

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET**

Nikola B. Tasić

**SINTEZA I PROCESIRANJE
NANOSTRUKTURNOG TITAN(IV)-
-OKSIDA ZA PRIMENU U SOLARNIM
ĆELIJAMA SA FOTOSETLJIVOM
BOJOM**

Doktorska disertacija

Beograd, 2017.

**UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY**

Nikola B. Tasić

**SYNTHESIS AND PROCESSING OF
NANOSTRUCTURED TITANIA FOR
APPLICATION IN DYE-SENSITIZED
SOLAR CELLS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

Mentori:

dr Jelena Rogan, vanredni profesor

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

dr Goran Branković, naučni savetnik

Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

dr Aleksandar Radojković, naučni saradnik

Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu

dr Aleksandra Dapčević, docent

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Doktorska disertacija „Sinteza i procesiranje nanostrukturnog titan(IV)-oksida za primenu u solarnim ćelijama sa fotoosetljivom bojom“ urađena je na Odseku za Nauku o Materijalima Instituta za Multidisciplinarna Istraživanja (IMSI) u okviru projekta III45007, pod nazivom „0–3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije“, Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Zahvaljujem se mentoru i rukovodiocu projekta, dr Goranu Brankoviću, naučnom savetniku Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu za veliko angažovanje tokom svih faza u izradi ove disertacije, za smernice, dragocene stručne savete, veliko strpljenje i prijateljsku pomoć.

Takođe, želeo bih da se zahvalim dr Jeleni Rogan, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerzita u Beogradu, na nesebičnoj pomoći, prenešenom znanju i savetima tokom izrade disertacije.

Dr Aleksandri Dapčević, docentu na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, i dr Aleksandru Radojkoviću, naučnom saradniku na Institutu za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu, dugujem ogromnu zahvalnost na uloženom trudu tokom pisanja i konačnog oblikovanja doktorske disertacije, kao i iskrenoj prijateljskoj podršci.

Posebnu zahvalnost dugujem kolegama sa Projekta, pre svih dr Zorici Marinković Stanojević, na izuzetnom strpljenju i uloženom vremenu tokom mnogobrojnih mikroskopskih analiza uzoraka, kao i dr Zorici Branković na vrednim sugestijama i podršci. Ostalim kolegama sa Projekta i Odseka za nauku o materijalima IMSI, zahvaljujem na svesrdnoj podršci i kreiranju prijatne radne atmosfere u radnim prostorijama Instituta.

Istraživanje nije bilo moguće bez pomoći kolega iz drugih laboratorija i naučno-istraživačkih ustanova. Stoga bih se zahvalio dr Milanu Žuniću, sa Koledža za Inženjerstvo i Informacione Tehnologije u Džedi (Saudijska Arabija), dr Tatjani Novaković, sa Instituta za Hemijsku Tehnologiju i Metalurgiju (Univerzitet u Beogradu), dr Matejki Podlogar, sa Instituta Jozef Štefan (Ljubljana) i dr Martini Gilić, sa Instituta za fiziku (Univerzitet u Beogradu).

Na kraju bih se zahvalio svojoj porodici, koja me je uvek motivisala i podržavala.

Beograd, 2017.

Nikola Tasić

Izvod

Solarne ćelije sa fotoosetljivom bojom predstavljaju profitabilnu alternativu konvencionalnim i komercijalizovanim uređajima na bazi kristalnog i amornog silicijuma, kadmijum-telurida i pseudo-ternarnih jedinjenja bakra, indijuma, galijuma i svena. Osnova ovih ćelija jeste poluprovodni film titan(IV)-oksida (TiO_2) na koji je adsorbovan monosloj fotoosetljive boje. Boja i TiO_2 zajedno predstavljaju tzv. fotoaktivnu elektrodu. Uloga boje jeste da apsorbuje zračenje, dok TiO_2 osim mehaničke potpore boji obezbeđuje i protok fotogenerisanih elektrona. U cilju izrade efikasne fotoelektrode neophodno je obezbediti visoku poroznost i veliku specifičnu površinu filma TiO_2 , kao i optimizovati optička, morfološka i strukturna svojstva materijala.

U ovoj doktorskoj disertaciji primenjena su dva istraživačka pravca za dobijanje elektrodnih filmova, čija optimizacija je vršena na osnovu fotonaponskih parametara pripremljenih solarnih ćelija. Prvi istraživački pravac bio je priprema filmova polazeći od komercijalnog nanočestičnog praha TiO_2 , uz upotrebu polietilenglikola (PEG) različitih molarnih masa ($1000\text{--}20000\text{ g mol}^{-1}$), prema do sada neobjavljenim recepturama za paste. Paste su deponovane na transparentne provodne supstrate tehnikom nanošenja sečivom i kalcinisane na temperaturi od $475\text{ }^\circ\text{C}$. Paste pripremljene sa vezivnim agensima PEG4000, PEG6000, PEG8000 rezultovale su poroznim filmovima bez pukotina i sa odličnom adhezijom. Efikasnosti fotokonverzije ćelija sa ovim elektrodama kreću se do 4,31% pri halogenom osvetljenju solarnog simulatora od 100 mW cm^{-2} , a korišćene su kao referentne vrednosti za ocenu kvaliteta filmova dobijenih iz drugog istraživačkog pravca.

Drugi istraživački pravac bio je sinteza nanostrukturnog TiO_2 hidrotermalnom metodom i procesiranje proizvoda sinteze u funkcionalne filmove. Sintaza je podrazumevala upotrebu kompleksirajućeg agensa (Na_2EDTA) i nejonskog surfaktanta (Triton X100), prema do sada neobjavljenoj eksperimentalnoj proceduri, polazeći od titan(IV)-izopropoksida. Ovom metodom dobijene su čestice „pirinčastog“ izgleda i malih dimenzija ($<20\text{ nm}$), organizovane u submikronske micelarne strukture. Intenzivnim ultrazvučnim procesiranjem (60 minuta, 70 W) proizvoda sinteze uz dodatak organskih agenasa, depozicijom pripremljene paste i kalcinacijom na $500\text{ }^\circ\text{C}$, dobijeni su uniformni monolitni filmovi (uni- TiO_2) visoke

specifične površine od $158 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Kratkotrajnim i blagim ultrazvučnim tretmanom (3 minuta, 7 W) proizvoda sinteze uz dodatak organskih agenasa, pripremljena je pasta sa očuvanim micelarnim strukturama. Depozicijom ove paste i kalcinacijom na $500 \text{ }^\circ\text{C}$, dobijeni su nanostrukturni trodimenzionalni filmovi sa sfernim arhitekturama (3D-TiO₂), specifične površine $135 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. U oba slučaja vrednost specifične površine višestruko je veća od specifične površine referentnog komercijalnog praha ($55 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Sistematična optimizacija konfiguracije ćelija sa uni-TiO₂ filmovima, sastava paste, temperature kalcinacije filмова i koncentracije titan(IV)-hlorida, tokom tretmana koji je primenjen sa ciljem poboljšanja fotonaponskih parametara, rezultovala je reproduktivnom efikasnošću fotokonverzije od 5,04%, uz vrednost napona otvorenog kola 0,72 V, gustine struje kratkog spoja $11,336 \text{ mA cm}^{-2}$ i faktora idealnosti 0,616. S druge strane, ćelije sa 3D-TiO₂ elektrodama imale su do 3,20% efikasnosti, uz napon otvorenog kola 0,69 V, gustinu struje kratkog spoja $7,656 \text{ mA cm}^{-2}$ i faktor idealnosti 0,606.

Uzorci iz različitih faza eksperimenata okarakterisani su u potpunosti u cilju utvrđivanja morfoloških (SEM, FE-SEM, TEM), strukturnih (XRD, SAED, Raman), optičkih (UV-VIS-NIS spektroskopija) i teksturalnih (BET) svojstava. Osim toga, fenomeni transporta nosilaca naelektrisanja u ćelijama ispitani su metodama EIS i OCVD, a dobijeni rezultati detaljno su diskutovani.

Ključne reči: titan(IV)-oksid, hidrotermalna sinteza, fotoelektroda, solarna ćelija sa fotoosetljivom bojom.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

UDK broj: 549.514.6 : 621.383.51

Abstract

Dye-sensitized solar cells (DSSC) are cost-effective alternative to the conventional and commercialized photovoltaic devices based on amorphous or crystalline silicon (a- or c-Si), cadmium telluride (CdTe), and pseudo-ternary compounds of copper, indium, gallium and selenium. In the core of these cells is the semiconducting titania (TiO_2) film, onto which is adsorbed a monolayer of the photosensitive dye. Together, TiO_2 and dye form photoactive anode, or photoanode. The role of the dye is to absorb photons, while TiO_2 apart from its role as mechanical support of dye molecules, provides the conduction of the photogenerated carriers. Major demands for highly efficient photoanode necessary include high porosity and high surface area of TiO_2 film, and optimization of optical, morphological and structural properties.

This doctoral thesis is divided into two main research directions, which are related to the preparation of photoanodic titania films, further optimized based on the photovoltaic parameters of fully fabricated DSSC. The first direction was the preparation of films starting from commercially available nanosized TiO_2 powder and polyethyleneglycol (PEG) with different molecular weights (1000–20000 g mol^{-1}), according to novel and original paste formulations. Pastes were deposited onto transparent conducting substrates using doctor blade technique, followed by calcination at 475 °C. Pastes with PEG4000, PEG6000, or PEG8000 as binding agent, resulted in porous films without cracks and with excellent adhesion. Photoconversion efficiencies of DSSC with these electrodes reached 4.31% under 100 mW cm^{-2} halogen irradiation of the solar simulator. This value was used as the reference for qualitative evaluation of the films obtained from the second research direction.

The second research direction combined the hydrothermal synthesis of nanostructured TiO_2 with the processing of its product into functional films. The synthesis involved the usage of the complexing agent ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$) and nonionic surfactant, according to original experimental procedure, starting from titanium(IV) isopropoxide. The method resulted in "rice-like" particles with small dimensions (<20 nm), which were organized in submicronic micellar structures. By using intense ultrasound processing (60 minutes, 70 W) of the product, followed by the addition of the organic agents, deposition of as prepared paste and calcination at 500 °C, uniform

monolithic films were fabricated (uni-TiO₂), with very high specific surface area 158 m²g⁻¹.

Short-term and mild ultrasound treatment (3 minutes, 7 W) of the product with the addition of the organic agents, resulted in the pastes with preserved micellar structures. The pastes were deposited and calcined at 500 °C to produce nanostructural three-dimensional films with spherical architectures (3D-TiO₂) and with specific surface area of 135 m²g⁻¹. Both types of the films (uni- and 3D-TiO₂) exhibited much higher surface areas than in commercial referent sample (55 m²g⁻¹).

Systematic optimization of DSSC configuration with uni-TiO₂ films, paste composition, calcination temperature, concentration of titanium(IV) chloride, during the treatment which was performed to increase the photovoltaic parameters, resulted in reproductive efficiency of 5.04%, open-circuit voltage of 0.72 V, short-current density of 11.336 mA cm⁻² and the filling factor of 0.616. On the other side, DSSC with 3D-TiO₂ films recorded 3.20% photo-to-current efficiency, with the open-circuit voltage of 0.69 V, short-current density of 7.656 mA cm⁻² and the filling factor of 0.606.

The samples obtained at different stages of the experimental process were thoroughly characterized in order to define morphological (SEM, FE-SEM, TEM), structural (XRD, SAED, Raman), optical (UV-VIS-NIS spectroscopy) and textural (BET) properties. Furthermore, electron transport phenomena of DSSC were investigated using EIS and OCVD methods, and the results were discussed in details.

Keywords: titanium(IV)-oxide, hydrothermal synthesis, photoelectrode, dye-sensitized solar cells.

Scientific field: Technological Engineering

Field of Academic Expertise: Materials Engineering

UDC number: 549.514.6 : 621.383.51

Sadržaj

Uvod.....	1
1. Teorijski deo	3
1.1. Fotonaponski izvori energije i njihova klasifikacija.....	3
1.1.1. Ćelije prve generacije - silicijum	3
1.1.2. Ćelije druge generacije – tankoslojne tehnologije	4
1.1.3. Ćelije treće generacije – inovativni koncepti.....	7
1.2. Solarne ćelije sa fotoosetljivom bojom.....	12
1.2.1. Osnovne komponente i operativni mehanizam.....	12
1.2.2. Uloga fotoosetljive boje	16
1.2.3. Polipiridinski kompleksi rutenijuma(II)	16
1.2.4. Alternativna rešenja za fotoosetljivu boju	18
1.2.5. Komparativne prednosti ćelija sa fotoosetljivom bojom	21
1.2.6. Efikasnost fotokonverzije solarnih ćelija.....	24
1.3. Titan(IV)-oksid kao fotoanodni materijal.....	27
1.3.1. Pregled značajnih fizičko-hemijskih svojstava TiO_2	27
1.3.2. Morfološki zahtevi za efikasnu fotoanodu.....	29
1.3.3. Hidrotermalna sinteza nanočestičnog TiO_2	29
1.3.4. Uniformne monolitne strukture.....	33
1.3.4. Trodimenzionalne sferne strukture kombinovane poroznosti.....	35
2. Eksperimentalni deo.....	40
2.1. Priprema pasti TiO_2 od komercijalnog praha.....	40
2.2. Hidrotermalna sinteza nanočestičnog TiO_2	41
2.3. Procesiranje proizvoda hidrotermalne sinteze	42
2.4. Bojenje filmova i sklapanje solarnih ćelija	45
2.5. Karakterizacija proizvoda hidrotermalne sinteze.....	46
2.6. Karakterizacija filmova.....	46
2.7. Karakterizacija ćelija	47
3. Rezultati i diskusija.....	50

3.1.	Strukturna analiza	50
3.1.1.	Strukturna analiza referentnih filmova	56
3.2.	Optička svojstva.....	57
3.2.1.	Proizvod hidrotermalne sinteze.....	57
3.2.2.	Uniformni i filmovi sa sfernim arhitekturama	60
3.2.3.	Filmovi pripremljeni od komercijalnog TiO_2	62
3.3.	BET analiza i poroznost.....	65
3.4.	Mikrostrukturalna analiza	68
3.4.1.	Mikrostrukturalna analiza referentnih filmova	68
3.4.2.	Mikrostrukturalna analiza proizvoda hidrotermalne sinteze i filmova TiO_2	69
3.5.	Fotonaponska svojstva ćelija	76
3.5.1.	Strujno-naponske karakteristike solarnih ćelija	76
3.5.2.	Ćelije sa elektrodama od komercijalnog praha TiO_2	76
3.5.3.	Optimizacija sastava pasti i tretmana sa TiCl_4 na osnovu fotonaponskih parametara ćelija sa uniformnim elektrodama	79
3.6.	Transport nosilaca naelektrisanja.....	89
3.6.1.	Elektrohemijska impedansna spektroskopija.....	89
3.6.2.	Merenje opadanja napona otvorenog kola	94
3.6.3.	Ćelije sa uniformnim nanočestičnim fotoanodama.....	96
3.6.4.	Ćelije sa sfernim elektrodnim arhitekturama	97
3.6.5.	Ćelije sa elektrodama od komercijalnog nanopraha	99
4.	Zaključak.....	101
5.	Literatura.....	104

Uvod

Kvalitet života u velikoj mjeri zavisi od dostupnosti električne energije. Globalna potrošnja energije na godišnjem nivou iznosi 10 TW, a procenjuje se da će do 2050. godine dostići 30 TW [1]. Uzimajući u obzir da nalazišta i zalihe fosilnih energenata (80,6% ukupne godišnje potrošnje obuhvata ugalj, naftu i gas) polako iščezavaju, buduće energetske potrebe neće biti namirene bez razvoja i povećanja ukupnih kapaciteta alternativnih izvora [2]. Najjednostavnije rešenje industrija prepoznaje u obnovljivim izvorima energije, zahvaljujući kontinualnom razvoju tehnologija i komparativnim prednostima, poput smanjenog rizika po zdravlje i životnu sredinu, ali i povoljnih ekonomskih činilaca. Obnovljive izvore energije definišemo kao „kontinualne ili ponovljive tokove energije koji se pojavljuju u prirodnom okruženju” [3] ili „energetske tokove koji se obnavljaju istom brzinom kojom su iskorišćeni” [4]. Svaki izvor energije koji se prirodno regeneriše tokom kratkog vremenskog perioda i potiče direktno od Sunca (toplotna, fotohemijska, i fotoelektrična energija), indirektno od Sunca (poput energije vetra, hidroenergije, i fotosintetičke energije skladištene u vidu biomase), ili iz drugih prirodnih kretanja i mehanizama životne sredine (geotermalna energija ili energija plime i oseke) nazivamo obnovljivim izvorom. Obnovljivi izvori energije ne uključuju izvore energije koji potiču od fosilnih goriva, sporedne proizvode iz fosilnih ili neorganskih izvora [5]. Procenjuje se da komercijalni sektor obnovljivih izvora trenutno zapošljava 6,5 miliona ljudi širom planete, uz očekivani rast broja zaposlenih [2]. Pregled proizvodnih kapaciteta obnovljivih izvora nalazi se u tabeli 1.1.

