

Postupci recikliranja perovskitnih fotonaponskih ćelija

Spudić, Josipa

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:149:856596>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Josipa Spudić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, lipanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Josipa Spudić

Predala je izrađen završni rad dana: 21. lipnja 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Jelena Macan, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

doc. dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 27. lipnja 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Josipa Spudić

POSTUPCI RECIKLIRANJA PEROVSKITNIH FOTONAPONSKIH ČELIJA
ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Jelena Macan

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Jelena Macan

prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Zagreb, lipanj 2023.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Jeleni Macan na izvrsnom mentorstvu uz puno razumijevanja, truda i uloženog vremena. Veliko hvala na korisnim savjetima i stečenom znanju tijekom izrade završnog rada i za vrijeme studiranja.

Željela bih se i zahvaliti asistentici Andreji Žužić na potpori i pozitivnoj energiji.

Posebno ovu zahvalu posvećujem svojoj obitelji, dečku Tinu i prijateljima koji su mi bili neizmijerna podrška, puni razumijevanja tijekom cijelog studiranja te su me sa izrazitom ljubavlju usmjeravali u ostvarenju svojih ciljeva.

SAŽETAK

Perovskitne fotonaponske ćelije izazvale su interes zbog visoke učinkovitosti pretvorbe sunčeve energije u električnu. Princip kružnog gospodarstva zahtijeva definiranje postupaka zbrinjavanja i recikliranja proizvoda i prije njihove upotrebe, te će se u ovom radu opisati pojedini postupci recikliranja perovskitnih ćelija kako bi se uspješno približile tržištu. Postupci su opisani na različitim konfiguracijama perovskitnih fotonaponskih ćelija te su međusobno uspoređeni.

Prikazano je kako se perovskitni sloj može ukloniti i reciklirati na nekoliko načina i iskoristiti za sintezu novih ćelija te time spriječiti ispuštanje toksičnog olova u okoliš. Prisutne skupe materijale kao što su staklena podloga s nanesenim slojem metalnog oksida ili sloj za transport šupljina moguće je ponovno upotrijebiti, dok se elektroda od zlata ili srebra može prikupljati na dva načina: iz otopine ili ljepljivom trakom.

Razmotreni postupci recikliranja se temelje na upotrebi različitih otapala koja su kancerogena ili toksična te utječu na zdravlje živih organizama i na okoliš, stoga njihovo korištenje zahtijeva moguće recikliranje ili pravilno zbrinjavanje za razvoj industrijskih postupaka recikliranja.

Ključne riječi: fotonaponske ćelije, otapala, perovskit, postupci recikliranja, princip kružnog gospodarstva

ABSTRACT

Procedures for recycling perovskite photovoltaic cells

Perovskite photovoltaic cells have attracted great attention due to the high power conversion efficiency of solar energy into electricity. The principle of the circular economy requires the definition of product disposal and recycling procedures even before their use, so in this paper, the potential recycling procedures for perovskite cells are described to successfully accelerate their transition into the market. The recycling procedures are described and compared according to different configurations of the perovskite photovoltaic cells.

It is shown how a perovskite layer can be removed and recycled in several ways and used for the synthesis of a new cell, which also prevents the release of toxic lead into the environment. Expensive materials such as metal-oxide-coated glass substrate or hole transport layer can be reused, while gold or silver electrodes can be collected in two ways: from solution or with adhesive tape.

The recycling procedures under consideration are based on the use of various solvents that are carcinogenic or toxic and affect the health of living organisms and the environment, therefore their use requires possible recycling or proper disposal for the development of industrial recycling procedures.

Key words: circular economy, perovskite, photovoltaic cells, recycling procedures, solvents

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. FOTONAPONSKI MODULI.....	2
2.1. Kristalni silicijski fotonaponski moduli.....	2
2.2. Tankoslojni fotonaponski moduli.....	3
2.3. Fotonaponski moduli treće generacije.....	3
3. PEROVSKITNE FOTONAPONSKE ČELIJE.....	4
3.1. Struktura perovskita.....	4
3.2. Građa perovskitnih fotonaponskih ćelija.....	5
3.3. Stabilnost perovskitnih fotonaponskih ćelija.....	7
3.4. Prisutnost olova u perovskitnim fotonaponskim ćelijama.....	7
4. RECIKLIRANJE PEROVSKITNIH FOTONAPONSKIH ČELIJA.....	8
4.1. Postupak recikliranja sloj po sloj planarne strukture perovskitnih fotonaponskih ćelija.....	9
4.2. Postupak recikliranja sloj po sloj mezoporožne strukture perovskitnih fotonaponskih ćelija.....	11
4.3. <i>One-key-reset</i> postupak recikliranja perovskitnih fotonaponskih ćelija.....	12
4.4. <i>In situ</i> postupak recikliranja PbI_2 iz perovskitnih fotonaponskih ćelija.....	14
4.5. Postupak recikliranja perovskitnih fotonaponskih ćelija u zatvorenom krugu.....	16
5. USPOREDBA POSTUPAKA RECIKLIRANJA PEROVSKITNIH ČELIJA.....	18
6. ZAKLJUČAK.....	21
7. LITERATURA.....	22

1. UVOD

Solarna energija, uz energiju vode i vjetra, od 2015. treći je po redu najkorišteniji obnovljivi izvor energije u svijetu [1]. Fotonaponske ćelije stvaraju električnu energiju pomoću sunčeve svjetlosti te nude mnoge prednosti kao što su sigurnost, pouzdanost, učinkovitost te okolišna prihvatljivost. Postoji više vrsta fotonaponskih ćelija te se mogu podijeliti u tri generacije: (1) kristalni silicijski fotonaponski moduli (monokristalni ili polikristalni); (2) tankoslojni fotonaponski moduli (amorfni silicij – a-Si, kadmijev telurid – CdTe, bakrov indijev galijev diselenid – CIGS) te (3) koncentrirajuće fotonaponske ćelije (CPV) i nove tehnologije fotonaponskih ćelija (bojom senzibilizirane ćelije, organske ćelije, hibridne ćelije te perovskitne fotonaponske ćelije) [2].

Perovskitne fotonaponske ćelije ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$) pobudile su interes zbog znatnog povećanja učinkovitosti pretvorbe sunčeve energije, s 3,8 % 2009. na 22,1 % 2016. [3]. Od te godine visoka učinkovitost i niska cijena perovskitnih fotonaponskih ćelija potaknule su intenzivno istraživanje diljem svijeta te njihov značajan razvoj. Unatoč tim prednostima, perovskitne ćelije još uvijek nisu ušle na tržište. Glavna prepreka je korištenje toksičnog olova te izrazita osjetljivost perovskita na vanjske uvjete, posebice vlagu [3].

Procijenjeno vrijeme trajanja fotonaponskih modula je otprilike 25 godina te se očekuje da će se do 2050. ukupni fotonaponski otpad povećati do 9,57 milijuna tona otpada [1]. Otpadni fotonaponski modul treba biti propisano odložen ili pripremljen za postupak recikliranja. Upravo zbog sve veće količine fotonaponskog otpada te njegova utjecaja na okoliš i zdravlje ljudi, potreba za njegovim recikliranjem i pravilnim zbrinjavanjem sve je veća. U ovom radu posebna pozornost će se staviti na moguće postupke recikliranja perovskitnih fotonaponskih ćelija, uzevši u obzir pravilno zbrinjavanje olova za što manji utjecaj na ostale komponente i okoliš, ponovnu upotrebu sastavnih dijelova ćelije te usporedbu pojedinih istraživanih postupaka.

