona dolazi do plavog pomaka u apsorpcijskom spektru, što je pokazatelj da se adicija dogodila na atomu dušika u anilinu. Kada se koordinacija Lewisove kiseline odvija na centralnom prstenu dolazi do crvenog pomaka u spektru.

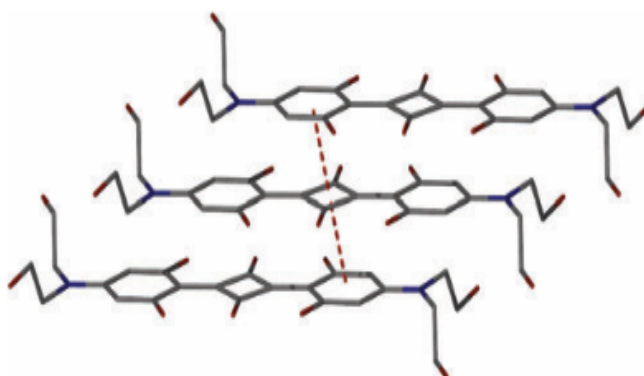


Slika 5. Prikaz tipične apsorpcije i fluorescencije skvarainskih boja²⁰

Na temelju tih promatranja dolazi se do zaključaka kako mjesto vezanja vodikovog iona ili kationa u različitim derivatima skvaraina utječe na promjene u spektru koje se očitavaju kao nastanak i/ili nestanak linija na 640, 560, 670 i 480 nm²⁰, tj. utvrđeno je da skvaraini djeluju i kao kolorimetrički kemijski senzori. Na apsorpcijski spektar utječu modifikacije same strukture skvaraina. Steričkim ometanjima se značajno povećava preklapanje molekularskih orbitala, čime se utječe i na konjugaciju cijele

geometrije sustava. To preklapanje također omogućava elektronima na atomu dušika i arilnim supstituentima u para položaju da se delokaliziraju u sustavu.²⁰ Preklapanje i delokalizacija elektrona rezultiraju pomicanjem apsorpcijskog maksimuma na veće valne duljine.

Skvaraini skloni su stvaranju agregata u različitim otapalima i medijima. Agregacija ovisi o vrsti otapala, koncentraciji i pH. Tako na primjer polarno otapalo utječe na zwitterionsku strukturu skvaraina, polarizira molekule te dolazi do formiranja neuobičajenih agregata.²⁰ Agregati utječu na apsorpcijske vrpce u otopini te na dodirnoj površini između čvrste i tekuće faze, što je karakteristično svojstvo za boje zbog jakih međumolekulskih sila.²¹ Dimerni agregati koji se formiraju se klasificiraju kao J- ili H-tip agregata. Agregati s apsorpcijskim vrpcaama koje su pomaknute prema većim valnim duljinama (batokromatski pomak) u odnosu na monomer te pokazuju gotovo rezonantnu fluorescenciju nazivaju s J-tipom agregata. Drugi tip agregata ima apsorpcijske vrpce pomaknute prema kraćim valnim duljinama u odnosu na monomernu vrpcu te je kod njih svojstvo fluorescencije slabo ili nije uopće izraženo. Do formacije H-tipa agregata dolazi pri niskim koncentracijama te u prisustvu kristalnih struktura (slika 6).²⁰



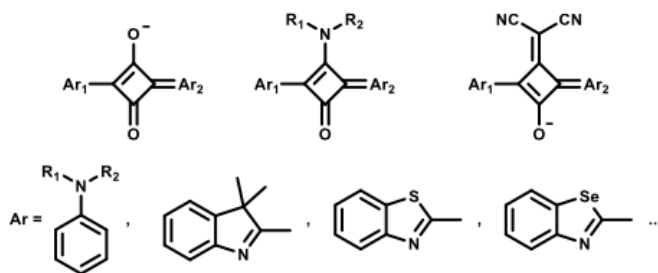
Slika 6. Kristalna struktura H-tipa agregata gdje su crveno označene interakcije između ciklobutadienskog prstena (koji ima manjak elektrona) i aromatskih prstenova²⁰

Skvaraini se zbog svojih jedinstvenih svojstava čine kao dobar donorski materijal za primjenu u organskim solarnim ćelijama: (i) zbog visokog apsorpcijskog koeficijenta, fotoaktivni skvarainski sloj može biti tanak čime se olakšano prenosi naboj u ćeliji. Apsorpcijski spektar u tankofilmnim skvarainima je proširen i pomaknut