Doprinos obnovljivih izvora 2010. godine godišnjoj potrošnji iznosio je 16,7% [6], da bi već 2012. godine dostigao 19,0%. Normalizovane cene električne energije iz vetrogeneratora i solarnih elektrana opale su u prethodnim godinama, što je dovelo do porasta broja novih projekata u oblasti energije vetra i solarne energije, te značajan porast kapaciteta [2].

Uzimajući u obzir samo 2014. godinu, najveći procentualni porast ukupnog kapaciteta imaju solarni izvori (alternativni naziv: fotonaponski izvori), za koje se očekuje da u „budućnosti bez ugljenika” predstavljaju ključnu tehnologiju u proizvodnji električne energije (10 TW od očekivanih 30 TW) [2].

Solarna energija je najrasprostranjenija i najčistija od svih obnovljivih energetske resursa. Snaga koju Sunce zrači na planetu Zemlju okvirno iznosi $1,8 \cdot 10^{11}$ MW, što je nekoliko redova veličine veće od aktuelne ukupne globalne potrošnje. Smatra se da su fotonaponski uređaji jedan od najlakših načina da se ova energija iskoristi [7]. Čitav vek nakon otkrića fotoelektričnog efekta (Bekerel (Becquerel), 1839. godine), a zahvaljujući svemirskom programu, otpočeo je brzi razvoj fotonaponskih uređaja za primenu na satelitima (kristalni Si, efikasnost 6-10%) [1,8]. Tržište fotonaponskih uređaja nastalo je osamdesetih godina prošlog veka prepoznajući potencijal postojećih megavatnih solarnih elektrana, i do danas održava visoku stopu razvoja, poput računarskog ili telekomunikacionog sektora [1]. U tabeli 1 je dat prikaz proizvodnih kapaciteta različitih tipova energije...[2].

Tabela 1.1. *Proizvodni kapaciteti različitih izvora energije.*

Izvor	do 2004. godine	do 2013. godine	do 2014. godine
Ukupni kapacitet obnovljivih izvora	800 GW	1440 GW	1560 GW
Hidroelektrane	715 GW	960 GW	1000 GW
Bioenergetski izvori	<36 GW	83 GW	88 GW
Bioenergetska proizvodnja	227 TWh	350 TWh	405 TWh
Geotermalni izvori	8,9 GW	11,5 GW	12 GW
Solarni (fotonaponski)	2,6 GW	100 GW	139 GW
Solarno - termalni koncentratori	0,4 GW	2,5 GW	3,4 GW
Vetrogeneratori	48 GW	283 GW	318

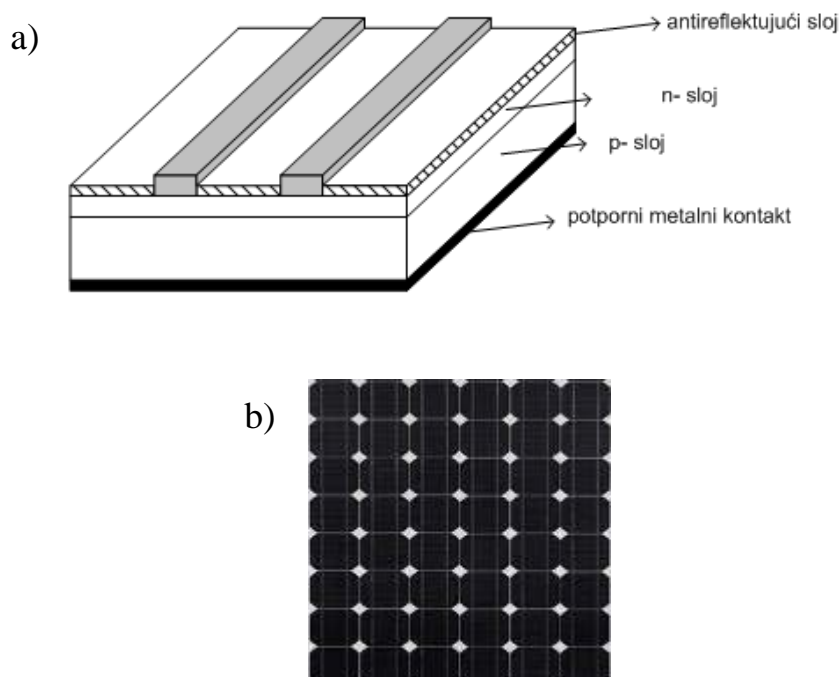
1. Teorijski deo

1.1. Fotonaponski izvori energije i njihova klasifikacija

Uređaj ili materijal nazivamo fotonaponskim ako pri njegovom izlaganju svetlosti transformiše energiju fotona apsorbovane svetlosti u električnu energiju. Kolokvijalni naziv za fotonaponski uređaj jeste solarna ćelija, jer predstavlja najmanju funkcionalnu jedinicu u procesu fotokonverzije, dok više redno i paralelno vezanih ćelija predstavljaju tzv. solarni modul (panel). Jednostavna instalacija, niski operativni troškovi, odsustvo pokretnih delova, dugi vek trajanja, mogućnost integracije u postojeće građevine i relativno zadovoljavajuća sigurnost, neke su od najznačajnijih prednosti korišćenja solarnih modula [9]. Danas se fotonaponski uređaji primenjuju kao izvori električne energije, u sistemima za navodnjavanje, za napajanje domaćinstava električnom energijom, u sektoru komunikacija, na satelitima i svemirskim letelicama, u fabrikama za prečišćavanje vode reverznom osmozom, hibridnim izvorima energije (u kombinaciji sa drugim izvorom) i megavatnim solarnim elektranama [7]. Klasifikacija solarnih ćelija po generacijama, najčešća je podela koja se sreće u literaturi.

1.1.1. Ćelije prve generacije - silicijum

Ćelije na bazi monokristalnog silicijuma (m-Si, slika 1.1.), polikristalnog silicijuma (p-Si) i njihovih kombinacija (hibridne Si-ćelije) predstavljaju tzv. prvu generaciju ćelija. U osnovi, reč je o p-n silicijumskim spojevima koji zahvaljujući postojanju sopstvenog električnog polja, pri zračenju generišu usmereno kretanje nosilaca naelektrisanja u spoljašnje kolo, tj. jednosmernu struju. Uslov za nastanak nosilaca naelektrisanja, elektrona i šupljina, jeste da energija apsorbovanog fotona prevazilazi širinu zabranjene zone poluprovodnika (1,11 eV na 300 K za silicijum).



Slika 1.1. a) Šematski prikaz konvencionalne m-Si ćelije. b) Komercijalna m-Si ćelija.

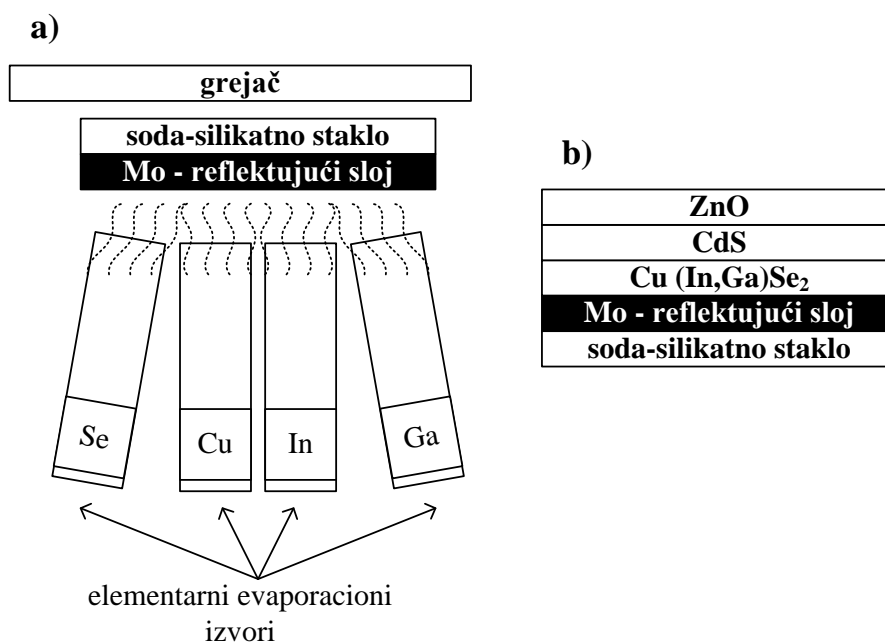
Monokristalne silicijumske ćelije obuhvataju oko 80% tržišta fotonaponskih uređaja, uz maksimalne zabeležene efikasnosti od 24,7%, za ćeliju površine $4,0 \text{ cm}^2$, odnosno $22,9 \pm 0,6\%$ za solarni modul od 778 cm^2 [10]. **Polikristalne (multikristalne) ćelije** su nastale kao pokušaj redukcije proizvodnih troškova razvojem novih kristalizacionih tehnika, kao zamena za skupe postupke izlivanja monokristalnih poluga po Čohralskom. Efikasnosti polikristalnih p-n ćelija su neznatno slabije od monokristalnih ćelija, i iznose 20,4% za otvor od $1,002 \text{ cm}^2$, odnosno 18,4% za modul od 14709 cm^2 [8,10]. Razlozi velike tržišne zastupljenosti ćelija, tj. modula prve generacije su visoka efikasnost, nizak rizik po životnu sredinu, dostupnost proizvodnih sirovina, stabilnost i odsustvo degradacije materijala.

1.1.2. Ćelije druge generacije – tankoslojne tehnologije

Napredak tehnika depozicije tankih filmova omogućio je razvoj ćelija druge generacije, u koje ubrajamo ćelije na bazi amornog silicijuma (a-Si), CdTe, CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂ i Cu(In,Ga)(Se,S)₂ (CIGS). Ove ćelije takođe podrazumevaju prisustvo p-n spojeva i identičan princip fotoekscitacije i separacije naelektrisanja kao kod ćelija prethodne generacije. Najefikasnije **a-Si ćelije** beleže efikasnosti od $10,1 \pm 0,2\%$ za aktivnu površinu od $1,002 \text{ cm}^2$ i $10,4 \pm 0,5\%$ za modul površine 905

cm². Uobičajeni način pripreme ovih ćelija podrazumeva depoziciju a-Si na metalne, staklene ili plastične supstrate. Međutim, uprkos značajno nižim proizvodnim troškovima u poređenju sa ostalim silicijumskim ćelijama, njihova nestabilnost usled Stabler-Vronski efekta [11] predstavlja ograničavajući nedostatak tehnologije i primene. Naime, duže izlaganje svetlosti dovodi do povećanja rekombinacionih struja i smanjenja efikasnosti fotokonverzije.

Ćelije na bazi CIGS imaju izuzetnu perspektivu, uprkos složenoj strukturi fotoaktivnog pseudo-ternarnog jedinjenja. Depozicija simultanim napanjanjem iz elementarnih izvora (Cu, In, Ga, Se) na zagrejani supstrat (300-550 °C) predstavlja osnovni eksperimentalni postupak za dobijanje tankih filmova CIGS (slika 1.2.a). Alternativni postupci podrazumevaju sekvencijalno nanošenje konstituenata (Cu, In, Ga) na supstrat raspršivanjem (eng. sputtering), nakon kojeg sledi napanjanje selenom i termički tretman kojim dolazi do formiranja jedinjenja.

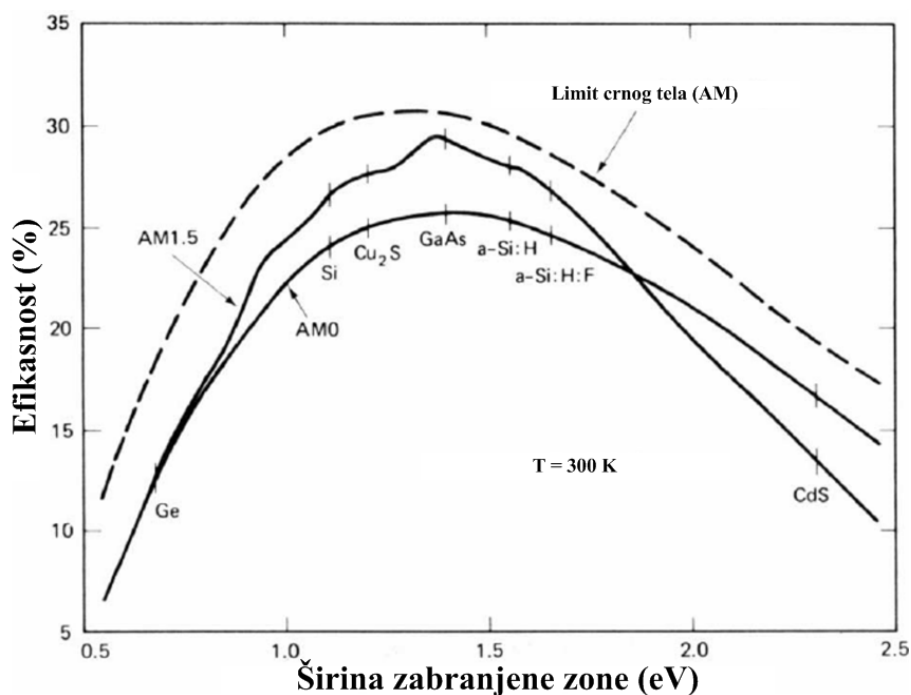


Slika 1.2. a) Šematski prikaz simultanog napanjanja iz elementarnih izvora za dobijanje CIGS solarnih ćelija. b) Konfiguracija tipične CIGS solarne ćelije.

Tipična ćelija, prikazana na slici 1.2.b, sadrži i reflektujući sloj od molibdena, zaštitni sloj kadmijum-sulfida, te transparentni sloj cink-oksida za odvođenje fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja (tzv. prozorski sloj). Najveća zabeležena efikasnost ovih ćelija iznosi $19,6 \pm 0,6\%$ za otvor od $0,996 \text{ cm}^2$, dok je najveća

efikasnost modula od $15,993 \text{ cm}^2$, izmerena pod standardnim uslovima (osvetljenje od 100 mW/cm^2 i $25 \text{ }^\circ\text{C}$), $17,4 \pm 0,4\%$.

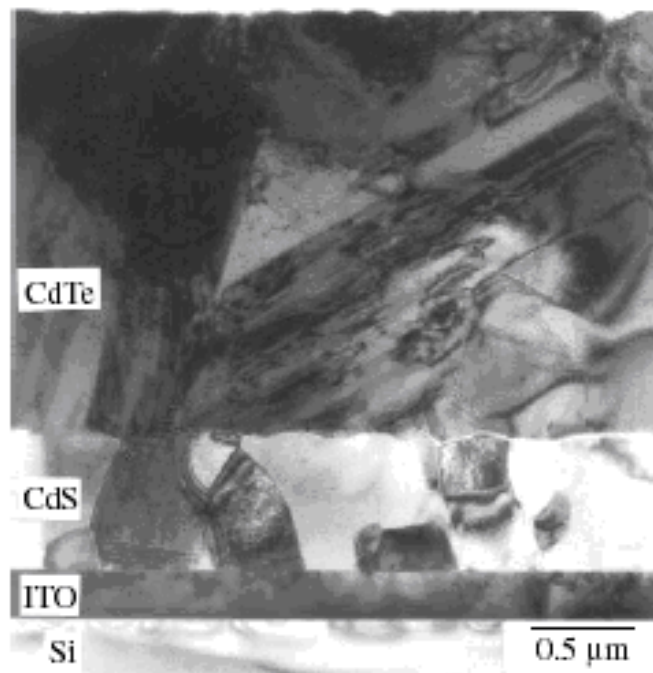
Kadmijum-telurid (CdTe) je gotovo idealan materijal za izradu fotonaponskih uređaja u tankom filmu jer poseduje širinu zabranjene zone blizu teorijskog optimuma prema Šokli-Kesijeovim proračunima (slika 1.3). Oni su izračunali maksimalne efikasnosti fotokonverzije p-n poluprovodničkog spoja, za idealan slučaj u kojem dolazi samo do radijativnih rekombinacija elektrona i šupljina [12]. Radijativne rekombinacije podrazumevaju direktno kombinovanje elektrona iz provodne zone sa šupljinom iz valentne zone, uz otpuštanje fotona niske energije. Sunce i ćelija aproksimiraju se apsolutnim crnim telom na temperaturama od 6000, odnosno 300 K. Maksimalum fotokonverzije od $\approx 31\%$ nalazi se na širini zabranjene zone od $\approx 1,3 \text{ eV}$.