2. FOTONAPONSKI MODULI

2.1. Kristalni silicijski fotonaponski moduli

Kristalni silicijski fotonaponski moduli prevladavaju na tržištu fotonaponskih modula zbog svoje visoke učinkovitosti pretvorbe energije te čine više od 90 % svih modula u upotrebi [4]. Sastoje se od stakla koji čini prednju stranu, aluminijski okvir (najčešći dio okvira), polimernog materijala za zatvaranje ćelija (npr. etilen-(vinil-acetat)), silicijske ćelije te drugih metala kao što su olovo, bakar, srebro te kositar. Najveći maseni udio ima staklo sa 75 %, zatim polimerni materijali za zatvaranje ćelija sa 10 %, aluminij 8 %, silicij 5 %, bakar 1 % i ostali metali iznose tek 0,1 % [4].

Upravo zbog većeg broja slojeva te tako i većeg broja materijala koji čine modul, proces recikliranja nije jednostavan. Odgovarajućim postupcima recikliranja metali i ostali materijali ćelije se mogu ponovno upotrijebiti, čime se sprječava njihov utjecaj na okoliš. Metode recikliranja kristalnih silicijskih fotonaponskih modula sastoje se od početnog uklanjanja okvira, zatim raslojavanja te odvajanja materijala [4]. Važno je izdvojiti staklo, ponovno upotrijebiti silicijske ćelije i ostale prisutne metale. Postupci se temelje na mehaničkim, toplinskim i kemijskim metodama. Ekonomski i ekološki najisplativije je reciklirati srebro, aluminij, silicij i staklo [5]. Ponovna upotreba silicijskih ćelija je značajna jer se za proizvodnju silicija koriste velike količine energije.

Razmjerno mala količina otpadnih silicijskih fotonaponskih modula u odnosu na ostali električni otpad dovodi do ekonomske neisplativosti postupaka recikliranja, zbog čega većina otpada završava na odlagalištima. Odlagališta otpada potencijalna su opasnost za vodu, zrak i tlo zbog prisutnih toksičnih metala (olovo, kositar), a odlaganje onemogućuje ponovnu upotrebu vrijednih metala (srebro, bakar) [4].

2.2. Tankoslojni fotonaponski moduli

Prednost tankoslojnih fotonaponskih modula u odnosu na kristalne silicijske module je korištenje male količine materijala te njihova fleksibilnost i niska cijena. Tankoslojni fotonaponski moduli sastoje se od tankih slojeva poluvodičkih materijala nanesenih na staklenu, polimernu ili metalnu podlogu. Najkorišteniji tankoslojni fotonaponski modul je kadmijev telurid, no kadmij zbog svoje toksičnosti ima utjecaja na okoliš te je potrebno provesti prikladno zbrinjavanje i recikliranje [4]. Iako tankoslojni fotonaponski moduli sadrže male količine kadmija, telurija, galija te indija, riječ je o skupim i rijetkim tvarima te je time i važnost recikliranja sve veća da se osigura njihova dostupnost za ponovnu upotrebu [5].

Postupak recikliranja je razvijen za CdTe module, no za ostale vrste tankoslojnih modula postupci recikliranja još se istražuju [4]. Temelje se na kombinaciji toplinskih, mehaničkih i kemijskih metoda, ali zbog različite strukture razlikuju se od postupka recikliranja kristalnih silicijskih fotonaponskih modula. Modul se prvo usitnjava, zatim se slojevi odvajaju kemijskim ili mehaničkim postupkom te se na kraju metali talože [4]. Materijali koji imaju ekonomsku i ekološku važnost prilikom recikliranja u tankoslojnim CdTe modulima su kadmij, telurij, bakar i staklo. Kako najveći udio ukupne mase modula zauzima staklo, recikliranjem je moguće obnoviti čak više od 95 % fotonaponskog modula [5].

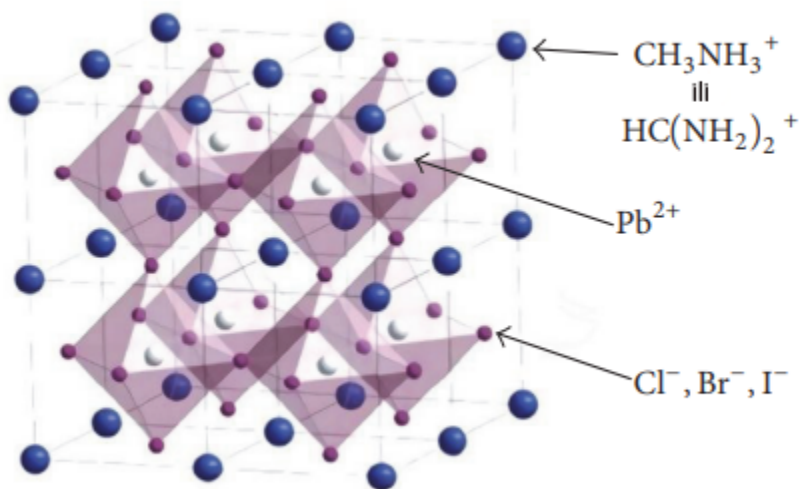
2.3. Fotonaponski moduli treće generacije

Treća generacija fotonaponskih modula također se temelji na prisutnosti tankog poluvodičkog sloja, a prednost im je jednostavna i brza proizvodnja te korištenje lako dostupnih materijala [6]. Fotonaponske ćelije senzibilizirane bojom su izazvale interes zbog velike mogućnosti istraživanja i poboljšanja učinkovitosti. Kod njih boja, koja je osjetljiva na svjetlost, olakšava pretvaranje sunčeve energije u električnu. Glavni nedostatak je korištenje tekućeg elektrolita što zahtijeva posebnu zaštitu od onečišćenja zbog mogućeg istjecanja [6]. Zamjena tekućeg elektrolita s elektrolitom u krutom stanju doprinijelo je razvoju perovskitnih fotonaponskih ćelija [7].

3. PEROVSKITNE FOTONAPONSKE ČELIJE

3.1. Struktura perovskita

Perovskitni materijal korišten u perovskitnim fotonaponskim ćelijama vrsta je organsko-anorganskog metalnog halida čija je kemijska formula ABX_3 . Na vrhovima kubične kristalne rešetke (Slika 1.) se nalazi komponenta A koja predstavlja organski kation (npr. $CH_3NH_3^+$, $NH_2CHNH_2^+$), komponenta B je metalni kation (npr. Pb^{2+} , Sn^{2+}) te X je halogenidni anion (Cl^- , Br^- , I^- ili kombinacija nekoliko njih) [7]. Ovisno o prisutnim elementima, perovskitni materijali pokazuju izrazita elektromagnetska i optička svojstva. Zahvaljujući njima imaju značajnu primjenu kao apsorpcijski sloj u fotonaponskim ćelijama s vrlo visokom učinkovitošću pretvorbe energije. Povećan interes za korištenje perovskitnih materijala u fotonaponskim ćelijama proizlazi zbog njihovog ubrzanog razvoja u smislu visoke učinkovitosti, fleksibilnosti i niske cijene proizvodnje u odnosu na ostale fotonaponske module [7].