prema infracrvenom dijelu spektra zbog agregacije i intermolekularnih interakcija čineći skvaraine efektivnim izborom materijala za akumulaciju svjetlosti; (ii) ponašanje agregata je osjetljivo na parametre procesa pa se zbog toga istražuju optimalne korelacije između morfologije molekule i rekombinacije naboja; (iii) molekularni dizajn utječe na prazne vrpce skvaraina u intervalu 2.5 i 1.6 eV; (iv) LUMO i HOMO energetske razine se mogu uskladiti s akceptorom (fulerenom), čime se osigurava efikasna separacija naboja i veliki V_{OC} . Derivati fulerena mogu se koristiti kao akceptorski materijali u organskim solarnim ćelijama jer imaju komplementarnu apsorpciju u plavom i zelenom dijelu spektra, zbog čega kombinacija skvaraina i fulerena pokriva cijeli vidljivi i blisko područje infracrvenog dijela spektra.²¹ U odnosu na druge donorske polimere i oligomere, dobivanje skvaraina je puno jednostavnije. Polimeri i oligomeri koji se koriste za donorske materijale pripremaju se višestupnjevitim katalizama nakon kojih u finalnom produktu zaostaju katalizatori/ligandi te je produkt potrebno pročititi zbog čega cijeli proces poskupljuje. Skvaraini se jednostavno sintetiziraju reakcijom između aromatskih amina i skvaraične kiseline, gdje je jedini nusprodukt voda koja se lako uklanja destilacijom. Nisu potrebni skupi metalni katalizatori niti ligandi koji se teško uklanjaju što čini skvaraine idealnim materijalom za primjenu u organskim solarnim ćelijama.

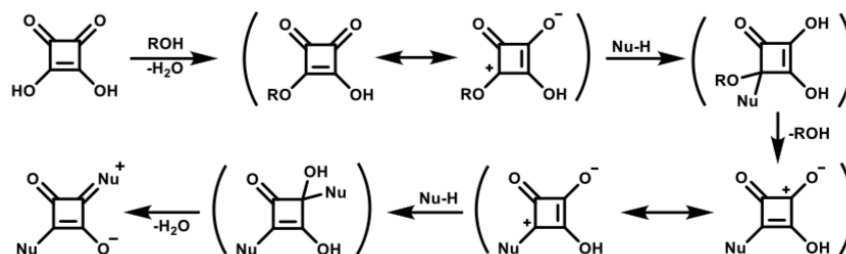
3.2.2. Skvaraini: vrste i podjela

Skvaraine se prema molekularnoj strukturi može klasificirati u simetrične i asimetrične skvaraine. Na slici 7 možemo vidjeti neke primjere struktura skvaraina.²² Simetrični imaju iste elektron-donorske skupine na oba kraja molekule, dok asimetrični imaju različite skupine. Obje vrste se dobivaju destilacijom skvaraične kiseline s aromatskim ili heterocikličnim spojevima koji su bogati elektronima, kao što su N,N - dialkilanilin, benzotiazol, fenoli, azuleni, pirol, itd.²³



Slika 7. Najčešće strukture skvarainskih boja²²

Simetrični skvaraini sastoje se od dvije iste elektron-donorske grupe na obje strane oksociklobutenolatne jezgre. Sinteza počinje aktivacijom skvaraične kiseline alkoholom (najčešće mješavinom butanola i toluena čime se omogućava azeotropno uklanjanje vode iz produkta i povećava doseg reakcije).²⁴ Kao što je prikazano na slici 8, formira se skvarat, kojeg napada nukleofil te se tako uklanja alkohol ili acetatna kiselina iz molekule.²⁴ Sljedi formiranje intermedijera semiskvaraina. Sljedeći nukleofilni napad eliminira preostalu molekulu acetatne kiseline ili alkohola koji se nalazi na trećem ugljikovog atomu u jezgri i tako se dobiva finalni produkt - simetrični skvarain.



Slika 8. Shema dobivanja simetričnih skvaraina²⁴

Asimetrični skvaraini sastoje se od dva različita supstituenta na prvom i trećem ugljikovom atomu skvaraične kiseline. Asimetrija molekule utječe na prijenos naboja. Analizom molekularnih orbitala otkriven je princip ekscitacije koji se razlikuje od onog u simetričnim skvarainima.²⁴ Naime, kod simetričnih skvaraina elektronski oblak ima najveću gustoću oko jezgre molekule, dok kod asimetričnih skvaraina postoji neusmjereni tok elektrona prema supstituiranim grupama na krajevima molekule što rezultira poboljšanim prijenosom naboja do TiO₂ kristala. Takav tok elektrona rezultira

u poboljšanom razdvajanju naboja u pobuđenom stanju nego što je slučaj kod simetričnih skvaraina. Asimetrične molekule zbog većeg dipolnog momenta pokazuju poboljšanu efikasnost pretvorbe energije.