Slika 1.3. Zavisnost efikasnosti konverzije energije od širine zabranjene zone poluprovodnika.

Osim toga, procesi depozicije materijala koji se uobičajeno primenjuju su veoma jednostavni za izvođenje (sublimacija na kratkom rastojanju, elektrodepozicija, „physical vapor deposition“, depozicija u spreju, sito štampa). Ovaj materijal je p-tip poluprovodnika, pa se za kompletiranje ćelije koristi n-CdS, deponovan na transparentnom provodnom oksidnom staklu (slika 1.4). Toksičnost fotoaktivnog

materijala glavna je prepreka većem udelu ovih fotonaponskih uređaja na tržištu, uprkos relativno visokoj efikasnosti od $16,7 \pm 0,5\%$ za otvor od $1,032 \text{ cm}^2$.



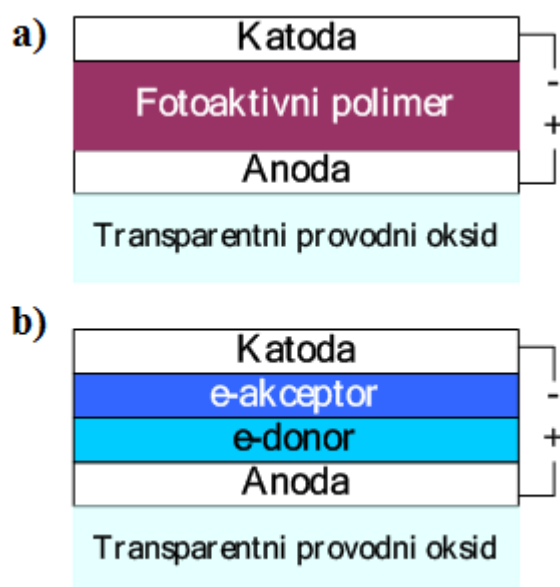
Slika 1.4. Skenirajući elektronski mikrograf poprečnog preseka tipične ćelije na bazi CdTe [9].

1.1.3. Ćelije treće generacije – inovativni koncepti

Ćelije treće generacije baziraju se na primeni novijih tehnologija, a neke od njih podrazumevaju i drugačiji operativni mehanizam nastanka električne energije u poređenju sa ćelijama prethodnih generacija. U njih ubrajamo organske (polimerne) ćelije, solarne ćelije sa fotoosetljivom bojom (eng. dye-sensitized solar cells, DSSCs), solarne ćelije sa koloidnim kvantnim tačkama i perovskitske ćelije.

Organske ili polimerne ćelije su nastale osamdesetih godina dvadesetog veka, ali tek u poslednjoj deceniji započinje njihov kontinualni razvoj. Osnovne prednosti ovih ćelija jesu upotreba lakih i fleksibilnih materijala pri izradi, kao i niski proizvodni troškovi. Postoje dva osnovna tipa polimernih ćelija: jednoslojne i dvoslojne ćelije (slika 1.5). Kod jednoslojnih ćelija, fotoaktivni polimerni film zahteva prisustvo Šotkijeve (Schottky) barijere na kontaktu, što omogućava razdvajanje fotogenerisanih nosilaca (elektrona i šupljina) u polju barijere. Kod dvoslojnih ćelija, u neposrednom kontaktu nalaze se donorski i akceptorski polimerni

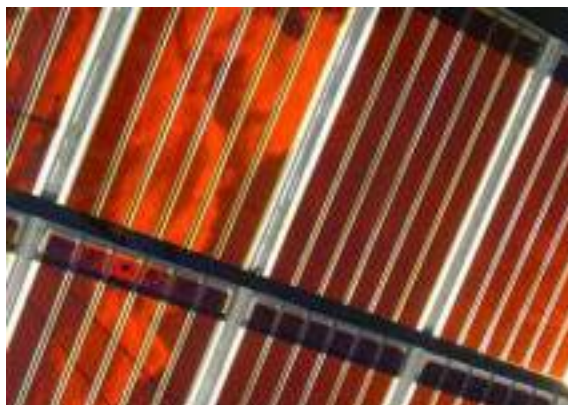
materijali. Do razdvajanja fotogenerisanih nosilaca u njima dolazi usled postojanja električnog polja na p-n spoju, koje nastaje kada elektron iz najniže nepopunjene molekulske orbitale donora pređe u najnižu nepopunjenu molekulsku orbitalu akceptorskog sloja. Dva sloja poseduju različit afinitet prema elektronu i energiju jonizacije, pa u direktnom kontaktu formiraju jaka električna polja koja efikasnije od standardnih p-n spojeva razdvajaju fotogenerisane nosioce naelektrisanja. Postoje i modifikacije dvoslojnih ćelija kod kojih su akceptorski i donorski materijali kontrolisano ili heterogeno izmešani. Materijali koji se uobičajeno koriste kod organskih ćelija su konjugovani polimeri ili derivati fullerena, a najveće efikanosti ovih ćelija iznose $10,7 \pm 0,3\%$ za površinu otvora od $1,013 \text{ cm}^2$, odnosno $9,1 \pm 0,3\%$ za minimodul od $25,04 \text{ cm}^2$, i $6,8 \pm 0,2\%$ za modul od $395,9 \text{ cm}^2$ [13].



Slika 1.5. Šematski prikaz osnovnih tipova organskih (polimernih) ćelija: a) jednoslojna ćelija, b) homogena dvoslojna ćelija (desno).

Solarne ćelije sa fotoosetljivom bojom (DSSC) predstavljaju profitabilnu alternativu komercijalizovanim uređajima prethodnih generacija. Osnova ovih ćelija jeste poluprovodni film titan(IV)-oksida na koji je adsorbovan monosloj fotoosetljive boje. Uloga boje je da apsorbuje zračenje, dok TiO_2 osim mehaničke potpore boji obezbeđuje i protok fotogenerisanih elektrona. Sistem sadrži i redoks elektrolit i pomoćnu platinsku elektrodu, čijim udruženim dejstvom električna energija nastaje bez nepovratnih hemijskih reakcija u sistemu. Najveća zabeležena efikasnost ovih

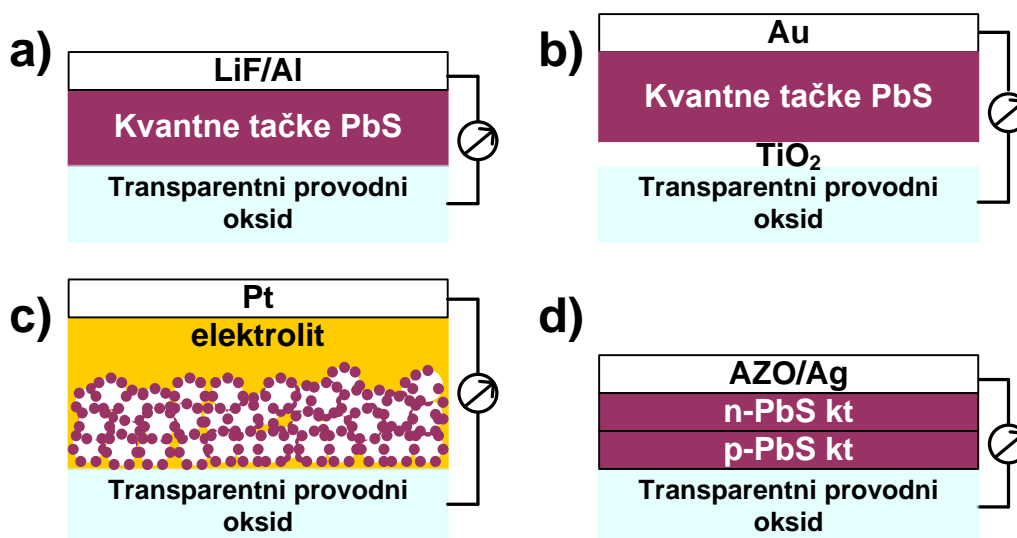
ćelija sa rutenijum(II)-porfirinskim ili polipiridinskim bojama iznosi $11,9 \pm 0,4\%$ za površinu od $1,005 \text{ cm}^2$, odnosno $9,9 \pm 0,4\%$ za minimodul od $17,11 \text{ cm}^2$ [13].



Slika 1.6. *Komercijalna solarna ćelija sa fotoosetljivom bojom (DSSC) instalirana na prozoru.*

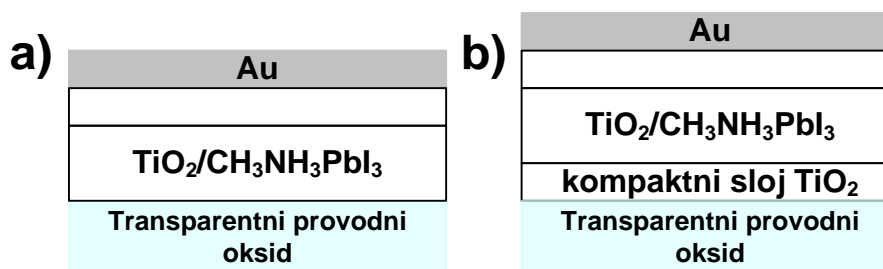
Grupa autora iz Japana nedavno je predstavila dva nova kompleksna jedinjenja sa silanim i karboksilnim vezivnim grupama, koje zajednički apsorbuju zračenje, beležeći pritom efikasnosti fotokonverzije do $14,7\%$ [14]. S obzirom na to da su DSSC predmet istraživanja ove disertacije, biće detaljnije opisane u nastavku rada.

Koloidne poluprovodne kvantne tačke poslednjih godina privlače veliku pažnju, jer osim što imaju ulogu fotoosetljive komponente u fotoelektrohemijskim ćelijama, služe i kao medijumi za transport naelektrisanja. Koloidne kvantne tačke su poluprovodni nanometarski kristaliti okruženi molekulima površinski aktivnih supstanci, i tako dispergovani u rastvaraču. Koloidne kvantne tačke procesiraju se u tanke filmove tehnikama nanošenja u spreju, nanošenja u kapljici, kao i „spin-coating“ ili „dip-coating“ tehnikama. Daljim hemijskim tretmanom filmovi se kompaktiraju, što povećava transport elektrona, smanjuje površinski zarobljena stanja pasivizacijom dostupnih površina i eliminiše nečistoće [15]. Postoji nekoliko konfiguracija solarnih ćelija koje obuhvataju i slojeve kvantnih tačaka, prikazanih na slici 1.7: a) Šotkijeve ćelije (metal u kontaktu sa slojem kvantnih tačaka PbS ili PbSe) [16], b) heterospojevi (n-tip oksida u diodnom spoju sa p-kvantnim tačkama) [17], c) ćelije sa kvantnim tačkama umesto molekula fotoosetljive boje [18], d) ćelije sa kvantnim spojevima (p-kvantne tačke u diodnom spoju sa n-kvantnim tačkama) [19].



Slika 1.7. Različite konfiguracije ćelija sa kvantnim tačkama. a) Šotkijeva ćelija koja beleži efikasnost od 5,2% [16]. b) Ćelija sa heterospojevima sa efikasnošću od 5,1% [17]. c) Fotoelektrohemijska ćelija sa kvantnim tačkama CdSe kao fotoosetljivom komponentom (efikasnost 1,83%) [18]. d) Ćelija sa kvantnim p-n spojem efikasnosti 5,17% [19].

Perovskitske solarne ćelije (slika 1.8) otkrivene su 2009. godine, zahvaljujući grupi japanskih naučnika [20]. U osnovi, reč je o fotoelektrohemijskim ćelijama koje koriste halidne perovskite formule $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=Cl, Br, I) kao fotoosetljivu komponentu.



Slika 1.8. Dve najčešće konfiguracije perovskitskih ćelija. a) Ćelija bez kompaktnog sloja n-poluprovodnika koja beleži efikasnost od 13,0% pri osvetljenju od $49,8 \text{ mW cm}^{-2}$ [21]. b) Ćelija sa kompaktnim slojem n-poluprovodnika. U zavisnosti od načina pripreme slojeva i odabira sloja za odvođenje šupljina, ćelije beleže efikasnosti u rasponu od 15,4-16,7% [22,23].

Prve ćelije ove klase imale su efikasnost do 3,81% [20]. Zamenom elektrolita slojem materijala za odvođenje šupljina (HTM, eng. hole transport materials),

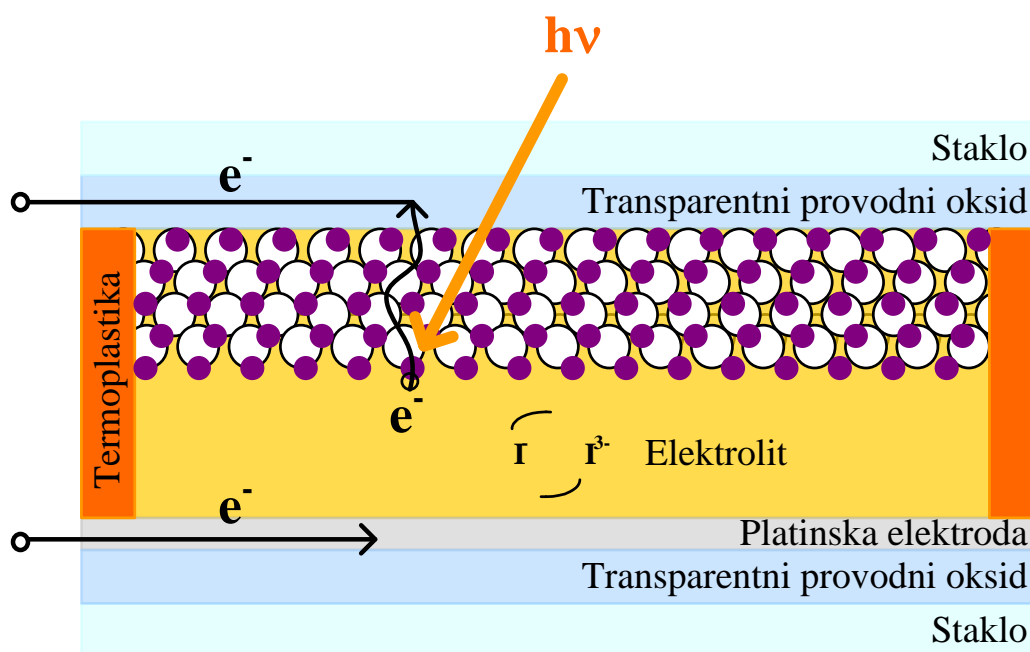
fotonaponski parametri ćelija drastično su poboljšani [21–25], pa ćelije beleže efikasnosti i do 16,7% [23].

1.2. Solarne ćelije sa fotoosetljivom bojom

1.2.1. Osnovne komponente i operativni mehanizam

Tipična solarna ćelija sa fotoosetljivom bojom sastoji se od tri komponente: fotoaktivne anode, pomoćne elektrode i elektrolita, koji ispunjava prostor između elektroda. Zbog mogućeg neželjenog isparavanja elektrolita, koje utiče na dugoročne performanse, ćelije se zaptivaju toplim presovanjem termoplastične folije, koja se postavlja između elektroda (slika 1.9).

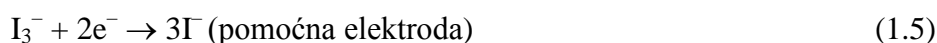
Fotoaktivna anoda se često naziva „srcem“ DSSC [26], jer predstavlja ključnu komponentu u procesu konverzije Sunčeve u električnu energiju. Anodu čini debeli poluprovodni film (uglavnom TiO_2), na čijoj površini je adsorbovan monosloj fotoosetljive boje, uobičajeno metal-organskog kompleksa na bazi Ru(II).



Slika 1.9. Šematski prikaz tipične solarne ćelije sa fotoosetljivom bojom.

Smisao fotosenzitivizacije jeste u prevazilaženju inače slabe apsorpcione moći oksidne potpore. Naime, širina zabranjene zone TiO_2 iznosi $\approx 3,2$ eV, što znači da sâm oksid ne može da apsorbuje vidljivu svetlost talasnih dužina u opsegu 390–790 nm, pa je neophodno prisustvo komponente koja je osetljiva u ovom delu spektra, ali i bliskoj infracrvenoj oblasti.