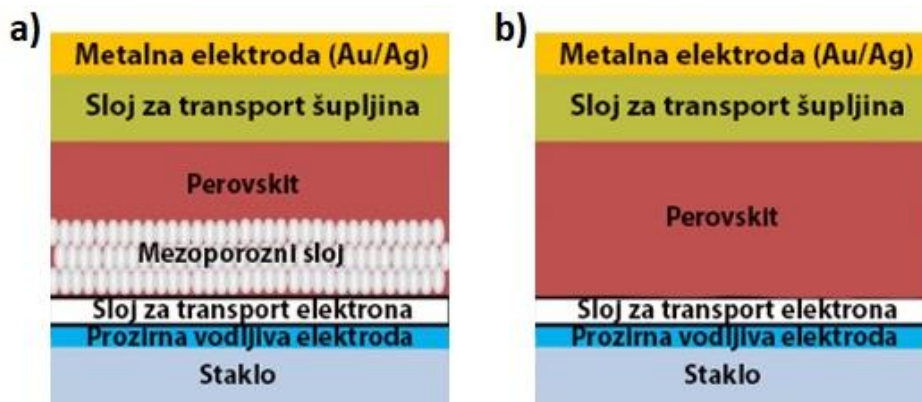


Slika 1. Kristalna kubična struktura perovskita [7].

3.2. Građa perovskitnih fotonaponskih ćelija

Najkorišteniji perovskitni materijal u fotonaponskim ćelijama je $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$. Perovskitne fotonaponske ćelije se sastoje od 5 slojeva [3]. Na staklenu podlogu nanosi se prozirna vodljiva elektroda od metalnog oksida, zatim se nanosi sloj za transport elektrona. Perovskitni apsorpcijski sloj, koji apsorbira sunčevu svjetlost, nalazi se u središtu te se na njega nanosi sloj za transport šupljina. Najčešće se koristi organski spoj SpiroMeOTAD, no zbog visoke cijene i nestabilnosti pri visokim temperaturama traži se prikladna zamjena [3]. Na stražnjoj strani se nalazi metalna elektroda načinjena od zlata ili srebra.

Ovisno o materijalima prisutnim u slojevima, postoje različite konfiguracije perovskitnih fotonaponskih ćelija kao što su mezoporozna i planarna struktura (Slika 2.), struktura bez sloja za transport šupljina (Slika 3.) te obrnuta struktura (Slika 4.) [3]. Prisutnost mezoporoznih materijala u perovskitnim fotonaponskim ćelijama omogućuje nanokristalima perovskita penetraciju u pore pri čemu mezoporozni sloj služi kao okosnica koja osigurava površinu za taloženje perovskita [3]. Takva struktura blokira kretanje šupljina i usporava rekombinaciju elektrona i šupljina, što povećava efikasnost ćelije. Najčešće korišteni mezoporozni materijal je TiO_2 , no istražuje se i upotreba ostalih metalnih oksida kao što su Al_2O_3 , ZnO , ZrO_2 [4].



Slika 2. a) mezoporozna struktura i b) planarna struktura, uređeno prema [3].

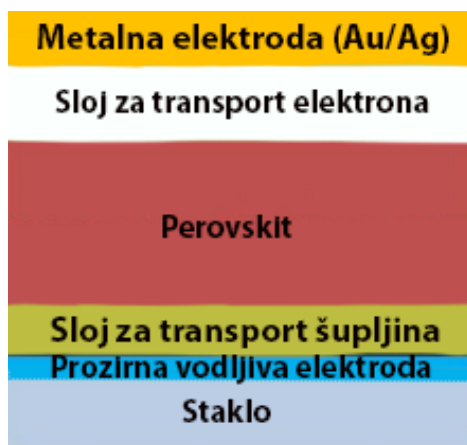
Visoku učinkovitost rada ćelije moguće je postići i bez mezoporoznog sloja [3]. Formiranjem perovskitnog sloja između dva sloja, sloja za transport šupljina i sloja za transport elektrona, stvaraju se dva sučelja. Takva struktura pokazala je fleksibilnost i visoku učinkovitost, a postupak proizvodnje je olakšan jer nije prisutna porozna struktura [7].

Kod strukture bez sloja za transport šupljina izvedba je još jednostavnija i jeftinija te stabilnost ćelije nije ograničena slojem za transport šupljina. Perovskitni materijal istovremeno služi kao apsorpcijski sloj i sloj za transport šupljina zbog čega važnu ulogu imaju elektrode [3].



Slika 3. Struktura bez sloja za transport šupljina, uređeno prema [3].

Karakteristika obrnutih struktura je što je sloj za transport šupljina nanesen na dnu, dok je sloj za transport elektrona nanesen na vrhu. Za razliku od prethodnih struktura, kao sloj za transport šupljina najčešće se koristi polimer PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioksitiofen-polistirensulfonat)) na koji je nanesen perovskitni sloj iza kojeg sledi sloj za transport elektrona [3].



Slika 4. Obrnuta struktura, uređeno prema [3].

3.3. Stabilnost perovskitnih fotonaponskih ćelija

Unatoč izuzetnim rezultatima visoke učinkovitosti perovskitnih fotonaponskih ćelija, glavni nedostatak im je nestabilnost. Perovskitni apsorpcijski sloj i sloj za transport šupljina osjetljivi su na vanjske utjecaje kao što su vlaga, visoka temperatura te UV svjetlost [3].

Utjecaj vlage je povezan s ulaskom vode u strukturu perovskita pri čemu dolazi do degradacije strukture. Ipak, pojedina istraživanja ukazuju da određeni udio vlage može poboljšati učinkovitost rada ćelije [3]. Sloj za transport šupljina također je osjetljiv na vlagu jer je SpiroMeOTAD hidrofilan uslijed dodatka aditiva Li-TFSI koji služi za poboljšanje provodnosti šupljina [7]. Potrebno je pronaći adekvatne materijale za inkapsuliranje ćelije kako bi se povećala stabilnost i smanjio utjecaj vanjskih uvjeta [3].

Uslijed niske toplinske provodnosti prijenos topline prilikom zagrijavanja ćelije je spor i neravnomjeran, što uzrokuje mehaničko naprezanje i skraćuje vijek trajanja. Organske komponente ćelije razgrađuju se povećanjem temperature iznad 100 °C [3]. Značajan utjecaj UV svjetlosti javlja se kod perovskitnih ćelija s mezoporoznom strukturom zbog prisutnosti TiO₂ koji ima izrazita fotokatalitička svojstva [3].

3.4. Prisutnost olova u perovskitnim fotonaponskim ćelijama

Dodatni problem vezan uz perovskitne fotonaponske ćelije je prisutnost olova koje je vrlo toksično i posljedično tome značajno utječe na okoliš, na zdravlje ljudi i ostalih živih organizama [8]. Doprinos olova visokoj učinkovitosti rada perovskitnih fotonaponskih ćelija je znatan te nije jednostavno pronaći prikladnu zamjenu. Kositar ima slična svojstva kao olovo, no javlja se problem oksidacije Sn²⁺ u Sn⁴⁺ koji smanjuje učinkovitost ćelije. Kombinacijom kositra i olova usporila bi se oksidacija kositra, no i dalje je prisutno toksično olovo [3]. Drugi pokušaji zamjene olova još se istražuju.