Skvaraini sa supstituiranom jezgrom su treća skupina skvaraina. Aminorskvaraini u centralnom skvaraičnom prstenu imaju supstituiranu amino skupinu. Reakcijom skvaraične kiseline s nukleofilnim aminima pri sobnoj temperaturi nastaje skvaraična kiselina s amino skupinom kao supstituentom. Daljnjim reakcijama može se dobiti skvarainska boja s funkcionalnom alkilamino grupom u skvaraičnoj jezgri. Bitno je naglasiti da nukleofilnost amina kojeg supstituiramo utječe na dobivanje željenog produkta, tj. neki amini stvaraju nepoželjne nusprodukte čime se smanjuje doseg poželjne reakcije.²⁴

Ipak, za primjenu u solarnim ćelijama simetrični skvaraini imaju nisku efikasnost pretvorbe energije te se istraživanja više fokusiraju na korištenje asimetričnih skvarainskih boja kao fotosenzora zbog neusmjerenog toka elektrona. Boje koje se sastoje od tiofenil pirolil i indolijske grupe pokazuju pankromatsko skupljanje svjetlosti (do 780 nm) te iznimnu stabilnost na testu osvjetljavanja svjetlošću od 60 °C tijekom 1000 h.²³ Poboljšana dugotrajna stabilnost se pripisuje heksiloksi grupi i neplanarnim dimetil fluoren amino grupama koje onemogućavaju približavanje akceptora blizu površine TiO₂ kristala.²³ Rezultati dakle pokazuju da asimetrična struktura skvaraina ima optimalni tok naboja prilikom fotoekscitacije.^{22, 23, 24} Simetrične skvarainske boje na bazi derivata pirimidina i piriliuma apsorbiraju u području 700 do 800 nm, zbog čega se primjenjuju kao fotoreceptori za diodne lasere u laserskom printanju, laserskom optičkom snimanju i sekvenciranju DNA. Asimetrični skvaraini u kloroformu apsorbiraju u području 739 do 821 nm te je priroda apsorpcije drugačija nego kod simetričnih skvaraina zbog razlika u elektrondonorskoj sposobnosti aromatskog dijela asimetričnog od simetričnog skvaraina. Solarne ćelije sa skvarainskom bojom (DSSC) pokazuju značajno povećanu pretvorbu fotona u elektrone (engl. *Incident-photon-to-electron conversion*, IPEC)²⁴ te pretvorbu solarne energije u električnu. S obzirom na tip skvaraina, asimetrični skvaraini pokazuju bolju osjetljivost od simetričnih skvarainskih boja.

2.3 Tehnike pripreme i karakterizacije te molekuskog dizajna i modeliranja

2.3.1. Tehnike pripreme i karakterizacije

Tehnike karakterizacije se koriste za identifikaciju, izolaciju i kvantifikaciju kemikalija ili materijala te za karakterizaciju njihovih fizikalnih i kemijskih svojstava. Uključuju mikroskopiju, svjetlosno ili radijacijsko raspršenje, spektrometriju, kalorimetriju, kromatografiju, gravimetriju i ostale metode koje se koriste u kemiji materijala.²⁵ Za većinu skupina koje se sastoje od nanočestica etablirane metode za karakterizaciju su kromatografija, metode optičke detekcije, NMR spektrometrija i elementarna ili molekularna masena spektrometrija.

Mikroskopija je jedna od tehnika karakterizacije koja proučava površinu i strukturu materijala. Za karakterizaciju tehnika koristi fotone, elektrone i ione kako bi se dobio podatak o strukturi uzorka. Instrumenti koji se koriste za metodu mikroskopije su: optički mikroskop, SEM mikroskop, TEM mikroskop, itd.²⁵

Spektroskopija obuhvaća grupu tehnika koje koriste razne principe u otkrivanju kemijskog sastava, varijacije u sastavu, kristalnu strukturu i fotoelektrična svojstva materijala od kojeg se sastoji uzorak. Spektroskopiju možemo podijeliti na:

- optičko zračenje: UV-vidljiva spektrometrija, FTIR spektrometrija, termo- i fotoluminiscencija
- rendgensko zračenje: rendgenska difrakcija (XRD), rendgensko rasipanje malim kutovima (SAXS, eng. *small-angle X-ray scattering*), rendgenska disperzivna spektrometrija (EDS, eng. *energy-dispersive X-ray spectrometry*), fluorescencija mikro rendgenskih zraka (μ XRF), itd.
- masena spektrometrija

Spektrometar za UV-vidljivu apsorpcijsku spektrofotometriju radi na principu da snop zračenja prolazi kroz kivetu u kojoj se nalazi ispitivani uzorak. Nakon prolaska kroz kivetu, elektroničkim detektorom se mjere intenziteti i međusobno se uspoređuju intenziteti svjetlosnih snopova. Apsorpcija zračenja u određenom uzorku je opisana Lambert-Beerovim zakonom (1)

$$A = \log(I_0 / I) = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

gdje je A apsorbancija, ϵ molarni apsorpcijski koeficijent, c koncentracija ispitivanog spoja u mol/L, l duljina ćelije u cm, I_0 intenzitet zrake prije prolaska kroz uzorak te I intenzitet zrake nakon prolaska kroz uzorak.²⁵