Za razliku od konvencionalnih solarnih ćelija p-n tipa, procesi apsorpcije zračenja i transporta fotogenerisanih nosilaca su dva razdvojena procesa kod DSSC. Po prodoru zračenja u ćeliju kroz transparentno staklo, dolazi do pobuđivanja molekula boje, te prelaska elektrona iz osnovnog (B) u pobuđeno stanje (B*) (tzv. fotoekscitacija), opisanim jednačinom (1.1). Pobuđeni nivo elektrona nalazi se tik iznad Fermijevog nivoa TiO₂, pa pobuđeni elektron boje ulazi u provodnu zonu TiO₂, što uzrokuje oksidaciju molekula boje (1.2). Otpušteni elektron se transportuje difuzijom kroz mrežu čestica TiO₂ do spoljašnjeg električnog kola (1.3). Gubitak elektrona boja kompenzuje preko elektrolita (1.4), dok se obnavljanje elektrolita elektronima iz spoljašnjeg električnog kola (I₃⁻/I⁻) odvija na pomoćnoj elektrodi, napravljenoj od katalitičkog materijala, najčešće platine (1.5). Na ovaj način dolazi do generisanja električne energije bez nepovratnih hemijskih reakcija u sistemu, što celokupni proces čini samoodrživim.

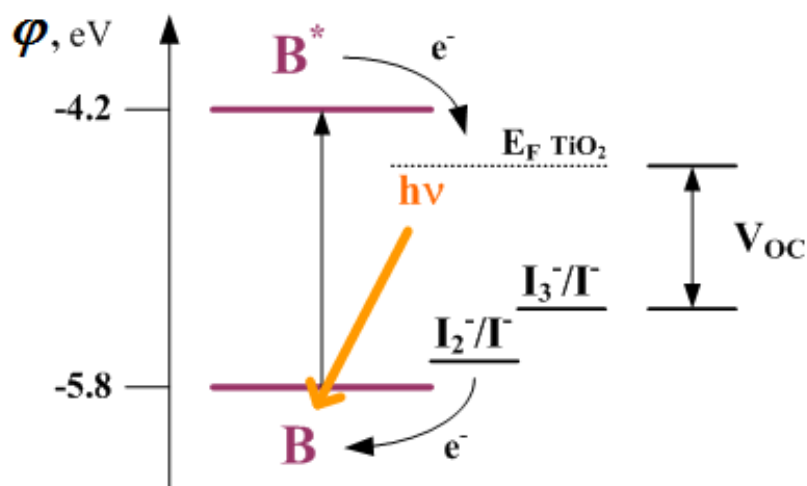


Najzastupljeniji elektroliti u DSSCs su oni na bazi I₃⁻/I⁻ para, koji su i komercijalizovani, zahvaljujući boljim performansama u poređenju sa alternativnim rešenjima na bazi Br⁻/Br₃⁻, SCN⁻/(SCN)₃⁻ SeCN⁻/(SeCN)₃⁻, kao i koordinacionim jedinjenjima na bazi Co(II)/Co(III) i Cu(I)/Cu(II). Pod dobrim performansama podrazumevaju se odlična rastvorljivost ovih jona u odgovarajućim rastvaračima, slaba apsorpcija zračenja, povoljan redoks potencijal i sposobnost veoma brze regeneracije boje [27]. Iako postoje određena neslaganja po pitanju tačnog mehanizma dejstva elektrolita prilikom regeneracije boje, smatra se da je u pitanju dvostepeni

proces transfera naelektrisanja koji podrazumeva nastanak intermedijarnih I_2^- -jona (1.6) i njihovu dalju transformaciju u I_3^- -jone (1.7).



Od posebne važnosti jeste uticaj redoks potencijala elektrolita na vrednost optimalnog optičkog procepa boje (eng. optical band gap), koji predstavlja razliku pobuđenog i osnovnog stanja elektrona u molekulu boje (prikazan na slici 1.10. kao razlika B^*-B).

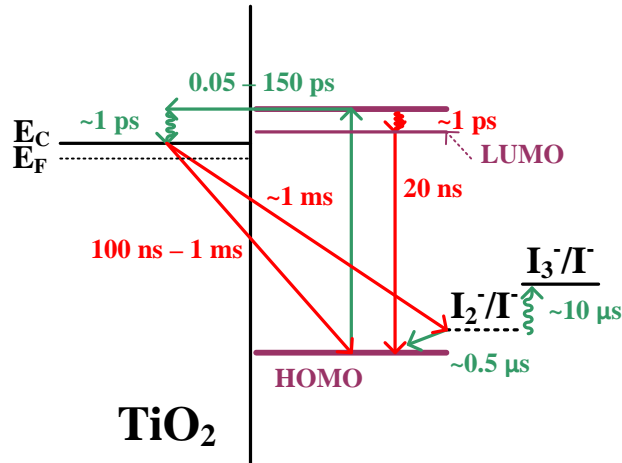


Slika 1.10. *Energetski bilans procesa u solarnoj ćeliji sa fotoosetljivom bojom.*

Energetski bilans procesa u tipičnoj DSSC prikazan je na slici 1.10. Optimalni optički procep boje iznosi oko 1,6 eV, dok gubici usled dejstva elektrolita iznose oko 0,5 V. Ako od vrednosti optičkog procepa oduzmemo i gubitke nastale usled prelaska elektrona sa boje u TiO_2 , dobijamo vrednost napona otvorenog kola (V_{OC}). Drugi način definisanja V_{OC} jeste razlika Fermijevog nivoa elektrona u TiO_2 (E_F) i redoks-potencijala elektrolita. Vrednost napona otvorenog kola kreće se u opsegu 0,7–0,8 V za TiO_2 i predstavlja jedan od osnovnih parametara operativne solarne ćelije.

Zaključujemo da na energetski bilans u DSSC utiču tri komponente: redoks potencijal elektrolita, vrednosti energija LUMO (najniža nezauzeta molekulska orbitala, eng. Lowest Unoccupied Molecular Orbital) i HOMO (najviša zauzeta

molekulska orbitala, eng. Highest Occupied Molecular Orbital) boje i vrednost Fermijevog nivoa (najviši popunjeni energetski nivo na apsolutnoj nuli) poluprovodnika.



Slika 1.11. Dinamika procesa u solarnim ćelijama sa fotoosetljivom bojom.

Entalpijsku pogonsku silu za prelazak elektrona u provodnu zonu TiO_2 predstavlja razlika između LUMO nivoa boje i provodne zone TiO_2 (E_C), dok pogonsku silu za regeneraciju boje predstavlja razlika redoks potencijala elektrolita i HOMO nivoa boje (slika 1.11). Nesavršenost procesa ogleda se u neželjenim, konkurentnim procesima prelaska elektrona u TiO_2 (na slici 1.11. predstavljeni su crvenim strelicama). To su prelazak elektrona boje iz ekscitovanog u osnovno stanje, rekombinacija propuštenog elektrona sa oksidovanom bojom pre njene regeneracije i prihvatanje elektrona od strane elektrolita. Do rekombinacije elektrona i elektrolita dolazi na međufaznoj granici provodnog oksida i elektrolita, ukoliko se elektron primakne na rastojanje manje od 3 nm, koje omogućava njegovo „tunelovanje“. U cilju sprečavanja ovih rekombinantnih procesa, često se pre mezoporoznog debelog sloja TiO_2 , na transparentno provodno staklo deponuje tanki kompaktni sloj TiO_2 , tzv. blokirajući sloj [28–31]. Posledica prisustva kompaktnog sloja ogleda se u porastu fotostruje u odnosu na osnovnu konfiguraciju ćelije.

1.2.2. Uloga fotoosetljive boje

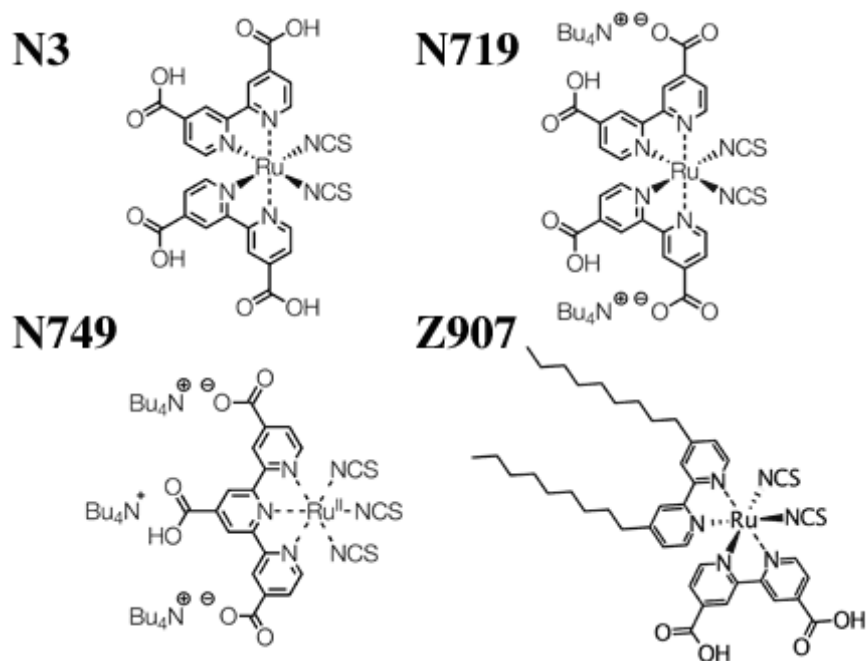
Iz prethodno opisanog operativnog mehanizma solarne ćelije jasno je da boja igra važnu ulogu u procesu konverzije zračenja u električnu energiju. Molekulski inženjering novih i efikasnijih metal-organskih kompleksa jedan je od glavnih istraživačkih pravaca u oblasti DSSC. Cilj je sintetisati senzitivizator sa visokim apsorpcionim koeficijentom u vidljivom delu spektra i velikim afinitetom ka TiO_2 , da bi se postigla što veća pokrivenost površine bojom. Osim toga, energetski nivo ekscitovane boje mora biti 0,2-0,3 V iznad provodne zone TiO_2 da bi se obezbedio efikasan prelazak elektrona. Komercijalizacija DSSC naročito zavisi od stabilnosti senzitivizatora, pa je neophodno da senzitivizator ima rok upotrebe najmanje dvadeset godina bez značajnije degradacije. Za razliku od amornog silicijuma, koji trpi degradaciju usled Staebler-Vronski (Staebler–Wronski) efekta, stabilnost DSSC potvrđena je intenzivnim testovima ubrzanog upijanja svetlosti. Evropski konzorcijum je potvrdio stabilnost fotostruje ispitivane ćelije tokom 8500 h upijanja svetlosti pri osvetljenju od 250 mW cm^{-2} [32], što odgovara za oko 56 miliona ciklusa boje bez značajne degradacije. Od otkrića DSSC ispitana je mogućnost senzitivizacije TiO_2 mnogim jedinjenjima, među kojima se naročito izdvajaju: d^6 -kompleksi prelaznih metala, d^{10} -kompleksi bakra, organosilicijumska jedinjenja i porfirini.

1.2.3. Polipiridinski kompleksi rutenijuma(II)

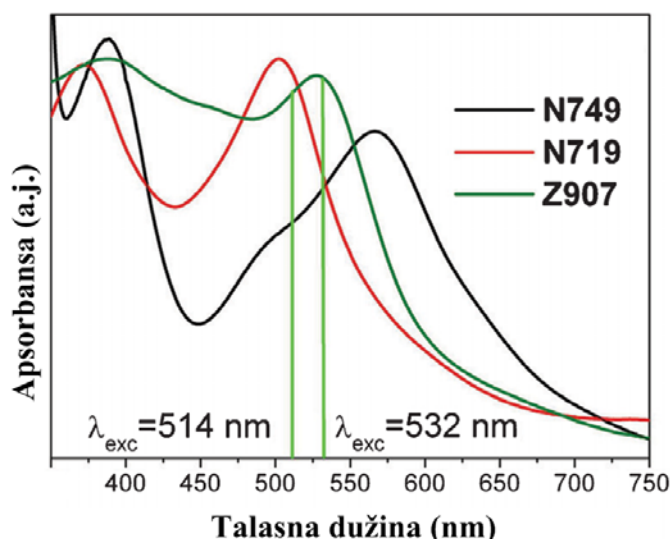
Polipiridinski kompleksi Ru(II) sa tiocijanatnim ligandima predstavljaju najčešće korišćene fotoosetljive boje, od trenutno dostupnih na tržištu, zahvaljujući visokim efikasnostima fotokonverzije i dugoročnoj stabilnosti. Visoke efikasnosti ovih boja posledica su intenzivnog transfera naelektrisanja između metalnog centra i liganada (eng. metal to ligand charge transfer, MLCT) u vidljivoj oblasti spektra i dobre adsorpcije liganada na površinu TiO_2 , preko karboksilnih grupa (COO^-). Boje poznate po komercijalnim nazivima, a poređane po rastućoj stabilnosti: N3, N719, N749 i Z907 (slika 1.12), posebno se ističu po performansama. Prvo komercijalizovano jedinjenje iz ove klase je N3-boja, sa najvećom zabeleženom efikasnošću od 10,0%, pri osvetljenju od 96 mW cm^{-2} [33]. Molekulskim inženjeringom osnovne N3-boje, dobijene su efikasnije varijante: „crna“ N749-boja sa

efikasnošću od 10,4% na 100 mW cm^{-2} , te N719-boja, sa efikasnošću od 11,18% na 100 mW cm^{-2} [34,35].

Pojednostavljeni postupak sinteze kompleksa koji podrazumeva upotrebu samo jednog reakcionog suda polazeći od rutenijum(III)-hlorida i odgovarajućih liganada (eng. one pot synthesis), za rezultat je dao Z907-boju [37]. Boja se ističe i izuzetnom stabilnošću, jer nakon 1000 h rada pri temperaturnom opterećenju od $80 \text{ }^\circ\text{C}$ zadržava čak 94% prvobitnih performansi. Odlikuje je visoka apsorpcija u vidljivoj oblasti spektra (slika 1.13), dok najveća efikasnost ćelija sa ovom bojom iznosi 6,2% pri 100 mW cm^{-2} [37]. Manja efikasnost u poređenju sa ćelijama koje sadrže druge komplekse iz ove klase, kompenzovana je pet puta nižom cenom u poređenju sa efikasnijom N749-bojom (295 CHF naspram 1555 CHF za 1 g praha) [36].



Slika 1.12. Strukturne formule najpoznatijih komercijalizovanih rutenijumskih boja: (N3) *cis*-diizotiocijanato-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilna kiselina) rutenijum(II), (N719) *cis*-diizotiocijanato-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilato) rutenijum(II) bis(tetrabutilamonijum), (N749) triizotiocijanato-(2,2':6',6''-terpiridil-4,4',4''-trikarboksilato) rutenijum(II) tris(tetra-butilamonijum), (Z907) *cis*-diizotiocijanato-(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilna kiselina)-(2,2'-bipiridil-4,4'-dinonil) rutenijum(II) [36].



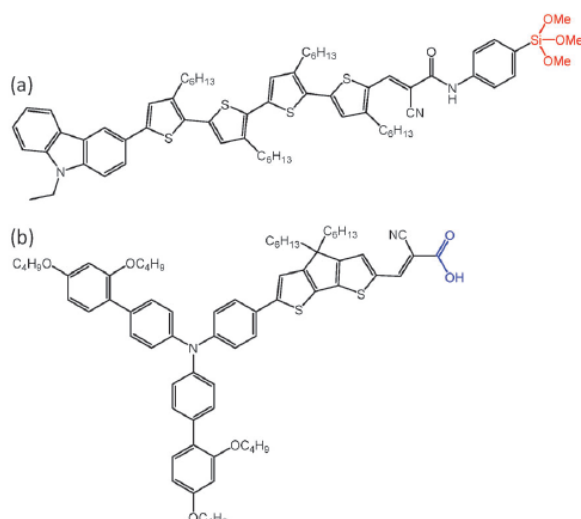
Slika 1.13. Apsorpcioni spektri tri najčešće korišćene komercijalne rutenijumske boje [38]

1.2.4. Alternativna rešenja za fotoosetljivu boju

S obzirom na d^6 -elektronsku konfiguraciju Ru(II) i ostalih elemenata 17. grupe periodnog sistema, sintetisani su i metal-organski kompleksi na bazi **Os(II)** i **Fe(II)**. Kompleksi Os(II) pokazuju poboljšanu apsorpciju u dalekoj vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti, ali slabija apsorpcija u ostatku vidljive oblasti ograničava njihovu primenu u solarnim ćelijama [39–41]. Ideja da se Ru(II) zameni gvoždem(II) potiče od činjenice da su prekursorska jedinjenja gvožđa desetostruko jeftinija u odnosu na prekursorska jedinjenja rutenijuma, međutim fotonaponski parametri ćelija sa kompleksima gvožđa ipak nemaju naročitu praktičnu perspektivu ($V_{OC}=360$ mV, $J_{SC}=290 \mu A cm^{-2}$) [42,43].