4. RECIKLIRANJE PEROVSKITNIH FOTONAPONSKIH ČELIJA

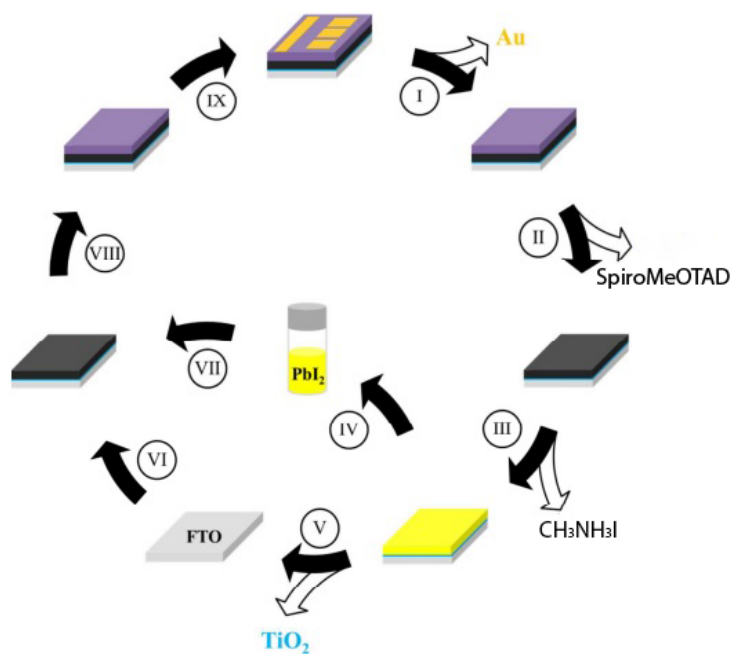
Razvoj perovskitnih fotonaponskih ćelija ukazuje na potrebu njihovog pravilnog zbrinjavanja i recikliranja. Prisutnost različitih konfiguracija i materijala koji su sastavni dio strukture izazov je za razvoj prikladnog postupka recikliranja [8]. Važnost recikliranja temelji se na ponovnoj upotrebi vrijednih, rijetkih materijala i smanjenju utjecaja opasnih metala na okoliš [9].

Ekonomski je bitno reciklirati skupe dijelove kao što su staklena podloga na koju je nanesena prozirna elektroda napravljena od vodljivog metalnog oksida, sloj za transport šupljina i zlato. Ponovna upotreba skupih materijala smanjila bi troškove proizvodnje za industrijsku primjenu i potrošnju rijetkih materijala [9]. Apsorpcijski perovskitni sloj je ključna komponenta svake perovskitne fotonaponske ćelije te prisutnost toksičnog olova zadaje problem za gospodarenje otpadom ove vrste ćelija zbog onečišćenja okoliša [8].

Za što veću učinkovitost rada fotonaponskih ćelija potrebni su materijali visoke čistoće te su postupci pročišćavanja sastavni dio postupaka recikliranja. Postupci pročišćavanja recikliranih materijala, kao i postupci recikliranja, trebali bi biti optimirani zbog nastanka sve veće količine otpadnih ćelija [8]. Pravilnim postupcima recikliranja perovskitnih fotonaponskih ćelija može se učinkovito spriječiti otpuštanje olova u okoliš, smanjiti troškove proizvodnje i potrošnju energije te tako približiti perovskitne ćelije tržišnoj primjeni [9]. U nastavku je opisano nekoliko postupaka recikliranja koji pokazuju potencijal za poboljšanje zbrinjavanja perovskitnih fotonaponskih ćelija.

4.1. Postupak recikliranja sloj po sloj planarne strukture perovskitnih fotonaponskih ćelija [10]

U svrhu recikliranja planarne strukture perovskitnih fotonaponskih ćelija na bazi $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ razvijen je postupak recikliranja ćelije sloj po sloj koji omogućuje prikupljanje i ponovno upotrebljavanje pojedinih slojeva. Struktura se sastoji od zlatne elektrode (Au), sloja za transport šupljina (SpiroMeOTAD), perovskitnog sloja $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, sloja za transport elektrona (TiO_2) i staklene podloge na koju je nanosena prozirna elektroda prevučena slojem kositrova oksida obogaćenog fluorom (FTO).



Slika 5. Shematski prikaz postupka recikliranja sloj po sloj planarne perovskitne ćelije.

I: uklanjanje zlatne elektrode, II: uklanjanje SpiroMeOTAD-a, III: transformacija perovskita i odvajanje $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ u vodi, IV i V: uklanjanje PbI_2 i TiO_2 , VI: priprava TiO_2 sloja, VII: nastanak perovskitnog filma, VIII: priprava SpiroMeOTAD-a te IX: neparivanje zlatne elektrode [10].

Postupak (Slika 5.) započinje uklanjanjem metalne elektrode načinjene od zlata pomoću ljepljive trake (I), zatim se SpiroMeOTAD selektivno uklanja uranjanjem u otapalo klorbenzen (II). Kratkotrajno uranjanje u destiliranu vodu dovodi do transformacije perovskitnog sloja u PbI_2 i $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ te se nastali $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ekstrahira u vodi (III). Kratkotrajnim uranjanjem u otapalo dimetilformamid (DMF) uklanja se PbI_2 (IV), dok duže uranjanje u istom otapalu dovodi do uklanjanja TiO_2 sloja (V). Tim ostaje čista FTO staklena podloga, na koju se može nanijeti novi sloj TiO_2 (VI) te reciklirani PbI_2 koji omogućuje nastanak perovskitnog filma (VII), na koji se zatim nanosi sloj za transport šupljina (VIII) i zlatna metalna elektroda (IX).

Postupkom je moguće reciklirati sloj za transport šupljina, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, FTO staklenu podlogu i zlato. Također je moguće reciklirati PbI_2 koji se nakon rekristalizacije, koja je provedena u svrhu uklanjanja prisutnih nečistoća ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ili TiO_2 čestice), može koristiti u pripravi ćelije koja pokazuje učinkovitost od 13,5 %.

Usporedbom ćelija koje su napravljene od recikliranog PbI_2 ili od nekorištenog PbI_2 pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa utvrđeno je da imaju sličnu morfologiju. Ponovna upotreba PbI_2 sprječava otpuštanje olova u okoliš. Staklenu FTO podlogu moguće je upotrijebiti nekoliko puta bez značajnog gubitka učinkovitosti rada ćelije. Recikliranje navedene podloge ovim jednostavnim i jeftinim postupkom smanjuje ukupne troškove te vrijeme potrebno za proizvodnju jer su reciklirane podloge već oblikovane i odgovarajuće veličine.