U odnosu na UV/Vis apsorpcijsku spektrometriju, fluorescencijska spektrometrija ima veću selektivnost i osjetljivost. Instrument za fluorescencijsku spektrometriju je fluorimetar, a sastoji se od izvora elektromagnetskog zračenja, kivete u koju se stavlja ispitivani uzorak, monokromatora te detektora. Nakon pobude zračenje fluorescencije emitira se u svim smjerovima, stoga je potreban monokromator pomoću kojeg možemo birati raspon valnih duljina koje propuštamo kroz uzorak, a detektor prikuplja informacije o emisiji.

Za karakterizaciju funkcionalnosti površine mogu se koristiti razne metode: indirektno promatranje površine grupa je moguće analizom afiniteta, kolonskom kromatografijom ili analizom raspodjele veličine nanočestica.²⁶ Utvrđene metode iz analitičke kemije kao što su optička spektrometrija, fluorescencijska spektrometrija i nuklearna magnetska rezonancijska spektroskopija (NMR) omogućavaju detekciju definiranih funkcionalnih skupina molekule. Termogravimetrijska analiza na mikroskali je korisna za kvantifikaciju gorivih liganada na termostabilnim nanočesticama, iako je primjena limitirana na anorganske čestice. Među metodama kvantifikacije čestica na površini polimernih nanočestica posebno se ističe rendgenska fotoelektronska spektrometrija (XPS) te masena spektrometrija sekundarnog iona (SIMS), koja fokusiranu zraku iona usmjerava na površinu koju stvaraju sekundarni (molekularni ili poliatomski) ioni iz vanjskog atomskog sloja uzorka. Ti ioni se skupljaju i vode dalje do masenog spektrometra. Odcjepljivanjem iona iz atomskog sloja tijekom analize daje mogućnost dobivanja 3D podataka s visokom lateralnom rezolucijom (<100nm) i velikom specifičnosti metode za određeni analit. Još jedna prednost SIMS metode je mogućnost analize površinskih molekula i unutarnjih nanočestica s istom tehnikom.²⁶

2.3.2. Tehnike pripreme molekulskog dizajna i modeliranja

Strogo gledano, postoje dvije osnovne metode molekularne simulacija: Monte Carlo (MC) i dinamička molekularna simulacija (MD).^{27,28} MC metoda uzorkuje prostor molekularnog sustava po zakonima statističke mehanike, tj. generira veliki broj

mogućih konfiguracija molekula shodno raspodjeli vjerojatnosti. Prikladna je za ravnotežne sustave, gdje je distribucija dana zakonima statističke fizike; pri konstantnoj temperaturi daje Boltzmannovu raspodjelu.²⁸ MC metoda ne može se koristiti za računanje dinamičkih svojstva. MD metoda se bazira na klasičnoj mehanici, tj. rješava jednadžbe putanja svih čestica koje čine simulirani sustav. Prema mehaničkim načelima, MD metoda je neovisna o zakonima termodinamike i statističke fizike, stoga se može primijeniti i za neuravnotežene sustave.²⁷

Molekulskim dizajnom možemo ukupnu energiju sustava generalizirati kao funkcije koordinata i momenata molekula. Drugim riječima, matematičkim modelom prikazujemo kretanje molekula i njihove međusobne interakcije, koje su zapravo posljedica geometrije molekula. U literaturi se nalaze modeli sa svojim specifičnim parametrima, koji se dobivaju uparivanjem struktura i energija dobivenih predviđanjima dobivenih kvantnokemijskim računom ili uspoređivanjem raznih rezultata molekularnih simulacija s eksperimentalnim podacima.²⁸ U zadnjih nekoliko desetljeća unaprjeđenjem računalnog modeliranja razvio se set alata koji testira kemijska i fizička svojstva materijala detaljnije nego što je moguće eksperimentalno. Izbor alata ovisi primarno o vremenu testiranja. Za testiranje vremenski neovisne kemijske reaktivnosti potreban je model elektroničke strukture, tj. kvantnomehanički modeli kao što su funkcije gustoće raspodjele (eng. *Density Functional Theory*, DFT), dok za ispitivanje pobuđenih stanja molekule su potrebni vremenski ovisni modeli kao što su vremenski ovisne funkcije gustoće raspodjele (TD-DFT) ili teorija pobude više tijela (eng. *Many Body Perturbation Theory*, MBPT).²⁹ Za simulaciju dinamičkih procesa čije trajanje se opisuje nanosekundama i gdje je kemijska reaktivnost (npr. prijenos elektrona) nebitna, obično se koristi model molekularne dinamike (MD).