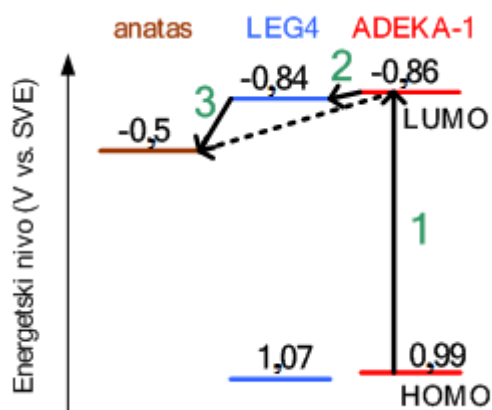
d^{10} -kompleksi Cu(I) privlače pažnju, zahvaljujući dugačkim vremenima života fotoekscitovanih stanja, a njihove strukture variraju u zavisnosti od izbora funkcionalnih liganada. Kompleksi koji sadrže 1,10-fenantrolin pokazuju efikasnost od 2,2% ($J_{SC}=4,69$ mA cm^{-2} , $V_{OC}=570$ mV) [44], dok kompleksi sa ligandom 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksilne kiseline rezultuju efikasnošću i do 3,0% ($J_{SC}=7,3$ mA cm^{-2} , $V_{OC}=0,59$ V) [45,46].

Najnoviji istraživački pravac u oblasti fotoosetljivih boja isključuje prisustvo relativno skupih metalnih centara poput Ru(II) ili Os(II), a zasniva se na upotrebi **organosilicijumskih jedinjenja**, koja imaju veliki hemijski potencijal za vezivanje na metaloksidne površine, usled formiranja Si–O–Me veza (Me–metal) [14].

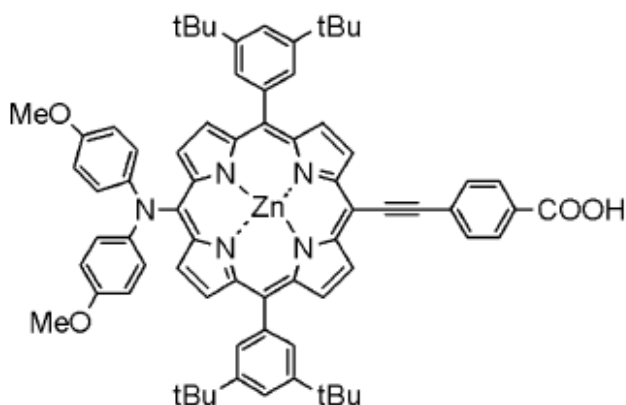


Slika 1.14. Molekulske strukture organosilicijumskih boja koje kuplovanim dejstvom ostvaruju efikasnost fotokonverzije od 14,3%. (a) ADEKA-1, jedinjenje koje se za TiO_2 vezuje preko sililne grupe. (b) jedinjenje LEG4 [14].

Iako je ovaj istraživački pravac u povoju, efikasnosti koje beleže ćelije sa organosilicijumskim bojama (slika 1.14) su veće od efikasnosti ćelija sa Ru(II)-kompleksima, pa se očekuje komercijalizacija ovih jedinjenja. Najveća efikasnost fotokonverzije od 14,3% (pri osvetljenosti od 100 mW cm^{-2} , $J_{\text{SC}}=18,27 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}}=1,014 \text{ V}$) ostvarena je sa fotoanodom koja je ko-senzitivizirana upotrebom jedinjenja LEG4 i ADEKA-1 [14], a bilans celokupnog procesa prikazan je na slici 1.15.



Slika 1.15. Šematski prikaz separacije naelektrisanja u slučaju ko-senzitivizacije titan-dioksida organosilicijumskim bojama ADEKA-1 i LEG4. (1) fotoekscitacija, (2) transfer elektrona sa ADEKA-1 na LEG4, (3) prelazak elektrona sa LEG4 na TiO_2 . Na ordinati je prikazan potencijal standardne vodonične elektrode [14].



Slika 1.16. Senzitivizator na bazi porfirina [50].

Porfirini (slika 1.16) su ciklični tetrapiroli koji poseduju specifična fotohemijiska svojstva, u prvom redu dobru apsorpciju svetlosti u bliskoj infracrvenoj oblasti, a imaju ulogu u prirodnim fotosintetskim procesima [47]. Sintetičke varijante ovih jedinjenja sa različitim metalnim centrima predmet su interesovanja mnogih istraživačkih grupa [48-54].

Najveće efikasnosti ćelija sa porfirinskim fotoosetljivim bojama variraju od 6,0% (pri osvetljenosti od 100 mW cm^{-2} , $J_{SC}=13,6 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC}=701 \text{ mV}$) [52], preko 7,1% (pri osvetljenosti od 100 mW cm^{-2} , $J_{SC}=14,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC}=680 \text{ mV}$) [48], do impresivnih 11,9% (pri osvetljenosti od $99,5 \text{ mW cm}^{-2}$, $J_{SC}=17,3 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC}=965 \text{ mV}$) [52].

1.2.5. Komparativne prednosti ćelija sa fotoosetljivom bojom

Kao što je već napomenuto u uvodnim poglavljima disertacije, solarne ćelije sa fotoosetljivom bojom smatraju se ekonomičnom zamenom za silicijumske ćelije, koje su trenutno najzastupljenije na tržištu fotonaponskih uređaja. Cena dostupnih silicijumskih panela je oko 250–350 \$/m², dok gruba procena troškova materijala za izradu solarnih ćelija sa fotoosetljivom bojom iznosi 45-120 \$/m² [55,56]. Iako proces izrade ćelija sa fotoosetljivom bojom podrazumeva niz operacija kao što su: priprema supstrata, depozicija TiO₂, senzitivizacija filmova TiO₂ bojom, kalcinacija, sastavljanje i zaptivanje elektroda, bušenje pomoćne elektrode i punjenje elektrolitom, proračun troškova radne snage ne prelazi 18 \$/m². S druge strane, cena električne energije iz silicijumskih ćelija je do 70% niža od cene normalizovane električne energije iz konvencionalnih izvora [57], što dodatno promovise proces komercijalizacije DSSC.

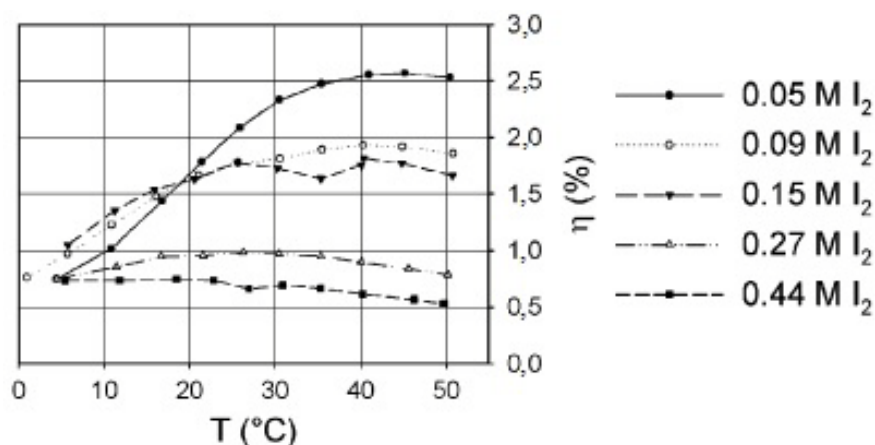
Sa aspekta proizvodnje i performansi ćelija, postoji čitav niz povoljnosti koje nisu izražene kod drugih tipova ćelija. Pre svega, od izuzetnog značaja je netoksičnost materijala koji se koriste za izradu ovih ćelija, ali i relativno laka dostupnost komponenata. Titan(IV)-oksid je jedan od najpopularnijih netoksičnih nanomaterijala današnjice i primenjuje se u solarnim ćelijama [58], fotokatalizi [59-63], proizvodnji vodonika [64,65], sensorima [66,67], kozmetici [68], industriji boja [69] itd. S druge strane, solarni materijali poput CdTe, CdS ili H₂Se (agens pri selenizaciji u postupku izrade CIGS ćelija) su po svojoj prirodi veoma toksični. Proizvodnja kristalnog silicijuma, kao najzastupljenijeg materijala u solarnoj industriji ima nekoliko kritičnih faza po očuvanje životne sredine. Sečenje silicijumskih poluga, prilikom pravljenja supstratnih pločica, dovodi do pojave prašine koja stvara disajne probleme radnicima u proizvodnji i na održavanju opreme, uprkos nošenju zaštitnih maski. Upotreba gasa silana u proizvodnom postupku, dovodi do čestih spontanih eksplozija gasa. Sinteza silana i trihlorsilana (koristi se za prečišćavanje polaznog silicijuma) je takođe kritična faza, jer je jedan od sporednih proizvoda ekstremno toksični silicijum(IV)-hlorid, koji burno reaguje sa vodom, a izaziva opekotine na koži, disajne probleme i iritira oči i kožu [70].

Važna prednost u proizvodnji ćelija sa fotoosetljivom bojom jeste da proizvodni proces ne zahteva sterilne ambijentalne uslove, te da ne postoje rigidni zahtevi u pogledu procesne opreme koja se koristi, radi sprečavanja eventualnih

kontaminacija, jer čistoća komponenata ne mora imati presudan uticaj na konačne performanse. Ipak, kod sintetskih postupaka titan(IV)-oksida primećeno je da upotreba metalnog laboratorijskog pribora može dovesti do neželjene inkorporacije gvožđa u finalni proizvod, pa se preporučuje rad sa plastičnim priborom. Osim toga, zbog moguće degradacije fotoosetljive boje prilikom dužeg izlaganja jakom intenzitetu svetlosti, senzitivizacija filmova i dalje operacije do finalnog sklapanja ćelije moraju se izvoditi u slabo osvetljenim prostorijama [71].

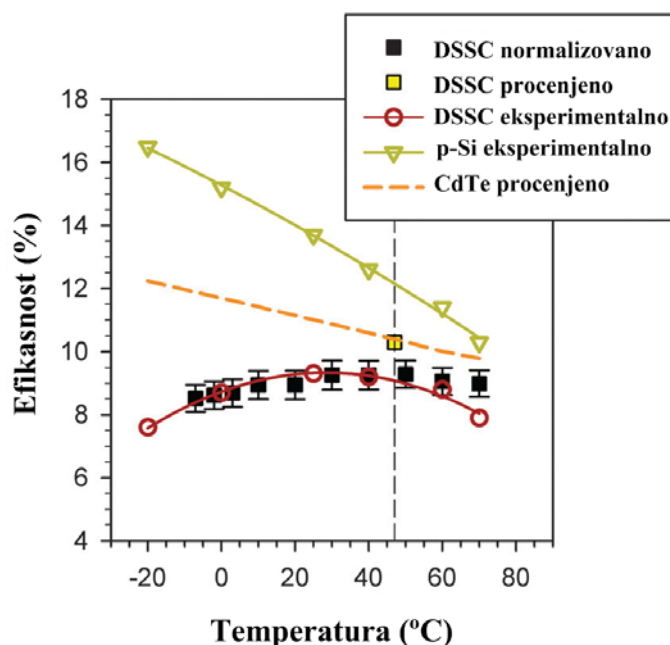
Faza kalcinacije filmova izvodi se pri relativno niskim temperaturama ($< 550\text{ }^{\circ}\text{C}$), što je velika prednost u poređenju sa uobičajenim tankoslojnim tehnologijama za dobijanje CdTe (do $900\text{ }^{\circ}\text{C}$), CIGS (do $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$), ili konvencionalnim postupcima za dobijanje monokristalnog silicijuma (temperatura topljenja silicijuma iznosi 1683 K). Sama tehnika depozicije titan(IV)-oksida u film je trivijalna i uglavnom se svodi na sito štampu TiO_2 pasta (eng. screen printing), nanošenje paste sečivom (eng. doctor blade) ili nanošenje disperzije u spreju (eng. spray deposition). Sastav pasti može da varira, kao i fizičko-hemijska svojstva funkcionalnog poluprovodnog materijala (morfologija, struktura, opto-elektronska svojstva), što je bitna razlika u odnosu na konvencionalne ćelije ranijih generacija kod kojih su osobine funkcionalnih materijala strožije definisane. Konfiguracija DSSCs omogućava upotrebu elektroda različitih geometrija, fleksibilnih supstrata male gustine, raznih elektrodnih materijala [72,73], tj. inovativne korekcije prvobitnog dizajna [74].

Naročita prednost solarnih ćelija sa fotoosetljivom komponentom je njihova funkcionalnost u širokom opsegu temperatura. Grupa autora ispitala je ponašanje ćelija u opsegu temperatura koje podražavaju realne uslove za spoljnu primenu ($5\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$) i utvrdila da pri povišenim temperaturama opada otpornost elektronskom transportu, te dolazi do povećanja struje kratkog spoja (I_{SC}) i ukupne efikasnosti fotokonverzije (slika 1.17). Ovakvo ponašanje uočeno je pri tipično korišćenim koncentracijama jodidnih jona ($0,05\text{--}0,15\text{M } \Gamma$) u rastvoru elektrolita [75]. Na povišenim temperaturama dolazi do smanjenja otpornosti transportu naelektrisanja na međufazama TiO_2 /boja/elektrolit, i smanjenja otpornosti transportu naelektrisanja kroz supstrat, pa dolazi do porasta FF i I_{SC} . Rast ova dva parametara prevazilazi blago opadanje V_{OC} , što za posledicu ima porast efikasnosti fotokonverzije [75].



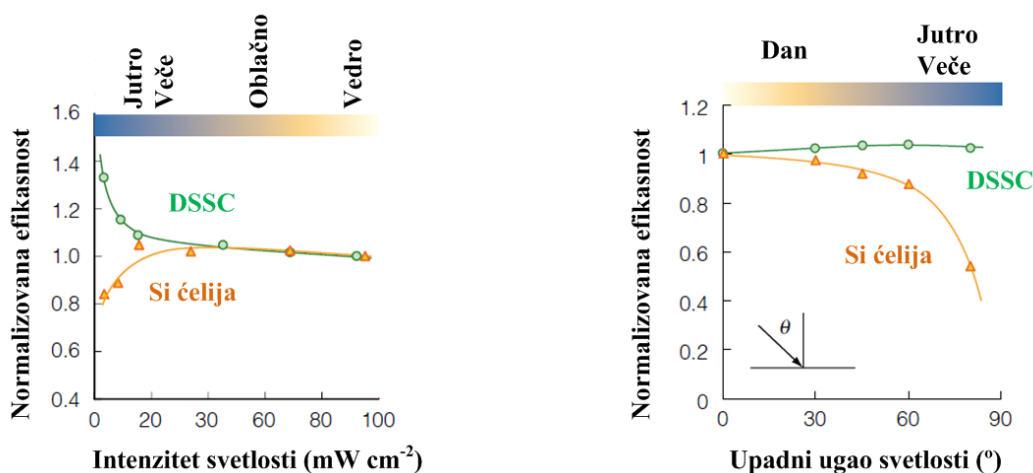
Slika 1.17. Zavisnost efikasnosti solarnih ćelija sa fotoosetljivom bojom od temperature [75].

Do sličnih zaključaka došla je i druga grupa autora [76], a osim operative funkcionalnosti u temperaturnom opsegu $-7 - 70$ °C, pokazana je i veća stabilnost u poređenju sa p-Si ćelijama, koje beleže značajan pad efikasnosti (slika 1.18). Pad napona otvorenog kola na povišenim temperaturama (> 40 °C), primećen i kod drugih autora [75], objašnjen je učestalijim rekombinacijama, dok se opadanje struje kratkog spoja (I_{SC}), idući ka na nižim temperaturama, objašnjava ograničenom difuzijom jodid-jona u rastvoru elektrolita.



Slika 1.18. Zavisnost efikasnosti fotokonverzije različitih tipova solarnih ćelija od temperature [76].