4.2. Postupak recikliranja sloj po sloj mezoporozne strukture perovskitnih fotonaponskih ćelija [11]

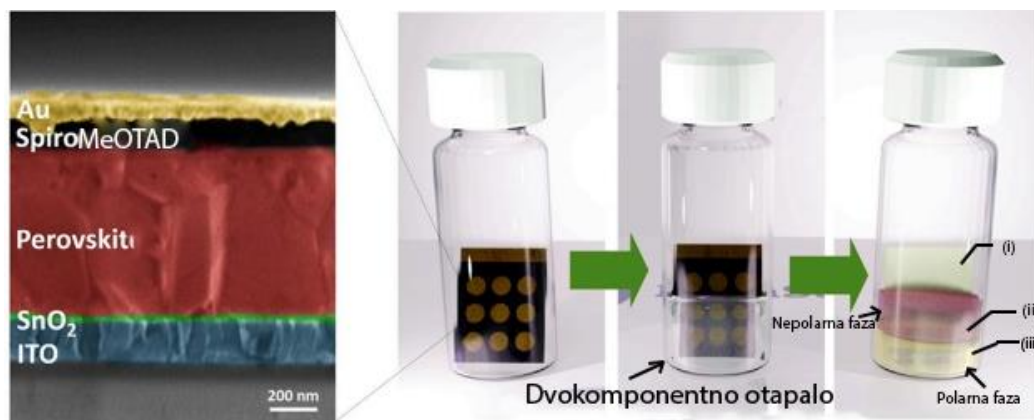
Postupak recikliranja sloj po sloj opisan je i na mezoporoznoj strukturi u kojoj uz prethodno opisane planarne slojeve postoji mezoporozni TiO_2 . Postupak započinje uranjanjem perovskitne fotonaponske ćelije u klorbenzen radi uklanjanja sloja za transport šupljina, jednako kao u postupku recikliranja sloj po sloj planarne strukture. Kako se uklonjeni sloj nalazi ispod metalne elektrode, istovremeno dolazi i do odvajanja sloja zlatne elektrode u otopini. Zlato se uklanja iz otopine i ispire više puta destiliranom vodom, za razliku od prethodno opisanog postupka gdje se uklanja ljepljivom trakom. Za selektivno uklanjanje $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ iz perovskitnog sloja, ćelija je uronjena u deioniziranu vodu na otprilike 10 sekundi i sušena strujom dušika. Takva podloga je stavljena 15 minuta na grijaču ploču pri temperaturi od $120\text{ }^\circ\text{C}$ kako bi se uklonila zaostala voda. Zatim se kao i u postupku za planarnu strukturu koristi otapalo DMF za uklanjanje PbI_2 sloja, uranjanjem ćelije na 2 minute, a zatim TiO_2 sloja uranjanjem u DMF na 10 minuta. Na kraju se FTO staklena podloga suši pri temperaturi od $120\text{ }^\circ\text{C}$. Odabir kemikalija i trajanje svakog koraka su ključni za selektivno uklanjanje prisutnih slojeva s minimalnim utjecajem na ostale komponente.

UV-VIS spektroskopijom i rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) utvrđeno je kako su svojstva sloja za transport šupljina i zlata ostala zadržana nakon njihove ekstrakcije. Postupak je omogućio uklanjanje sadržaja olova s minimalnim učinkom na ostale komponente ćelije te se takvom učinkovitom izolacijom toksičnog metala iz ćelije može spriječiti zagađenje okoliša. Karakterizacija strukturnih, morfoloških i električnih svojstava reciklirane FTO podloge pokazuje da je ovakav postupak bio uspješan u zadržavanju izvornih karakteristika. Selektivno uklanjanje svih pojedinačnih slojeva omogućuje ponovnu upotrebu FTO staklene podloge u fotonaponskim ćelijama i za druge primjene.

4.3. *One-key-reset* postupak recikliranja perovskitnih fotonaponskih ćelija [12]

Postupak recikliranja u jednom koraku pod nazivom *One-key-reset* (Slika 6.) temelji se na istovremenom odvajanju i ponovnoj upotrebi svih ključnih komponenti (prisutni slojevi i elektrode) perovskitne fotonaponske ćelije na bazi $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$. U postupku se koristi dvokomponentno otapalo koje se sastoji od metilamina i nepolarnog otapala (npr. klorbenzen, toluen ili tetrahidrofuran). Uloga nepolarnog otapala je otapanje sloja za transport šupljina, dok se perovskit vezanjem plinovitog monometilamina (MMA) prevodi u kapljevito stanje. Nastala kapljevina je netopljiva u nepolarnom otapalu, pa ju je moguće izdvojiti i potom prevesti natrag u čvrsti perovskit uklonjenjem MMA.

Uranjanjem korištene perovskitne ćelije u dvokomponentno otapalo dolazi do odvajanja prisutnih slojeva. Zlato, staklena podloga na koju je naneseana prozirna elektroda napravljena od indijeva kositrova oksida (ITO) i sloj za transport elektrona (SnO_2) se prikupljaju kao talozi, dok se perovskitni sloj i sloj za transport šupljina (SpiroMeOTAD) istovremeno odvajaju kao dvije različite tekuće faze. Gornju fazu čini SpiroMeOTAD i nepolarno otapalo tetrahidrofuran, a donju fazu čini kapljevina perovskita. Zlato se uspješno odvojilo, dok SnO_2 zaostaje na ITO staklenoj podlozi.



Slika 6. Shematski prikaz *One-key-reset* postupka recikliranja perovskitnih fotonaponskih ćelija.

Uranjanjem prikazane ćelije u dvokomponentno otapalo dolazi do odvajanja komponenti: (i) zlato i ITO/ SnO_2 podloga, (ii) otopljeni SpiroMeOTAD i (iii) kapljevina perovskita, uređeno prema izvoru [12].

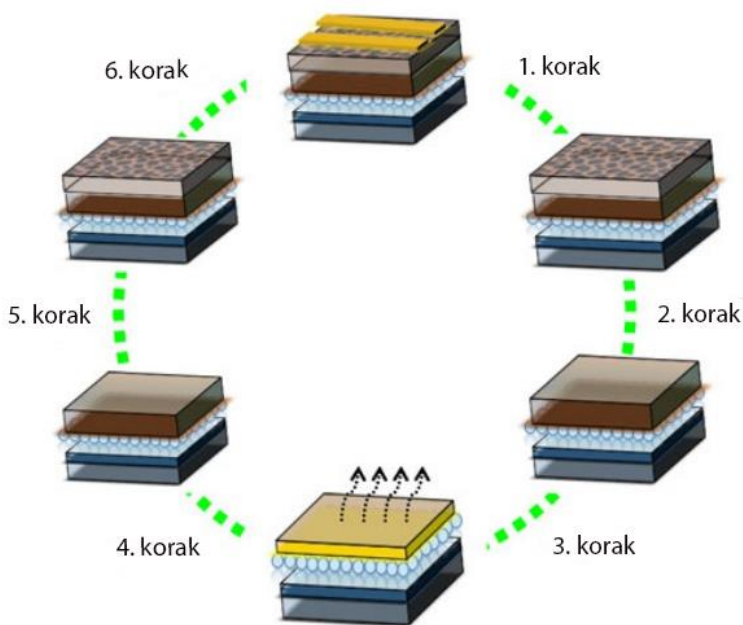
Masenom spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom moguće je odrediti sadržaj olova u spomenute dvije tekuće faze. Utvrđeno je da se u donjoj fazi nalazi 99,9 % sadržaja olova što ukazuje na izvrsno odvajanje.

Reciklirana ITO/SnO₂ staklena podloga ima čistu površinu i dobro očuvan sloj SnO₂. Iz nepolarne gornje faze SpiroMeOTAD se ispire toluenom te prevodi u prah korištenjem rotacijskih isparivača. Dobiveni prah dalje se pročišćava ispiranjem i ekstrakcijom. Tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti utvrđeno je kako reciklirani SpiroMeOTAD pokazuje čistoću od 98,9 %. Reciklirane komponente, ITO/SnO₂ staklena podloga, perovskit, SpiroMeOTAD i zlato, pokazuju svojstva koja su u skladu s onima od čistih komponenata što ukazuje na veliki potencijal njihove ponovne upotrebe u fotonaponskim ćelijama.