Povećanje intervala vremena i duljine zahtjeva smanjenje detalja modela, inače bi model doveo do prekompliciranih jednadžbi koje mogu preopteretiti računalni sustav. Tako je na primjer DFT *ab initio* metoda koja modelira elektrone unutar atoma, a MD upotrebljava empirijski dobivene podatke za modeliranje atoma i interakcija između njih, ali bez elektrona, dok QM/MM (kvantna mehanika / molekularna mehanika) metoda koristi hibride metoda elektronskih struktura kako bi se istražilo usko područje reaktivnosti unutar većeg, kemijski nereaktivnog sustava.^{27, 29}

Aspekt modeliranja bojom senzibiliziranih solarnih ćelija (eng. *dye-sensitized solar cell*, DSSC) jest da se modeliranje organskih boja provodi dok su molekule u plinskoj fazi ili adsorbirane na površinu te se najčešće koristi DFT metoda modeliranja. Potencijalni problemi se mogu javiti ako molekule u svojoj strukturi imaju teške elemente koji utječu na efektivni napon. Modeliranje izoliranih molekula boja ili molekule boje sa supstituiranim grupama u plinskoj fazi omogućava računanje HOMO i LUMO energetske razine, a u kombinaciji s Langmuirovim adsorpcijskim izotermama moguće je pretpostaviti orijentaciju boja na površini titanijeva dioksida.

Boje kromofora (nezasićena atomska skupina koja uzrokuje obojenost organskih spojeva) same po sebi visoko su pogodne za računalno modeliranje. Korištenjem TD-DFT za proučavanje elektroničke strukture i optičkih svojstava boja za uporabu u DSSC uređajima, uspješno se mogu identificirati relevantni kriteriji za predviđanje učinkovitosti senzibilizacije tih molekula; među njima i LUMO energetska razina u odnosu na vodljivu vrpcu.²⁹

3. Eksperimentalni dio

Uzorci solarnih ćelija pripremljeni su nanošenjem sljedećih slojeva na staklo s vodljivim slojem indij oksida dopiranog kositrom (eng. *Indium tin oxide*, ITO):

– planarni sloj cink oksida (ZnO) – aktivni sloj: skvarain + PCBM – gornja elektroda: MoO₃ / Ag (10 / 100 nm).

Predložene su varijacije za komercijalni skvarain (2,4-bis[4-(*N,N*-dibenzilamino)-2,6-dihidroksifenil] skvarain), tj. različiti omjeri skvaraina i fullerenskog akceptora: SQ:PCBM = 3:1, 6:1, 9:1. Skvaraini su otopljeni u kloroformu pri temperaturi od 40°C te je kasnije dodan PCBM uz konstantno miješanje. Rezultat je otopina koncentracije 20 mg/mL. Otopina skvaraina i PC₇₁BM se filtrirala te se metodom rotacijskog oblaganja nanijela na supstrate pri 600 rpm. Uzorci su termički obrađeni pri temperaturi od 70°C ili 90°C na 10 minuta.

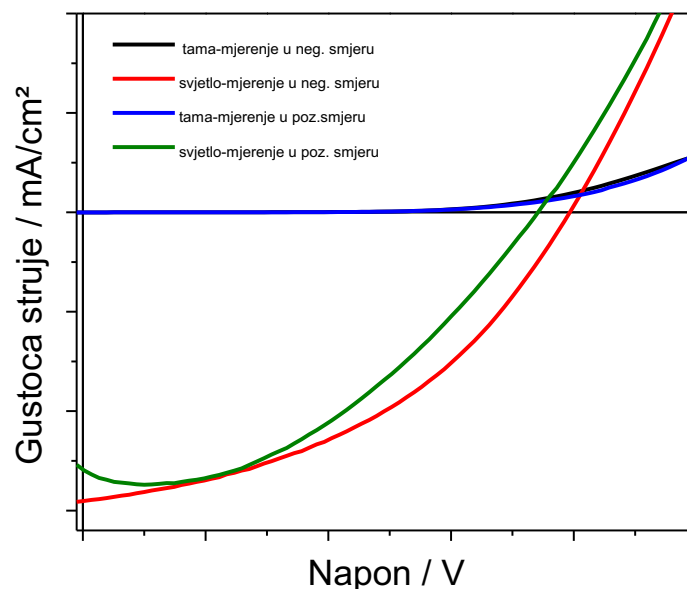
Nekoliko različitih debljina BHJ fotoaktivnog sloja dobiveni su kombinacijom niske koncentracije i velikih brzina rotiranja te velikom koncentracijom i malom brzinom SC: 20 mg/L + 600 rpm i 10 mg/L + 2400 rpm. Temperatura ne bi trebala utjecati na debljinu sloja, tako da je empirijski određeno da je izlaganje pri 70°C na 10 minuta dovoljno.