Pored temperaturne stabilnosti, solarne ćelije sa fotoosetljivom bojom poseduju još funkcionalnih osobina koje ih izdvajaju od komercijalizovanih tipova ćelija, a to su relativna nezavisnost efikasnosti fotokonverzije od upadnog ugla zračenja i porast efikasnosti na nižim osvetljenjima (slika 1.19). Ove dve karakteristike daju im praktičnu prednost u uslovima ograničenog ili izrazito smanjenog osvetljenja (jutro, veče, kišni dani, oblačni dani, pozicije na fasadama zgrada) [77]. Rezultati ispitivanja na otvorenom pokazala su da moduli ćelija sa fotoosetljivom bojom proizvode 1,2 puta veću snagu od modula polikristalnog silicijuma identične nominalne izlazne snage, kada se postave na južnoj strani nosećeg objekta pod uglom od 30° , odnosno 1,4 puta veću snagu kada se postave na severni zid objekta, gde Sunčeva svetlost ni u jednom trenutku ne pada direktno na modul [77].



Slika 1.19. (levo) Zavisnost efikasnosti fotokonverzije od intenziteta svetlosti. (desno) Zavisnost efikasnosti fotokonverzije od upadnog ugla zračenja [preuzeto i prilagođeno iz 77].

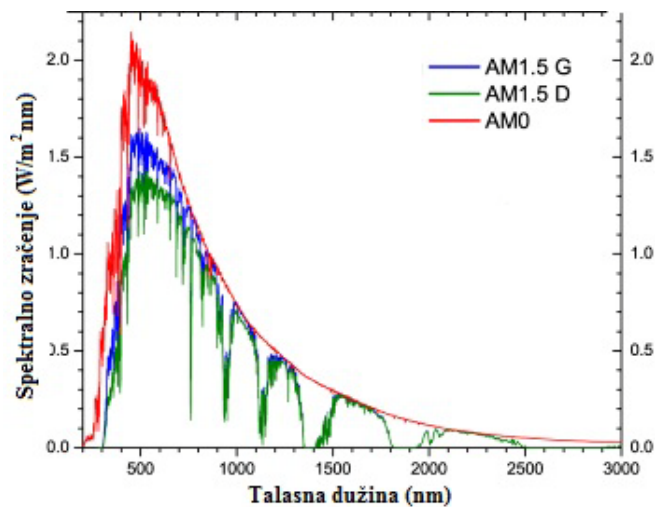
1.2.6. Efikasnost fotokonverzije solarnih ćelija

Efikasnost fotokonverzije, izražena u procentima, izračunava se na osnovu podataka dobijenih snimanjem strujno-naponske karakteristike (polarizacione krive) operative DSSC, tokom kojeg je ćelija osvetljena simuliranim Sunčevim zračenjem. Za standardizovana merenja i poredivost sa rezultatima drugih istraživačkih grupa, ustanovljen je referentni AM1.5G spektralni odziv simuliranog Sunčevog zračenja.

AM (eng. air mass) predstavlja relativni odnos putanje Sunčevog zraka kroz atmosferu i debljinu atmosfere, koja se može izračunati pomoću jednačine:

$$AM = \frac{L}{L_0} \approx \frac{1}{\cos(z)} \quad (1.8),$$

gde L predstavlja dužinu putanje zračenja kroz atmosferu, L_0 predstavlja dužinu putanje koja je normalna na Zemljinu površinu u nivou mora, z ugao zenita. U zavisnosti od ugla zenita i pozicije na Zemlji razlikujemo AM0 ($z = 0^\circ$, pozicija iznad atmosfere), AM1 ($z = 0^\circ$, u nivou mora), AM1.5 ($z = 48.2^\circ$, u nivou mora), AM2.0 ($z = 60.1^\circ$, u nivou mora). Najveći broj naseobina na Zemlji smešten je na geografskim širinama gde je upadni ugao Sunčevog zračenja blizak vrednosti AM1.5 (poštujući varijacije godišnjih doba i oblačnosti), pa se ovaj standard uzima kao zbirni godišnji prosek Sunčevog zračenja [78]. Dodatak G u nazivu standardnog spektra, odnosi se na globalno zračenje (eng. global), koje obuhvata direktno i difuziono Sunčevo zračenje (slika 1.20). Spektar koji obuhvata samo direktno zračenje obeležava se AM1.5D.



Slika 1.20. Uporedni prikaz različitih standardizovanih spektara [79].

Osim spektralnog odziva, efikasnost solarnih ćelija osetljiva je i na snagu zračenja, pa se standardizovana merenja izvode pri izlaznoj snazi simuliranog Sunčevog zračenja od 1000 W m^{-2} (100 mW cm^{-2}).

Merenjem strujnog odziva ćelije pri zadavanju otpora od nultog (maksimalna struja, I_{SC}) do beskonačnog opterećenja (napon otvorenog kola, V_{OC}), snima se strujno-naponska karakteristika solarne ćelije, koja ima karakterističan izgled prikazan

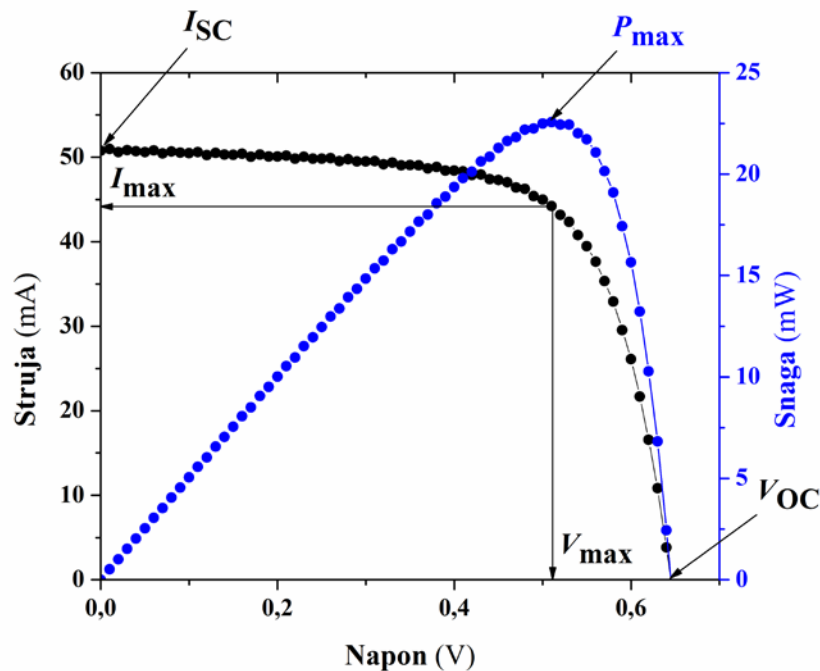
na slici 1.21. Iz ove krive dobijaju se optimalni radni uslovi solarne ćelije pomoću kojih se izračunavaju efikasnost i maksimalna izlazna snaga ćelije. Efikasnost se računa prema jednačini:

$$\eta = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC}}{P_{ind}} \cdot FF \quad (1.9),$$

gde je J_{SC} gustina struje kratkog spoja, V_{OC} napon otvorenog kola, P_{ind} snaga simuliranog Sunčevog zračenja, a FF faktor idealnosti. Faktor idealnosti je mera popunjenosti strujno-naponske karakteristike i predstavljen je sledećom jednačinom:

$$FF = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (1.10),$$

gde su J_{max} i V_{max} vrednosti gustine struje, odnosno napona koji odgovaraju maksimumu snage P_{max} . Dakle, faktor idealnosti predstavlja količnik maksimalne i teorijske gustine snage operativne ćelije i kreće se u opsegu 0,50-0,75 za ćelije sa sprovedenim električnim kontaktima (srebro ili zlato).



Slika 1.21. Strujno-naponska karakteristika referentne monokristalne silicijumske ćelije (100 mW cm^{-2} , $I_{SC}=50,4 \text{ mA}$, $V_{OC}=650 \text{ mV}$).

1.3. Titan(IV)-oksid kao fotoanodni materijal

Zahvaljujući velikoj rasprostranjenosti, netoksičnosti i niskoj ceni, ali pre svega povoljnim fizičko-hemijskim svojstvima, TiO_2 se primenjuje i za izradu senzora, služi za fotokatalitičku razgradnju otpadnih i toksičnih materija, koristi se kao pigment u kozmetičkim i prehrambenim proizvodima, predstavlja aktivnu komponentu u proizvodnji vodonika, što ga sveukupno čini jednim od atraktivnijih materijala današnjice.

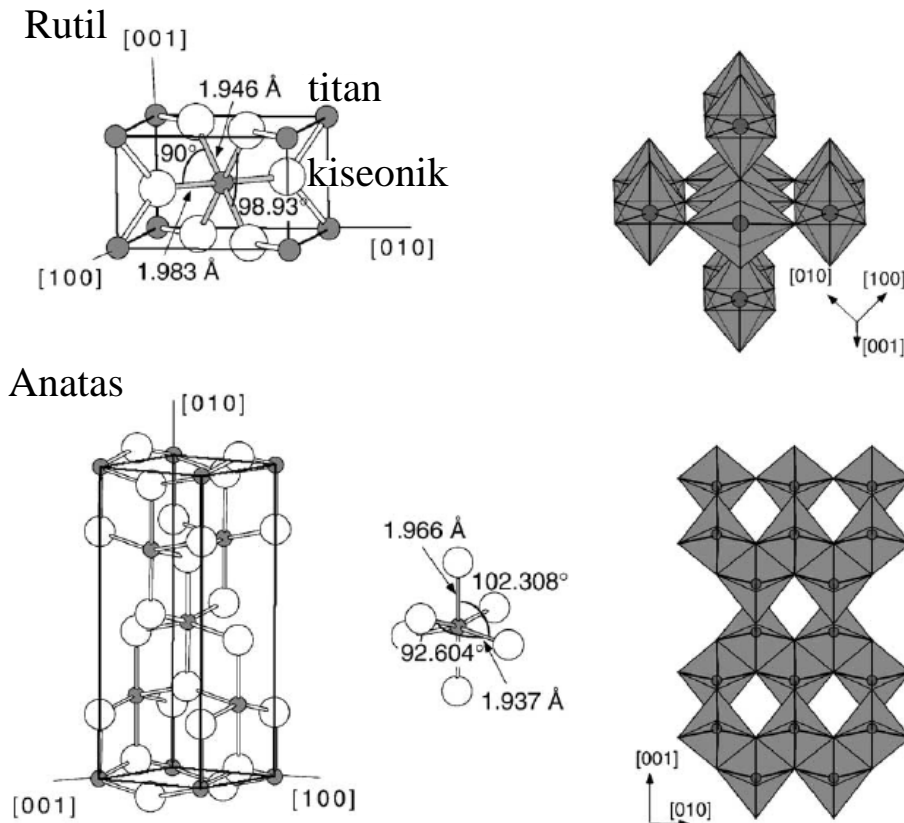
Prvobitne solarne ćelije sa fotoosetljivom bojom bazirane su na senzitivizaciji neoksidnih poluprovodnika poput n- i p-Si, n- i p-GaAs, n- i p-InP, koji su zbog nestabilnosti u prisustvu elektrolita pod osvetljenjem i nastanka fotokorozije, zamenjeni stabilnim oksidnim materijalima. Iako su mnogi drugi metalni oksidi, poput ZnO , Fe_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , CeO_2 , te ternarna jedinjenja poput SrTiO_3 i Zn_2SnO_4 našli primenu u DSSC, titan-dioksid za sada predstavlja neprevaziđeno rešenje sa aspekta fotonaponskih performansi [9].

1.3.1. Pregled značajnih fizičko-hemijskih svojstava TiO_2

TiO_2 postoji u tri poznata polimorfna oblika: rutil (tetragonalni kristalni sistem, $a=4,584$, $c=2,953$ Å, JCPDS broj: 89-4920), anatas (tetragonalni kristalni sistem, $a=3,777$, $c=9,501$ Å, JCPDS broj: 89-4921) i brukit (rombični kristalni sistem, $a=9,174$, $b=5,449$, $c=5,138$ Å, JCPDS broj: 76-1934) i nekoliko nosintetisanih polimorfa: kolumbinit, badelejit, holandit, ramsdelit i „bronz“. Iz ugla primene u solarnim ćelijama sa fotoosetljivom bojom od značaja su samo rutil i anatas (slika 1.22). Rutil je termodinamički najstabilnija modifikacija TiO_2 , za $1,2\text{--}2,8$ kcal mol⁻¹ stabilnija od anatas, ali se anatas smatra povoljnijim polimorfom za primenu u ćelijama, iako nema univerzalnog objašnjenja ove tvrdnje.

Provodna traka anatas leži 0,2 V niže od rutila, što omogućava ostvarivanje većeg fotonapona uz primenu istog redoks elektrolita [80,81]. Osim toga, dokazano je da je difuzioni koeficijent elektrona u provodnoj zoni anatas veći nego u rutilu, što dodatno ide u prilog činjenici da je anatas povoljnija struktura [82]. Neki autori pretpostavljaju da razlog boljih rezultata ćelija sa anatasom leži u strukturi i hemijskom sastavu površine TiO_2 [83], tj. površinskim defektima u rutilu koji remete

transport elektrona [84]. Uporedna analiza ćelija sa anatasom i rutilom [85] pokazuje da ćelije sa anatasom imaju veću fotostruju ($14 \text{ mA cm}^{-2} > 10,6 \text{ mA cm}^{-2}$), a razlika se pripisuje i morfološkim osobinama čestica anatasu, koje poseduju veću specifičnu površinu (25%), i posledično, veću količinu adsorbovane boje (čak 35%).



Slika 1.22. *Strukturni i poliedarski prikaz struktura rutila i anatasu.*

Oslanjajući se na pozitivna fotokatalitička svojstva kompozitnih mešavina anatasu i rutila, Li i koatori [84] su ispitali mogućnost primene smeša polimorfa u DSSC. Kada se anatas i rutil nalaze u bliskom kontaktu, dolazi do njihovog sinergijskog dejstva, jer su fotogenerisani elektroni i šupljine preferentno zarobljeni u različitim fazama, čime su onemogućene njihove rekombinacije. Utvrđeno je da višak rutila doprinosi većoj apsorpciji zračenja, ali da sa povećanjem njegovog udela u smeši, usled smanjivanja kristaliničnosti i porasta površinskih defekata, dolazi do smanjenja mobilnosti elektrona, odnosno manje fotostruje. Zaključak autora bio je da postoji optimalni udeo faza rutila, koji je u konkretnom slučaju iznosio 13 mas. %.

Detaljnim pregledom literature [14,26,34,58], utvrđeno je da su najbolji fotonaponski rezultati ostvareni u ćelijama koje sadrže samo anatas ili višefazne

sastave anatasa i rutila sa maksimalno 30 mas. % rutila. Dominiraju sintetski postupci koju uključuju sol-gel procesiranje Ti-prekursora uz hidrotermalni tretman [86], ali i pripreme nanočestičnih pasta TiO_2 , polazeći od komercijalno dostupnih prahova, rastvarača, vezivnih agenasa, plastifikatora, adhezivnih agenasa [75].

1.3.2. Morfološki zahtevi za efikasnu fotoanodu

Postoji nekoliko ključnih zahteva za visoku funkcionalnost oksidnih filmova, koji predstavljaju potpore za boju u solarnim ćelijama sa fotoosetljivom komponentom, mimo kristalografske prirode samog materijala. U skladu sa opisanim operativnim mehanizmom ćelija (Potpoglavlje 1.2.1.), jasno je da poluprovodnik najpre mora da poseduje poroznu strukturu i visoku specifičnu površinu. Poroznost omogućava distribuciju fotoosetljive boje i elektrolita u celoj zapremini elektrode, dok visoka specifična površina omogućava veliku adsorpciju boje, tokom senzitivizacije. Osim navedenog, nanočestice TiO_2 moraju biti povezane u mrežu, tako da postoje putanje za kretanje fotogenerisanih naelektrisanja do spoljašnjeg kola i dobra povezanost pora čime se omogućava lakša senzitivizacija i protok elektrolita bez zadržavanja (bez tzv. uskih grla). Čitav niz nanostrukture sintetisan je i testiran u ćelijama sa ciljem zadovoljenja morfoloških zahteva, bilo da je reč o uniformnim mezoporoznim strukturama (veličina pora < 50 nm) ili strukturama kombinovane poroznosti (3D arhitekture).