Prednosti ovoga postupka su učinkovitost obrade, isplativost, vremenska učinkovitost te niska potrošnja energije. Perovskitna fotonaponska ćelija sastavljena od navedenih recikliranih komponenti uspjela je održati visoku razinu učinkovitosti koja iznosi više od 20 %.

4.4. *In situ* postupak recikliranja PbI_2 iz perovskitnih fotonaponskih ćelija [13]

In situ postupak (Slika 7.) opisan je na bazi $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mezoporozne strukture perovskitnih fotonaponskih ćelija. U prvom koraku se uz pomoću ljepljive trake, koja se koristila i kod postupka recikliranja planarne strukture, uklanja sloj srebra metalne elektrode. Zatim se sloj za transport šupljina uklanja klorbenzenom kao i kod postupka recikliranja sloj po sloj ćelije. FTO/ TiO_2 staklena podloga s perovskitnim filmom se zagrijava na odgovarajućim temperaturama u različitim vremenskim intervalima. Dolazi do toplinske razgradnje perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na čvrsti PbI_2 te sublimirani $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. Plinoviti produkti mogu se hvatati i kondenzirati ako je potrebno. Postupkom *spin coatinga* $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ otopine nastaje novi perovskitni film, zatim se priprema SpiroMeOTAD i na kraju slijedi napanivanje srebrne elektrode.



Slika 7. Shematski prikaz *In situ* postupka recikliranja PbI_2 i izrada nove ćelije. 1. korak: uklanjanje srebrne elektrode, 2. korak: uklanjanje SpiroMeOTAD-a, 3. korak: toplinska razgradnja perovskita, 4. korak: priprava novog perovskitnog filma, 5. korak: priprava SpiroMeOTAD-a, 6. korak: napanivanje srebrne elektrode [13].

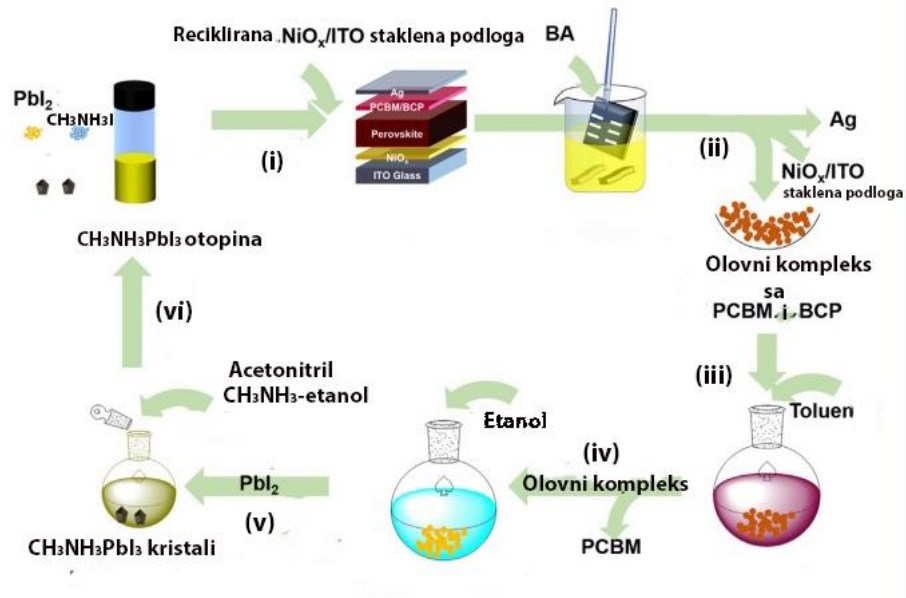
Odgovarajućom temperaturom razgradnje te vremenom zagrijavanja $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskitne ćelije moguće je postići potpunu konverziju u čisti PbI_2 sloj. Pri tom dolazi do formiranja tankih, pločastih kristala PbI_2 , kroz cijelu mezoporoznu strukturu TiO_2 okosnice. Ponovna kristalizacija perovskita je olakšana zbog morfologije nastalog PbI_2 te olakšane difuzije otopine $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ u PbI_2 film kroz mezoporozne kanale. Perovskit se ne formira samo u unutrašnjosti pora TiO_2 već i na vrhu sloja TiO_2 . Rezultat svega opisanoga je i povećanje djelatnosti ćelije, što otvara nove mogućnosti poboljšanja učinkovitosti rada ćelije manipuliranjem morfologije perovskita.

Opisani postupak otvara mogućnost recikliranja ostalih komponenti ćelije: FTO staklene podloge, TiO_2 sloja, SpiroMeOTAD-a, srebra te plinovitih produkata.

4.5. Postupak recikliranja perovskitnih fotonaponskih ćelija u zatvorenom krugu [14]

Postupak je opisan na perovskitnoj fotonaponskoj ćeliji na bazi $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ obrnute strukture koji se sastoji od sloja za transport šupljina NiO_x , ITO podloge, perovskitnog sloja, sloja za transport elektrona (metilni ester [6,6]-fenil- C_{61} -maslačne kiseline dopiran batokuproinom, PCBM/BCP) te srebrne elektrode. Kao i u *One-key-reset* postupku recikliranja, koriste se amini za selektivno odvajanje perovskitnog sloja od ostalih slojeva. Postupak se temelji na otapanju perovskita u otapalu butilaminu (BA) koje ima pogodnu točku vrelišta ispod $100\text{ }^\circ\text{C}$ pošto su perovskiti osjetljivi na visoke temperature.

Navedeni postupak se sastoji od šest koraka (Slika 8.). Kao prvi korak (i) prikazana je sinteza $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ otopine pomoću reagensa $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ i PbI_2 ili pomoću recikliranih $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ kristala. Nastala otopina je nanescna na recikliranu čistu NiO_x/ITO staklenu podlogu za izradu perovskitne fotonaponske ćelije. Dalji koraci opisuju recikliranje perovskitnih ćelija. U drugom koraku (ii) ćelija se uranja u otapalo butilamin u kojemu se otapaju $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, PCBM i BCP. Nakon odvajanja i prikupljanja NiO_x/ITO staklene podloge i srebrne elektrode, nastala otopina se zagrijava do isparavanja otapala BA, čime zaostaje prašak. U trećem koraku (iii) se PCBM ekstrahira iz tog praška toluenom. U četvrtom koraku (iv) filtrira se otopina toluena koja sadrži PCBM, a zaostali olovni kompleks stavlja se u etanol koji služi za otapanje butilamin-jodida (BAI) i BCP. Nakon odvajanja etanolne otopine, u petom koraku (v) prikuplja se čisti PbI_2 koji se koristi za rast $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ kristala u otopini. Rekrystalizacija $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ je provedena nekoliko puta da se osigura visoka čistoća. U šestom koraku (vi) nastali čisti kristali su korišteni kao polazni materijal za izradu perovskitne fotonaponske ćelije zajedno s recikliranom NiO_x/ITO staklenom podlogom.



Slika 8. Shematski prikaz postupka recikliranja u zatvorenom krugu uređenom prema izvoru [14].