4. Rasprava

Različite debljine fotoaktivnog sloja dobivaju se mijenjanjem koncentracija otopina te nanošenje tankoslojnih filmova pri različitim brzinama rotacije. Uzorci su termički obrađeni pri određenoj temperaturi. Debljina uzorka može se odrediti profilometrijom ili SEM analizom.

Premazivanjem ITO površine sa željenom otopinom skvaraina i PC71BM-a dobiva se fotoaktivni film. Bitno je osigurati da fotoaktivni sloj SQ:PCBM što potpunije infiltrira u cinkov oksid čime smanjujemo pojavljivanje serijskih otpora, mogućnost rekombinacije te povećavamo efikasnost same ćelije.

Shodno drugim istraživanjima, za očekivati je da bi debljina fotoaktivnog sloja utjecala na faktor ispune te time i na samu efikasnost pretvorbe energije za tu solarnu ćeliju. Neka istraživanja pokazala su da se faktor ispune (FF) neznatno smanjuje s povećanjem debljine sloja, no potrebna su još detaljna istraživanja korelacije između te dvije veličine. Osim utjecaja debljine možemo očekivati da će veliki utjecaj na parametre same ćelije imati i omjer akceptor/donor vrsti, tj. SQ:PCBM omjer, te je analizom strujno naponskih karakteristika potrebno odabrati i podesiti taj omjer. I-V karakteristika solarne ćelije prikazana je na slici 9.

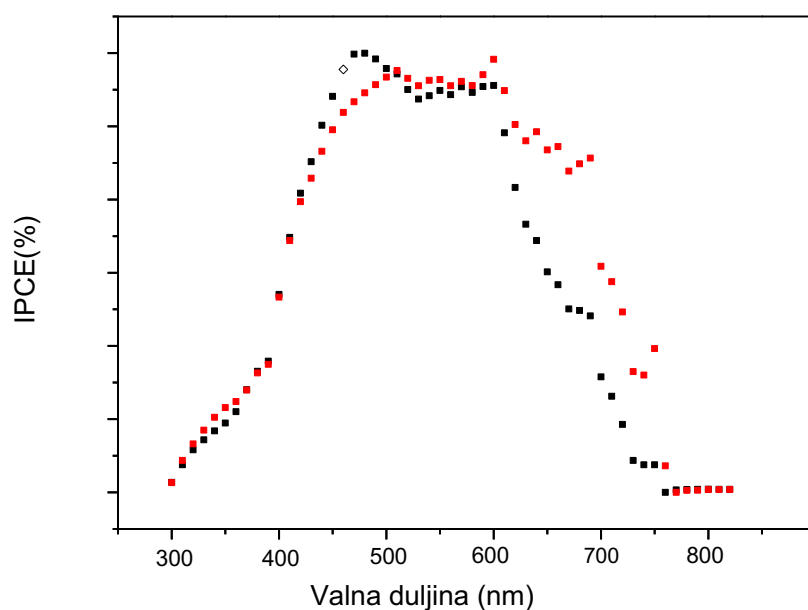


Slika 9. I-V karakteristika solarne ćelije

Iz I-V karakteristike može se i isčitati pri kojoj debljini sloja je struja najjača, a pri kojoj slabija. Za očekivati je da je struja kratkog spoja jača pri tanjim slojevima. Također, iz grafa se može vidjeti i napon otvorenog kruga V_{OC} . Što je veći napon V_{OC} i struja kratkog spoja I_{SC} , time se dobiva veća efikasnost solarne ćelije. Osim mjerenja pri uvjetima osvjetljenja može se I/V karakteristiku mjeriti bez osvjetljavanja uzorka (eng. *dark measurement*), iz čega se za danu solarnu ćeliju mogu računati otpori.³⁰

Karakterizacija solarnog spektra određuje koliko dobro ćelija iskorištava Sunčevu svjetlost. Spektar Sunca se može aproksimirati kao crno tijelo temperature 5780 K, što znači da se maksimum postiže u vidljivom dijelu spektra, a iradijaciju postiže i u infracrvenom dijelu spektra. Industrijski standard je AM1.5H (zračna masa 1.5 globalno), tj. prosječni globalni solarni spektar prolazi kroz 1.5 atmosferu.

Osim osnovnih strujno naponskih karakteristika može se mjeriti efikasnost kvantnog iskorištenja upadnog zračenja (eng. *external quantum efficiency*, EQE), tj. koliko upadnog zračenja ovisno o valnoj duljini se efikasno pretvara u električnu energiju. Primjer je prikazan na slici 10.