1.3.3. Hidrotermalna sinteza nanočestičnog TiO_2

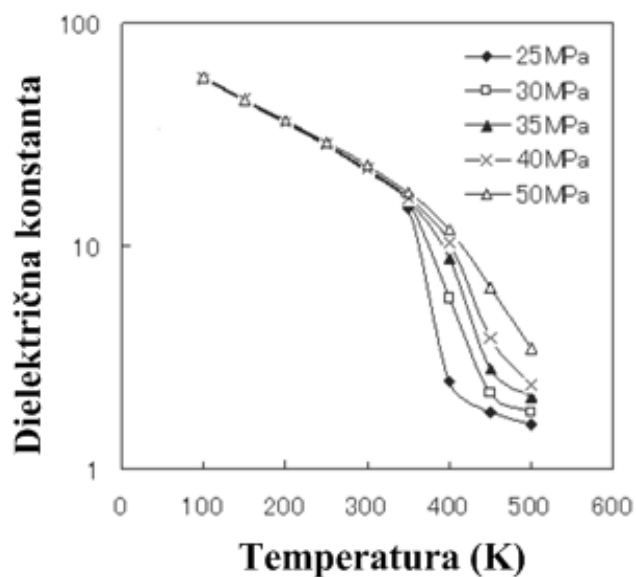
Istraživanja u oblasti hidrotermalne sinteze započeta su sredinom XIX veka, sa ciljem laboratorijske simulacije prirodnih hidrotermalnih fenomena, koji dovode do nastanka stena i minerala u Zemljinoj kori. Vremenom, ovaj tip sinteze pronašao je primenu u proizvodnji monokristala, neorganskih jedinjenja i finih prahova, vlakana, monolitnih keramičkih oblika, prevlaka na metalima, polimerima i keramici. Zahvaljujući ovoj metodi, danas je moguće sintetisati široki spektar materijala u elementarnoj formi, te okside metala, hidrokside, karbonate, silikate, fosfate, sulfide, teluride, nitride, selenide itd., u formi čestica ili nanostrukture poput nanotuba, nanocevi, nanožica itd. [87,88]

Hidrotermalni postupci izvode se iznad temperature ključanja vode ($100\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) i na visokom pritisku ($100\text{ kPa} < p < 500\text{ MPa}$), u zatvorenoj reakcionoj posudi zvanoj autoklav, pa otuda i kolokvijalni naziv za ovakav tip procesiranja – autoklaviranje. Industrijski autoklavi imaju zapremine i do nekoliko kubnih metara, dok se u laboratorijskim uslovima koriste posude od 50 cm^3 do 1 dm^3 , za dobijanje male količine proizvoda. U poređenju sa ostalim metodama koje se koriste za pripremu naprednih materijala (mlevenje, sol-gel procesiranje, „physical vapour deposition“, pirolitičke tehnike, ultrazvučno procesiranje, mikrotalasno procesiranje, elektroforeza, itd.), hidrotermalni postupci omogućavaju uštedu energije i smanjenje operativnih troškova. Sa aspekta kvaliteta materijala, hidrotermalna sinteza pruža odličnu kontrolu morfologije i veličine čestica, visoku čistoću proizvoda, kontrolisanu stehiometriju, usku raspodelu veličina čestica, uniformnost, manje strukturnih defekata, visoku kristaliničnost, odličnu reproduktivnost itd. [87–89].

Polazna jedinjenja u hidrotermalnim postupcima za dobijanje nanostrukturnih materijala mogu biti razne soli metala ili oksidi, a mehanizmi reakcija prelaska u finalno jedinjenje zavise i od prisustva različitih agenasa. Ono što je zajedničko za sve reakcije jeste da dolazi do rastvaranja polaznog jedinjenja, te homogene ili heterogene nukleacije koja vodi nastanku čestica pod određenim termodinamičkim uslovima.

Voda u hidrotermalnim postupcima ima dvojaku ulogu, kao medijum koji prenosi pritisak i kao rastvarač, pri čemu rastvorljivost reaktanata zavisi od pritiska i temperature [90]. Fundamentalna svojstva vode se menjaju u uslovima povećane temperature i pritiska, pa samim tim i njena svojstva kao rastvarača. Važne karakteristike poput jonskog proizvoda, gustine, toplotne provodljivosti, viskoziteta, toplotnog kapaciteta i dielektrične konstante zavisne su od pritiska i temperature, pa se podešavanjem parametara sinteze mogu uspostaviti specifična svojstva rastvarača [91].

Dielektrična konstanta vode iznosi 78 na sobnoj temperaturi, i smanjuje se sa porastom temperature što omogućava precipitaciju jonskih vrsta koje se nalaze u reakcionoj smeši (slika 1.23) [92]. Uopšteno, pad vrednosti dielektrične konstante pri višim temperaturama ima veliki uticaj na rastvorljivost jonskih i polarnih vrsta koje se često koriste u hidrotermalnoj sintezi neorganskih materijala [91].



Slika 1.23. Zavisnost dielektrične konstante vode od temperature i pritiska [preuzeto iz 92].

Prva faza svake hidrotermalne sinteze podrazumeva nastanak nukleusa u reakcionoj smeši. Atomi u tečnoj fazi vibriraju usled termičkog kretanja, što može dovesti do formiranja lokalnih atomskih klastera. Ukoliko je Gibsova (Gibbs) slobodna energija pozitivna, klasteri mogu ostati stabilni i poslužiti kao centri nukleacije za dalje formiranje čestica. Formiranjem novih čestica dolazi do nastanka granice između tečne i čvrste faze, što se opisuje promenom Gibsove slobodne energije, ΔG_R :

$$\Delta G_R = -V_{\check{c}} \Delta G_F + A_{\check{c}T} \gamma_{\check{c}T} \quad (1.11),$$

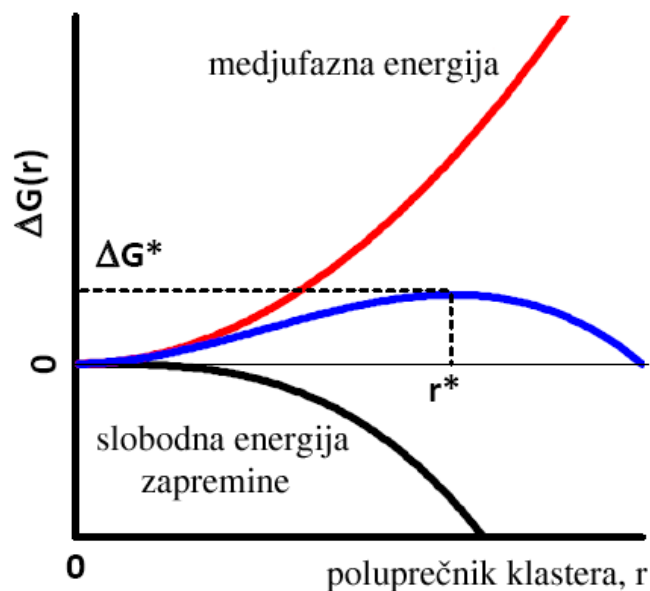
gde je $V_{\check{c}}$ zapremina čestice, ΔG_F promena Gibsove energije formiranja čestice, $A_{\check{c}T}$ površine granice faza, $\gamma_{\check{c}T}$ međufazna energija. Uz pretpostavku da je međufazna energija izotropna, a čestice sferne sa poluprečnikom r , jednačina dobija sledeći oblik:

$$\Delta G_R = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_F + 4 \pi r^2 \gamma_{\check{c}T} \quad (1.12).$$

Ova zavisnost predstavljena je na dijagramu na slici 1.24, sa maksimumom u:

$$r = \frac{2\gamma_{\text{CT}}}{\Delta G_{\text{F}}} \quad (1.13).$$

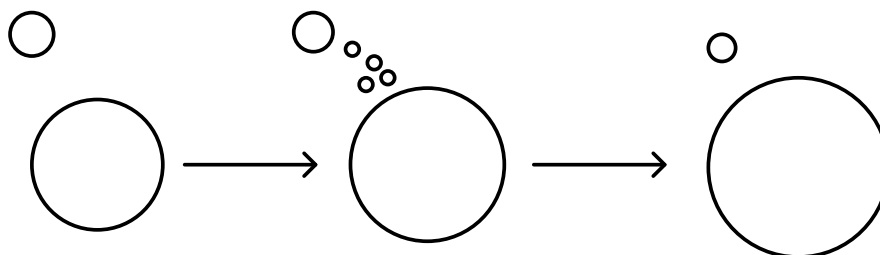
Iznad ove vrednosti radijusa, formiranje čestičnih nukleusa je termodinački povoljno, dok su ispod nje atomski klasteri nestabilni u ravnoteži sa ostalim hemijskim vrstama u reakcionoj smeši. Stoga, lokalne vibracije atoma i količina prisutnih vrsta u tečnoj fazi moraju biti dovoljno veliki da bi došlo do formiranja klastera iznad kritične veličine [91].



Slika 1.24. Promena Gibsove energije nukleacije u funkciji poluprečnika nastalih klastera. Negativni deo (crna boja) predstavlja slobodnu energiju novonastale zapremine, dok pozitivni deo (crvena boja) predstavlja energiju nastale međufaze čvrsto-tečno. Rezultujuća funkcija predstavljena je plavom bojom [91].

Nastankom stabilnih nukleusa, čestice nastavljaju svoj rast sa ciljem smanjenja ukupne energije, koja je posledica visoke specifične površine novonastalih čestica. Hemijski potencijal čestica raste sa smanjenjem njihovih dimenzija, pa se najmanje čestice ponovo rastvaraju. Na taj način dolazi do koncentracionog gradijenta u sistemu, koji se anulira difuzijom materijala ka većim česticama i njihovim rastom. Opisani proces rasta čestica naziva se „Ostwaldovim (Ostwald) zrenjem“ (slika 1.25),

a kako brzinu rasta čestica diktira difuzija materijala između čestica, proces se često naziva i „rast kontrolisan difuzijom“ [91].



Slika 1.25. *Ostvaldovo zrenje čestica. Rastvaranje malih čestica, njihova difuzija i rast velikih čestica.*

Čestice nastale na ovaj način su anhidrovane, a mogu biti kristalne ili amorfne, što zavisi od primenjene temperature tokom hidrotermalnog tretmana. Uticaj temperature ogleđa se i u veličini novonastalih čestica, dok se kontrola oblika čestica postiže optimizovanjem sastava reakcione smeše. Veliki broj jedinjenja u nano formi moguće je sintetisati na ovaj način, uključujući Fe_2O_3 [93], Sb_2O_3 [94], različite okside vanadjuma [95], MnO_2 [96], NiO [97], ZnO [98-100].

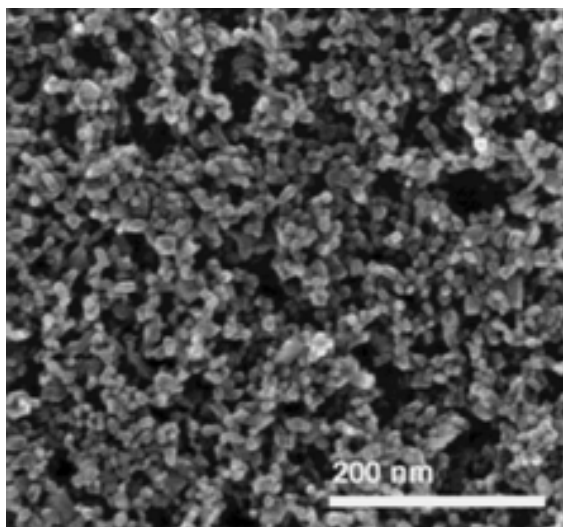
1.3.4. Uniformne monolitne strukture

Najuticajnija grupa istraživača na polju DSSC dolazi sa EPFL-a (fra. École Polytechnique Fédérale de Lausanne) u Švajcarskoj, okupljena oko prof. Majkla Grecela, koji je autor prvih radova na temu senzitivizacije filmova TiO_2 kompleksima rutenijuma(II) i njihove praktične primene, a koji datiraju sa kraja osamdesetih godina dvadesetog veka [101,102]. Ova grupa zaslužna je za razvoj metoda za pripremu superiornih fotoaktivnih elektroda na bazi TiO_2 i sintezu najefikasnijih Ru(II)-senzitivizatora, pa njihova istraživanja i dostignuća umnogome kreiraju globalne pravce istraživačkih aktivnosti u ovoj oblasti.

Na slici 1.26. prikazana je morfologija filma TiO_2 za čiju pripremu su korišćene nanočestice dobijene kombinovanjem sol-gel postupka i hidrotermalnog tretmana [86]. Zaključci studije koju potpisuju Grece (Grätzel) i saradnici je da sa porastom temperature hidrotermalnog postupka dolazi do smanjenja specifične površine, te da su najbolji fotonaponski rezultati dobijeni za materijal od $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($t = 210 \text{ }^\circ\text{C}$). Uticaj pH-vrednosti rastvora tokom hidrotermalne sinteze ogleđa se kroz

veličinu česticu finalnog proizvoda, jer je uočen porast veličine čestice sa povećanjem pH-vrednosti. Povišene temperature šire raspodelu veličina pora i pomeraju je ka većim vrednostima, što za rezultat ima bolje fotonaponske parametre ćelija.

Akcentat kod Grecelovih metoda za dobijanje uniformnih mezoporoznih struktura je na hidrolizi titan(IV)-izopropoksida, kao polaznoj reakciji konvencionalnih sol-gel sintetskih postupaka [103]. Hidroliza se izvodi brzo, dodavanjem vode uz trenutni nastanak precipitata, ili kontrolisano, uz hemijsku modifikaciju Ti-prekursora.



Slika 1.26. Morfologija filma TiO_2 dobijenog sito štampom iz hidrotermalno sintetisanog koloidnog rastvora. Film je upotrebljen za izradu ćelije sa efikasnošću od 10,0% (pri osvetljenosti od 100 mW cm^{-2} , $J_{SC}=18,62 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC}=0,740 \text{ V}$, $FF=0,7491$) [86].

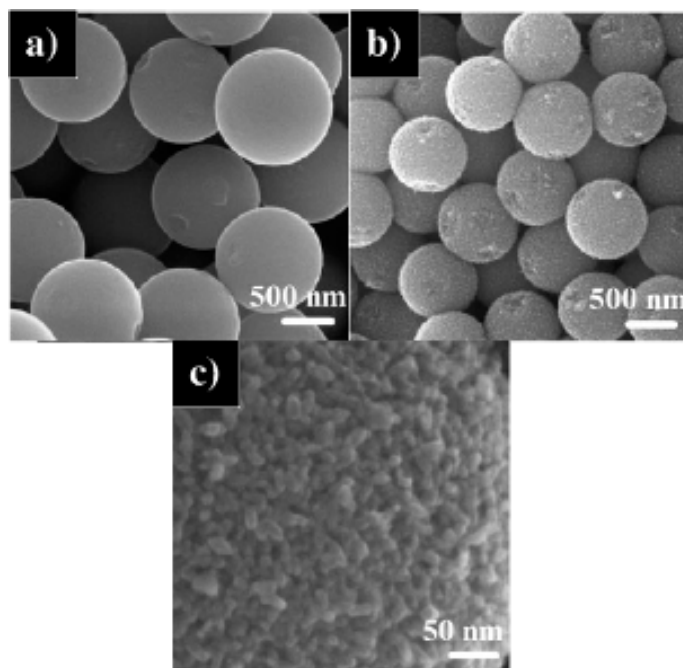
Modifikacija Ti(IV)-jona se vrši tzv. kompleksirajućim agensima poput hidroksida, limunske kiseline, jabučne kiseline, oksalne kiseline, raznih amina, fosfata i dr. [104], dok Grecel konkretno koristi acetil-aceton i sirćetnu kiselinu. Hidroliza titan(IV)-izopropoksida je praćena peptizacijom nastalog precipitata, koja predstavlja termičku razgradnju nastalih aglomerata do fino dispergovanih primarnih čestica. Stabilizacija nastalih primarnih čestica regulisana je prisustvom 0,1 M azotne kiseline, tj. podešavanjem pH-vrednosti do optimalnog opsega 6,5-7,0. Nakon peptizacije, koncentrovani gel se hidrotermalno tretira nekoliko sati na temperaturama 200–250 °C, nakon čega se rezultujuća koloidna suspenzija prevodi u pastu i deponuje sito-štampom ili izvlačenjem traka, tj. nanošenjem sečivom (eng. tape casting ili doctor blade). Smisao autoklaviranja jeste u rastu čestica mehanizmom

rastvaranja i ponovnog taloženja, do kojih dolazi u uslovima visoke temperature i pritiska. Nakon kalcinacije filmova na 400-550 °C tokom najmanje 30 minuta i tretmana sa TiCl_4 , dobijeni su filmovi odličnih morfoloških karakteristika sa aspekta primene u solarnim ćelijama sa fotoosetljivom bojom. Modifikacijom prekursora onemogućeno je formiranje rutila, koji se pojavljuje u uzorcima bez modifikacije prekursora, na temperaturi autoklaviranja od 240 °C i višim. Raspodela veličina pora širi se sa porastom udela vezivne materije u pasti TiO_2 , dok poroznost filmova raste do 72%, sa povećanjem udela veziva na 50 mas.%. S druge strane, specifična površina opada sa temperaturom, pa je preporuka da se postupak izvodi u opsegu temperatura 400-450 °C [86].