Uranjanje iskorištene perovskitne fotonaponske ćelije u otapalo butilamin omogućuje prikupljanje NiO_x / ITO staklene podloge. Reciklirana NiO_x / ITO staklena podloga je prozirna i čista te je mikroskopom atomskih sila (AFM) utvrđeno da je morfologija reciklirane podloge slična izvornoj. Srebrna elektroda je zasebno prikupljena dok sloj za transport elektrona zaostaje u otopini te se dodatno pročišćuje kako bi se prikupio CH₃NH₃PbI₃ za daljnju izradu ćelije. Kako je opisano u koraku (v) dobiva se PbI₂ prah koji se koristi za sintezu CH₃NH₃PbI₃ i kojega je potrebno dodatno pročistiti da se spriječi niža učinkovitost pretvorbe energije. Pomoću recikliranih kristala, otapala acetonitrila i etanolne otopine CH₃NH₃, pripremljena je otopina CH₃NH₃PbI₃ koja se nanosi na recikliranu NiO_x / ITO staklenu podlogu.

Usporedbom perovskitne fotonaponske ćelije koja se sastoji od recikliranih slojeva s onom u kojoj su prisutni novi, nekorišteni slojevi uočeno je kako su performanse ćelije slične. Opisani postupak uvelike približava razvoj perovskitnih fotonaponskih ćelija na tržište jer uključuje recikliranje ključnih materijala ćelije i regeneraciju ćelije s tim recikliranim dijelovima te prikupljanje korištenih otapala. Reciklirani CH₃NH₃PbI₃ zajedno s recikliranom NiO_x/ITO staklenom podlogom rezultiraju perovskitnom fotonaponskom ćelijom visoke učinkovitosti pretvorbe energije od 17,95 % što je više od izvorne ćelije čija učinkovitost pretvorbe energije iznosi 17,84 %.

5. USPOREDBA POSTUPAKA RECIKLIRANJA PEROVSKITNIH ĆELIJA

Recikliranje kristalnih silicijskih i tankoslojnih modula se temelji na toplinskim, kemijskim i mehaničkim metodama dok se kod perovskitnih fotonaponskih ćelija koriste različita otapala. Toplinske metode imaju manji utjecaj na okoliš u odnosu na mehaničke metode kod kojih se koriste velike količine energije dok kemijske metode predstavljaju problem za okoliš zbog korištenja različitih vrsta kemikalija [5]. Korištenje otapala kod perovskitnih fotonaponskih ćelija omogućuje raslojavanje i lakše prikupljanje pojedinih materijala. U usporedbi s ostalim metodama, iako su korisna, organska otapala su kancerogena ili toksična te utječu na zdravlje živih organizama i na okoliš (Tablica 1.). Stoga se kod razvoja industrijskih postupaka koja ih koriste za recikliranje treba istovremeno predvidjeti i mogućnost recikliranja ili zbrinjavanja tih otapala.

Usporedbom opisanih postupaka uočeno je kako se elektroda od zlata ili srebra može prikupljati na dva načina: iz otopine nastale otapanjem sloja na kojeg je nanosena, ili ljepljivom trakom. U prvom slučaju metal je potrebno dobro isprati, a u drugom slučaju je moguće da dio drugog sloja zaostaje na površini metala te da će ga trebati naknadno ukloniti zagrijavanjem ili otapanjem. Kao odgovarajuće otapalo za uklanjanje sloja za transport šupljina odnosno SpiroMeOTAD-a, koristi se klorbenzen.

Perovskitni sloj može se ukloniti i reciklirati na nekoliko načina. Najčešće se toplinski ili kemijski inducira degradacija na organske komponente i PbI_2 , koji se zatim otapa u DMF-u. Nakon uklanjanja otopine PbI_2 u DMF-u, dodatak nove količine DMF-a uz nešto dulju izloženost omogućuje i uklanjanje TiO_2 sloja. Uklonjeni PbI_2 zatim se može iskoristiti za sintezu novog perovskitnog sloja. Pri tom ne mora biti nužno ukloniti sve slojeve. *In situ* postupak recikliranja mezoporozne strukture odgovarajućom temperaturom razgradnje i vremenom zagrijavanja $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ postiže potpunu konverziju u PbI_2 sloj s mezoporoznom okosnicom. Dobiveni PbI_2 sloj se ponovno koristi za izradu ćelije te je prednost postupka moguće proučavanje manipuliranja morfologije perovskita što može doprinijeti povećanju učinkovitosti rada ćelije.

Perovskiti se mogu reciklirati i korištenjem različitih vrsta amina. Uranjanjem iskorištene ćelije u butilamin nastaje olovni kompleks i perovskit se otapa, čime se odvajaju od metalne elektrode i staklene podloge. Iz kompleksa se zatim rekristalizacijom izdvaja čisti PbI_2 koji se koristi za rast novih $CH_3NH_3PbI_3$ kristala. S druge strane, perovskit se može prevesti u kapljevitost vezanjem monometilamina te vratiti u čvrsti perovskit njegovim uklanjanjem. To čini *One-key-reset* postupak jednostavnijim postupkom recikliranja perovskitnih fotonaponskih ćelija u odnosu na ostale postupke, jer je uz znatno manji broj potrebnih otapala moguće ponovno upotrijebiti staklenu podlogu, perovskitni sloj, SpiroMeOTAD i zlato.

Tablica 1. Rizičnosti za korištena otapala u opisanim postupcima recikliranja [15].

Klorbenzen	
<p>Opasnosti:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Zapaljiva tekućina ili para. - Može biti štetno ako se proguta i uđe u dišne puteve. - Izaziva iritaciju kože. - Štetno ako se udiše. - Otroavno za vodenu sredinu sa dugotrajnim učincima na žive organizme. 	<p>Mjere opreza:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Korištenje alata i opreme koji pružaju zaštitu od plamena i eksplozija. - Paziti da ne dođe do izboja statičkog naboja. - Ako se udiše i osoba se ne osjeća dobro potrebno je pozvati centar za kontrolu trovanja ili liječnika. - Izbjegavati ispuštanje u okoliš.
Dimetilformamid	
<p>Opasnosti:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Štetno u dodiru s kožom. - Uzrokuje ozbiljnu iritaciju očiju. - Štetno ako se udiše. - Može oštetiti nerođeno dijete. 	<p>Mjere opreza:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ukoliko dođe do iritacije očiju potražiti lječničku pomoć. - Potražiti hitnu medicinsku pomoć.
Monometilamin	
<p>Opasnosti:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Izuzetno zapaljivi plin, tekućina ili para. - Sadrži plin pod tlakom; može eksplodirati ako se zagrije. - Štetno ako se proguta i udiše. - Uzrokuje ozbiljne opekline kože i oštećenje i iritaciju očiju. - Uzrokuje iritaciju kože. - Može uzrokovati iritaciju dišnog sustava. 	<p>Mjere opreza:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Paziti da ne dođe do izboja statičkog naboja. - Korištenje alata i opreme koji pružaju zaštitu od plamena i eksplozija. - Zaštititi od doticaja sa suncem. - Ne dozvoliti kontakt sa zrakom. - Ako se proguta: isprati usta i ne izazivati povraćanje. - Ukoliko dođe do iritacije očiju potražiti medicinsku pomoć. - Ukoliko dođe do iritacije kože, potražiti medicinsku pomoć. - Ukoliko se osjete respiratorni simptomi: odmah potražiti hitnu pomoć.