Slika 10. Spektar kvantne efikasnosti solarne ćelije

5. Zaključak

Struja kratkog spoja ovisi o apsorpcijskim karakteristikama fotoaktivnog sloja, generiranju i prijenosu naboja te efikasnosti pretvorbe. Napon otvorenog strujnog kruga ovisi o energijskim razinama fotoaktivnog materijala, radnim funkcijama materijala od kojeg su napravljene elektrode te brzini rekombinacije prenosioca naboja. Preliminarnim istraživanjem sklopljenih solarnih ćelija nije moguće uspješno razlikovati doprinos pojedinih skvaraina. U kompleksnim kompozitima, kakve su solarne ćelije, nužno je temeljito istražiti pojedine konstituente. Uz potpuno poznavanje istih, varijacije u grupama, čistoći i konfiguraciji pojedinih slojeva, primjerice fotoaktivnih baziranih na skvarainima mogu se uočiti i pokušati objasniti. Daljnjim istraživanjem na sustavu skvaraina – PCBM može se odrediti optimalna debljina fotoaktivnog višefaznog heterospoja u solarnoj ćeliji, pri kojem se postižu najbolje performanse solarne ćelije (efikasnost pretvorbe energije, elektronska vodljivost, serijski otpor, itd.). Analize upućuju na mogućnost povećanja debljine organskih fotoaktivnih slojevi u odnosu na neke druge fotoaktivne kandidate, što ukazuje na veliki potencijal primjene. Cilj je bilo pokazati da skvaraini otvaraju široke mogućnosti dizajniranja svojstava u solarnim ćelijama. Uočeno je također da je za kontrolu spomenutih svojstava nužno dugotrajno ponavljanje.

6. Literatura

- [1] Farmer G. T.; Cook J., *Climate Change Science - A Modern Synthesis*, Vol. 1: The Physical Climate, Springer, (2013.), 31-39.
- [2] UNFCCC, Long-term Low Greenhouse Gas Emission Development Strategy of the European Union and its Member States, <https://unfccc.int/documents/210328> (pristup 14. ožujka 2020.)
- [3] An Q, Zhang F., Li L., Wang J., Zhang J., Zhou L., Tang W., Improved Efficiency of Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells by Doping Low-Bandgap Small Molecules, (2014.), 1.
- [4] Pelle A. M. D., Homnick P. J., Bae Y., Lahti P. M., Thayumanava S., Effect of Substituents on Optical Properties and Charge-Carrier Polarity of Squaraine Dyes, *The Journal of Physical Chemistry*, (2017.), 1-4.
- [5] Oswald B., Patsenker L., Duschl J., Szmecinski H., Wolfbeis O. S., Terpetschnig E., Synthesis, Spectral Properties, and Detection Limits of Reactive Squaraine Dyes, a New Class of Diode Laser Compatible Fluorescent Protein Labels, *Bioconjugate Chem.* 10(1999.), 925–931.
- [6] Mishra A., Bäuerle P., Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology. *Angew. Chem.*, (2012.), 51
- [7] Sasabe H., Igrashi T., Sasaki Y., Chen G., Hong Z., Kido J., Soluble squaraine derivatives for 4.9% efficient organic photovoltaic cells, (2014.), 1-3.
- [8] Sumathi S., Kumar L.A., Surekha P., *Solar PV and Wind Energy Conversion Systems*, Green Energy and Technology, Springer, (2015.), 2-43.
- [9] Singh Solanki C. *Solar Photovoltaic Technology and Systems*, PHI Learning Pvt, (2013.), 39-56.
- [10] Britannica, Solar Cell, www.britannica.com/technology/solar-cell (pristup 20. svibnja 2020.)
- [11] Milliron D. J., Gur I., Alivisatos A. P., Hybrid Organic–Nanocrystal Solar Cells. *MRS Bulletin*, 30(2005), 41–44

- [12] Science Direct, Hybrid Solar Cells www.sciencedirect.com/topics/engineering/hybrid-solar-cells (pristup 17 srpnja 2020.)
- [13] Mayer A et al. , Polymer-based solar cells. *Materials Today*, 10 (2017.), 1-10.
- [14] Sharma S., Kumar K.J., Ashutosh S., Solar Cells: In Research and Applications—A Review, *Materials Sciences and Applications*, 06(2015.), 1145-1155.
- [15] Shaheen S. E., Ginley D. S., Jabbour G. E., Organic-Based Photovoltaics: Toward Low-Cost Power Generation, *MRS Bulletin*, 30(2005.), 10–19.
- [16] Kazemifard S., Naji L., Afshar Taromi F., Enhancing the Photovoltaic Performance of Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells by Adding Rhodamine B Laser Dye as Co-Sensitizer, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2018.), 1-20.
- [17] Paternò G.M., Barbero N., Galliano S., Barolo C., Lanzani G., Scotognella F., Borrelli R., Excited State Photophysics of Squaraine Dyes for Photovoltaic Applications: an Alternative Deactivation Scenario, (2017.), 1-26.
- [18] Joseph C., Squaraine Chemistry. Absorption, Fluorescence Emission, and Photophysics of Unsymmetrical Squaraines, *J. Phys. Chem.*, 99(1995.), 9818-9824
- [19] Chen G., Yokoyama D., Sasabe H., Hong Z., Yang Y. et al., Optical and electrical properties of a squaraine dye in photovoltaic cells, *American Institute of Physics*, (2012.), 2-5.
- [20] McEwen J. J., Wallace K. J., Squaraine dyes in molecular recognition and self-assembly, *ChemComm*, (2009.) , 1-13.
- [21] Xia G., Wang H., Squaraine dyes: The hierarchical synthesis and its application in optical detection, *Jouran of Photochemistry and Photobiology*, 07(2017.), 84-113
- [22] Ilina K., MacCuaig W., Laramie M., Jeouty J. N., McNally L. R., Henary M., Squaraine Dyes: Molecular Design for Different Applications and Remaining Challenges. *Bioconjugate Chemistry*, (2019.), 1-10.