Tetrahidrofurán	
Opasnosti: <ul style="list-style-type: none"> - Lako zapaljiva tekućina i para. - Uzrokuje ozbiljnu iritaciju očiju. - Može uzrokovati iritaciju dišnog sustava. - Sumnja se da uzrokuje rak. 	Mjere opreza: <ul style="list-style-type: none"> - Korištenje alata i opreme koji pružaju zaštitu od plamena i eksplozija. - Paziti da ne dođe do izboja statičkog naboja. - Ukoliko dođe do iritacije očiju potražiti medicinsku pomoć.
Butilamin	
Opasnosti: <ul style="list-style-type: none"> - Lako zapaljiva tekućina i para. - Štetno ako se proguta i udiše. - Štetno u dodiru s kožom. - Uzrokuje ozbiljno oštećenje i iritaciju očiju. 	Mjere opreza: <ul style="list-style-type: none"> - Korištenje alata i opreme koji pružaju zaštitu od plamena i eksplozija. - Paziti da ne dođe do izboja statičkog naboja. - Ako se proguta: isprati usta i ne izazivati povraćanje i potražiti medicinsku pomoć. - Odmah potražiti hitnu medicinsku pomoć.
Etanol	
Opasnosti: <ul style="list-style-type: none"> - Lako zapaljiva tekućina i para. 	Mjere opreza: <ul style="list-style-type: none"> - Korištenje alata i opreme koji pružaju zaštitu od plamena i eksplozija. - Paziti da ne dođe do izboja statičkog naboja.
Toluen	
Opasnosti: <ul style="list-style-type: none"> - Lako zapaljiva tekućina i para. - Može biti smrtonosno ako se proguta i uđe u dišne puteve. - Uzrokuje iritaciju kože. - Može izazvati pospanost ili vrtoglavicu. - Sumnja se da uzrokuje oštećenje nerođenog djeteta. - Uzrokuje oštećenje organa tijekom produljene i kontinuirane upotrebe. 	Mjere opreza: <ul style="list-style-type: none"> - Korištenje alata i opreme koji pružaju zaštitu od plamena i eksplozija. - Paziti da ne dođe do izboja statičkog naboja. - Ako se proguta: isprati usta i ne izazivati povraćanje i odmah potražiti hitnu medicinsku pomoć. - Ukoliko dođe do iritacije kože, potražiti medicinsku pomoć. - Potražiti medicinsku pomoć ukoliko se ne osjećate dobro.
Acetonitril	
Opasnosti: <ul style="list-style-type: none"> - Lako zapaljiva tekućina i para. - Štetno ako se proguta ili udiše. - Štetno u dodiru s kožom. - Uzrokuje ozbiljnu iritaciju očiju. 	Mjere opreza: <ul style="list-style-type: none"> - Korištenje alata i opreme koji pružaju zaštitu od plamena i eksplozija. - Paziti da ne dođe do izboja statičkog naboja. - Ako se proguta: isprati usta i potražiti medicinsku pomoć. - Ukoliko dođe do iritacije očiju potražiti medicinsku pomoć. - Potražiti hitnu medicinsku pomoć.

6. ZAKLJUČAK

S obzirom na poprilično dugi životni vijek fotonaponskih modula još uvijek je prisutna mala količina otpada te tako ne postoji značajan interes za razvoj odgovarajućih pogona za recikliranje. No princip kružnog gospodarstva [16] zahtijeva definiranje postupaka zbrinjavanja i recikliranja proizvoda i prije njihove šire upotrebe. Dapače, dobro definirani postupak recikliranja može pomoći širem prihvaćanju i primjeni perovskitnih fotonaponskih ćelija. To daje dodatnu motivaciju za istraživanje i razvoj postupaka recikliranja fotonaponskih ćelija. Opisani postupci imaju znatan potencijal za primjenu, a glavne prepreke bit će uspješno prebacivanje na industrijsku razinu te isplativost postupaka.

7. LITERATURA

- [1] M. S. Chowdhury, K. S. Rahman, T. Chowdhury, N. Nuthammachot, K. Techato, M. Akhtaruzzaman, S. Kiong Tiong, K. Sopian, N. Amin, *An overview of solar photovoltaic panels' end-of-life material recycling*, Energy Strategy Reviews, 27 (2020) 100431.
- [2] Y. Xu, J. Li, Q. Tan, A. L. Peters, C. Yang, *Global status of recycling waste solar panels: A review*, Waste Management, 75 (2018) 450-458.
- [3] I. Mesquita, L. Andrade, A. Mendes, *Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82 (2018) 2471-2489.
- [4] M. M. Lunardi, J. P. Alvarez - Gaitan, J. I. Bilbao, R. Corkish, *A Review of Recycling Processes for Photovoltaic Modules u: Solar Panels and Photovoltaic Materials* (ur: B. Zaidi), IntechOpen, 2018.
- [5] T. Maani, I. Celik, M. J. Heben, R. J. Ellingson, D. Apul, *Environmental impacts of recycling crystalline silicon (c-Si) and cadmium telluride (CDTE) solar panels*, Science of The Total Environment, 735 (2020) 138827.
- [6] A. Dergez, *Bojom senzibilizirane solarne ćelije na osnovi ZnO i TiO₂*, završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.
- [7] D. Zhou, T. Zhou, Y. Thian, X. Zhu, Y. Tu, *Perovskite-based solar cells: materials, methods, and future perspectives*, Journal of Nanomaterials, (2018) 8148072.
- [8] F. W. Liu, G. Biesold, M. Zhang, R. Lawless, J. P. Correa-Baena, Y. Chueh, Z. Lin, *Recycling and recovery of perovskite solar cells*, Materials Today, 43 (2021) 185-197.
- [9] F. Yang, S. Wang, P. Dai, L. Chen, A. Wakamiya, K. Matsuda, *Progress in recycling organic - inorganic perovskite solar cells for eco-friendly fabrication*, Journal of Materials Chemistry A, 9 (2021) 2612-2627.
- [10] A. Binek, M. L. Petrus, N. Huber, H. Bristow, Y. Hu, T. Bein, P. Docampo, *Recycling perovskite solar cells to avoid lead waste*, ACS Applied Materials & Interfaces, 8 (2016) 12881-12886.

- [11] M. S. Chowdhury, K. S. Rahman, V. Selvanathan, A. K. M. Hasan, M. S. Jamal, N. A. Samsudin, Md. Akhtaruzzaman, N. Amin, K. Techato, *Recovery of FTO coated glass substrate via environment-friendly facile recycling perovskite solar cells*, RSC Advances, 11 (2021) 14534-14541.
- [12] K. Wang, T. Ye, X. Huang, Y. Hou, J. Yoon, D. Yang, X. Hu, X. Jiang, C. Wu, G. Zhou, S. Priya, “*One-key-reset*” *recycling of whole perovskite solar cell*, Matter, 4 (2021) 2522-2541.
- [13] J. Xu, Z. Hu, L. Huang, X. Huang, X. Jia, J. Zhang, J. Zhang, Y. Zhu, *In situ recycle of PbI₂ as a step towards sustainable perovskite solar cells*, Progress in Photovoltaics, 25 (2017) 1022-1033.
- [14] X. Feng, Q. Guo, J. Xiu, Z. Ying, K. W. Ng, L. Huang, S. Wang, H. Pan, Z. Tang, Z. He, *Close-loop recycling of perovskite solar cells through dissolution - recrystallization of perovskite by butylamine*, Cell Reports Physical Science, 2 (2021) 100341.
- [15] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (pristup 16. ožujka 2023.)
- [16] <https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/economy/20151201STO05603/kruzno-gospodarstvo-definicija-vrijednosti-i-korist> (pristup 18. ožujka 2023.)