- [23] Hu L., Yan Z., Xu H., Advances in synthesis and application of near-infrared absorbing squaraine dyes, *RSC Advances*, 21(2013.), 7667-7676.
- [24] Jiang J., Sun C., Shi Z., Zhang H., Squaraines as light-capturing materials in photovoltaic cells, *RSC Advances*, 4(2014.), 32987.
- [25] Skoog D., West D., Holler F., Crouch F., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, New York, Saunders College Pub, (2013.), 1-5.
- [26] Borgos S. E. F. *Characterization Methods: Physical and Chemical Characterization Techniques. Pharmaceutical Nanotechnology: Innovation and Production*, (2016.), 135-156.
- [27] Pastore M., Mosconi E., De Angelis F., Grätzel M., A Computational Investigation of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Benchmark, Strategies, and Open Issues, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(2010.), 7205-7212.
- [28] Nezbeda, I., Jirsák, J., Moučka, F., *Molecular modeling and simulations. Electrospun Nanofibers*, (2017)., 255-275.
- [29] Holliman P. J., Kershaw C., Connell A., Jones E. W., Hobbs R., Anthony R., Furnell L., McGettrick J., Geatches D., Metz S., A perspective on using experiment and theory to identify design principles in dye- sensitized solar cells, *Science and Technology of Advanced Materials*, (2018.), 599-612.
- [30] Bouzidi K., Chegaar M., Aillerie M., Solar cells parameters evaluation from dark I-V Characteristics, *Energy Procedia*, 18 (2012.), 1601-1610.

7. Životopis

Anja Macan [REDACTED] završava Osnovnu školu Dr. Ante Starčevića i XV. prirodoslovno-matematičku gimnaziju. U tom razdoblju polaže DELF - certificirani ispit iz francuskog jezika. 2016. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije kao redovna studentica sveučilišnog preddiplomskog studija Kemijsko inženjerstvo. U srpnju 2017. pohađa stručni seminar na temu primjene kemijskog inženjerstva u arheologiji i tehnikama analize materijala na belgijskom Sveučilištu Vrije Universiteit Brussel. U srpnju 2018. pohađa stručni seminar na Institutu za elektroničke sustave na Sveučilištu Warsaw University of Technology. Za vrijeme studija stručnu praksu odradila je u Pliva d.o.o. u R&D Analytics sektoru.

U listopadu 2018. godine priključuje se studentskoj udruzi BEST (eng. *Board of European Students of Technology*), gdje aktivno sudjeluje u organizaciji lokalnog hackathona, najvećeg europskog inženjerskog natjecanja EBEC te stručnog seminara na temu obnovljivih i neobnovljivih izvora energije u Zagrebu. Tijekom 2019. godine koordinira niz međunarodnih projekata, sudjeluje na internacionalnim simpozijima i forumima koji okupljaju dvjestotinjak mladih volontera i stječe znanja o vođenju timova, međuljudskim odnosima i odnosima s tvrtkama, digitalnoj komunikaciji i organizaciji projekata. U rujnu 2019. postaje članicom Studentskog zbora Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije te članicom povjerenstva za promicanje imena fakulteta i predstavnicom fakulteta u Studentskom zboru Sveučilišta u Zagrebu. U tom razdoblju izabrana je i za studentsku predstavnicu u Vijeću tehničkog područja Sveučilišta u Zagrebu. U lipnju 2020. organizira BEST Virtual Summit - online konferenciju s preko 50 stručnjaka iz institucija i korporacija kao što su UN, UNESCO, WEF, Google i dr. gdje su se istraživali i raspravljali izazovi nastali zbog pandemije COVID-19. U srpnju 2020. postaje predsjednicom XXIII. upravnog odbora studentske udruge BEST Zagreb.