Ipak, ograničenje ovakvih struktura ogleda se u činjenici da nasumičan raspored nanočestica poseduje veliku difuzionu otpornost, što otežava sakupljanje fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja. Osim toga, ovakvi filmovi poseduju veliku transparentnost, odnosno slabo rasejavaju svetlost, što za posledicu ima slabu iskorišćenost upadnog zračenja. Jedan od načina da se prevaziđu ovi nedostaci jeste u sintezi 1D-3D struktura sa većom uređenošću na sub-mikronskim rastojanjima, uz postojanje kombinovane (hijerarhijske) poroznosti, ili korišćenjem nanotuba ili nanovlakana [105-107], koja poseduju bolja električna svojstva i veće indekse refrakcije. Od značaja za ovu doktorsku disertaciju su metode koje za rezultat imaju 3D sferne arhitekture titan(IV)-oksida, i u nastavku ovog poglavlja sledi pregled nekoliko najinteresantnijih.

1.3.4. Trodimenzionalne sferne strukture kombinovane poroznosti

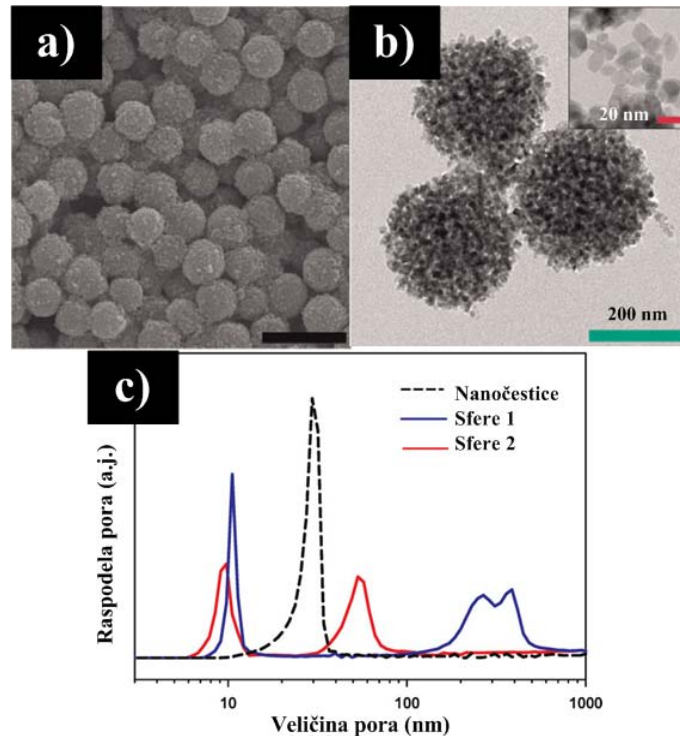
Grupa autora sa Univerziteta u Melburnu [108], kombinacijom sol-gel postupka i solvothermalne sinteze, uz korišćenje micelnog templata (heksadecil-amin, HDA), sintetisala je submikronske mezoporozne sferne čestice (tzv. perle) visoke specifične površine ($108 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i podesive poroznosti (14,0-22,6 nm prečnik pora), prikazane na slici 1.27.



Slika 1.27. (a) Amorfne perle dobijene solvotermalnom sintezom u prisustvu micelarnog templata heksadecil-amina. (b) Submikronske perle anatasa. (c) FESEM prikaz primarnih čestica TiO_2 [108].

Fotoelektrode dobijene na ovaj način su pokazale izvanredna fotonaponska svojstva (pri osvetljenosti od 100 mW cm^{-2} efikasnost je 7,2%, $J_{\text{SC}}=12,79 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}}=777 \text{ mV}$, $FF=0,72$) u poređenju sa referentnim fotoelektrodama načinjenim od komercijalnog P25 nanočestičnog praha (pri osvetljenosti od 100 mW cm^{-2} efikasnost je 5,6%, $J_{\text{SC}}=10,60 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}}=748 \text{ mV}$, $FF=0,71$). Odličan fotonaponski rezultat mezoporoznih perli tumači se dobrom adsorpcijom boje (približno ista količina adsorbovane boje kao i kod referentnih P25 filmova), ali pre svega većom difuzionom reflektansom perli u oblasti 600-800 nm, tj. uvećanom rasejavanju svetlosti zahvaljujući bliskoj vrednosti talasne dužine upadne svetlosti i dimenzija perli.

Grupa autora iz Koreje predstavila je sličnu metodu, s tom razlikom što je umesto micelarnog templata korišćen metil-amin [109]. Polazno jedinjenje titana i u ovom slučaju bio je titan(IV)-izopropoksid. Solvotermalna sinteza u trajanju od 6 h izvedena je na $240 \text{ }^\circ\text{C}$, a dobijene su sfere prečnika $250 \text{ }\mu\text{m}$, sačinjene od bipiramidalnih čestica TiO_2 veličine ispod 20 nm (slika 1.28).

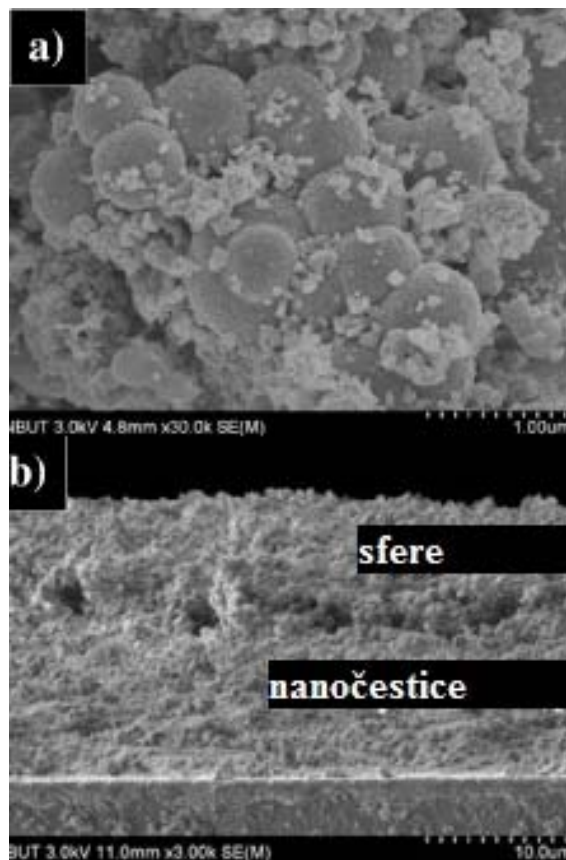


Slika 1.28. (a) Submikronske sfere sintetisane solvotermalnom sintezom u prisustvu metil-amina. (b) TEM prikaz pojedinačnih sfera i izgled primarnih čestica u umetku. (c) Dijagram raspodele veličina pora (crvenom i plavom bojom označene krive koje odgovaraju sintetisanim sferama) [109].

Fotoanode sa opisanom strukturom i debljinom 10,0–10,3 μm korišćene su za izradu ćelija koje beleže efikasnost i do 8,44 % (pri osvetljenosti od 100 mW cm^{-2} , $J_{\text{SC}}=14,57 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}}=804,84 \text{ mV}$, $FF=0,7194$). Visoka efikasnost ćelija posledica je povoljne raspodele veličina pora u filmu, tj. postojanja mezo- i submikro-porozne strukture, koja omogućava lak prodor boje i elektrolita kroz strukturu (slika 1.28). Dijagram raspodele veličine pora oslikava hijerarhijsku poroznost sa nekoliko pikova: pik na $\sim 10 \text{ nm}$ odgovara mezoporoznosti između čestica unutar sfera, dok dublet na ~ 250 i $\sim 400 \text{ nm}$ odgovara mikroporoznosti, između susednih sfera. Osim toga, rezultati elektrohemijske impedansne spektroskopije pokazuju da struktura sa hijerarhijskom poroznošću poseduje veće konstante difuzije I_3^- -jona, u poređenju sa referentnim nanočestičnim uniformnim strukturama. Ipak, problem ovakvih struktura ogleda se u malim kontaktnim površinama između susednih sfera, što dovodi do manje difuzije elektrona kroz njih [109].

Istraživačka grupa iz Kine, sintetisala je šuplje sfere TiO_2 mešovitog faznog sastava hemijskim postupkom uz korišćenje ugljeničnog templata (Slika 1.29). Sfere

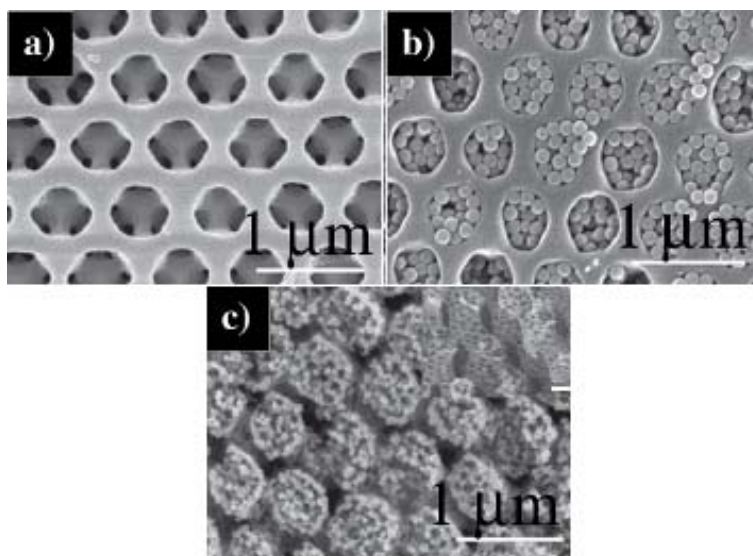
su iskorišćene kao fotoanodni rasejavajući sloj, koji je deponovan na uniformnom mezoporoznom sloju sačinjenom od čestica P25. Čelije sa rasejavajućim slojem pokazuju relativno dobre fotonaponske performanse (pri osvetljenosti od 100 mW cm^{-2} efikasnost je 5,64%, $J_{SC}=14,14 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC}=736 \text{ mV}$, $FF=0,54$). Poređenja radi, fotoanode sačinjene samo od uniformnog mezoporoznog sloja imaju znatno slabije fotonaponske parametre (pri osvetljenosti od 100 mW cm^{-2} efikasnost je 3,80%, $J_{SC}=12,48 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{OC}=714 \text{ mV}$, $FF=0,43$), što se objašnjava slabijim iskorišćenjem svetlosti [110].



Slika 1.29. (a) Šuplje sfere sintetisane u prisustvu ugljeničnog templata. (b) Poprečni presek dvoslojne fotoanode u kojoj šuplje sfere imaju ulogu rasejavajućeg sloja [110].

Upotreba dva templata u cilju dobijanja hijerarhijskih fotoanoda sa porama na makro- i mezo-skali je princip koji je predstavljen u radu korejske grupe [111]. Epoksi smola obrađena litografijom poslužila je kao makro-templat, dok je koloidni polistiren, deponovan unutar makro-pora epoksi smole, poslužio kao mezo-templat (slika 1.30). Porozni templati su zatim „spin-coating” tehnikom popunjeni

prekursorskim rastvorom TiO_2 dobijenim sol-gel postupkom. Templati su sagoreli tokom kalcinacije izvedene na $450\text{ }^\circ\text{C}$, a zaostala 3D struktura TiO_2 iskorišćena je kao fotoanodni materijal u solarnim ćelijama sa fotoosetljivom bojom (pri osvetljenosti od 100 mW cm^{-2} efikasnost je $5,00\%$, $J_{\text{SC}}=10,3\text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}}=0,77\text{ V}$, $FF=0,63$). U radu je predstavljena i elektroda sa uniformnom mezoporoznom strukturom sačinjenom od P25- TiO_2 nanočestica. Pokazano je da su fotonaponski parametri ove elektrode bolji u odnosu na 3D strukturu (pri osvetljenosti od 100 mW cm^{-2} efikasnost je $5,39\%$, $J_{\text{SC}}=11,5\text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}}=0,68\text{ V}$, $FF=0,69$), pa je zaključak da proces izrade hijerarhijske strukture upotrebom dva templatata zahteva dodatnu optimizaciju.



Slika 1.30. (a) Izgled makroporoznog templatata. (b) Makroporozni i mezoporozni templat. (c) Izgled TiO_2 anode nakon termičke dekompozicije templatata [111].

2. Eksperimentalni deo

2.1. Priprema pasti TiO₂ od komercijalnog praha

Tokom izrade ove doktorske disertacije pripremljeni su elektrodni filmovi polazeći od komercijalnog praha TiO₂ i nanočestičnog TiO₂ koji je dobijen hidrotermalnom sintezom. Najpre je pripremljeno pet pasti različitog sastava, polazeći od komercijalnog nanočestičnog praha TiO₂ (*Sigma Aldrich*, 99,7%, veličina čestica < 25 nm, specifična površina 45–55 m² g⁻¹) i organskih funkcionalnih agenasa: rastvarača (izopropanol, *AnalaR NORMAPUR*, VWR, min. 99,7%), veziva (polietilen-glikol (PEG) relativno visoke molarne mase, *Alfa Aesar*), disperznog sredstva (α -terpineol, *Alfa Aesar*, 96%), adhezionog (stearinska kiselina, *Superlab*) i plastificirajućeg agensa (polietilen-glikol molarne mase 200 g mol⁻¹). Ispitivan je uticaj molekulske mase vezivne komponente u pasti na morfologiju filmova i fotonaponske parametre solarnih ćelija, posledično. Kao vezivo u pastama je korišćen PEG molarnih masa 1000 (pasta PEG1000), 4000 (pasta PEG4000), 6000 (pasta PEG6000), 8000 (pasta PEG8000) i 20000 g mol⁻¹ (PEG20000). Osim toga, fotonaponski parametri najefikasnije ćelije korišćeni su kao referentne vrednosti za poređenje sa ćelijama koje sadrže hidrotermalno sintetisani TiO₂ (Poglavlje 3.5).

Tabela 2.1. Sastav pasti pripremljenih od komercijalnog praha TiO₂.

Komponenta	Maseni udeo, %
Komercijalni nanoanatas (< 25 nm)	6,1
Vezivni agens (PEG 1000–20000)	5,1
Adhezioni agens (Stearinska kiselina)	5,1
Disperzant (α -terpineol)	17,8
Plastificirajući agens (PEG 200)	21,3
Rastvarač (izopropanol)	44,6

Za pripremu svake paste odmereno je po 0,12 g praha TiO_2 , 1,125 ml izopropanola i 0,375 ml α -terpineola, koji su prebačeni u ahatni avan za homogenizaciju. Formirajuća pasta homogenizovana je intenzivnim mešanjem ahatnim tučkom tokom 10 minuta. Uloga alkoholne komponente jeste da kao mobilni tečni medijum olakša distribuciju ostalih komponenata, dok se α -terpineol (derivat četinarskog ulja) dodaje kao disperzno sredstvo, sa ciljem da spreči aglomeraciju praha TiO_2 . Nakon dodavanja disperznog sredstva, u paste redom je dodavano po 0,1 g stearinske kiseline, 0,1 g PEG relativno visoke molarne mase ($1000\text{--}20000\text{ g mol}^{-1}$) i 0,375 ml plastificirajućeg agensa, PEG 200. Uloga plastificirajućeg agensa jeste da doprinese tiksotropičnosti paste, koja olakšava manipulaciju pastom prilikom depozicije. Između dodavanja pojedinačnih komponenata pasta je homogenizovana desetominutnim mešanjem u avanu.

Pripremljene paste deponovane su na staklene supstrate sa površinskim slojem kalaj(IV)-oksida dopiranog fluorom (F: SnO_2 , površinska otpornost $8\ \Omega$, *Xopglass*) tehnikom nanošenja sečivom (*Elcometer 3580 Casting Knife Applicator*). Supstrati su prethodno oprani u etanolu (70%), upotrebom ultrazvučnog kupatila, pa osušeni u komornoj sušnici. Deponovani filmovi su sušeni na $60\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 1 h, pa kalcinirani u komornoj peći na temperaturi od $475\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 1 h. Zagrevanje tokom sušenja i kalcinacije je vršeno od sobne temperature sa korakom od $1\text{ }^\circ\text{C}$ po minutu, uz zadržavanje na temperaturi od $300\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 1 h.

2.2. Hidrotermalna sinteza nanočestičnog TiO_2

Titan(IV)-izopropoksid (skr. TTIP, *Alfa Aesar*, 97%), Triton X100 (skr. TX100, *J.T. Baker*) i izopropanol (*AnalaR NORMAPUR*, *VWR*, 99,7%) pomešani su u molskom odnosu 1:1:40 uz blago mešanje, kako bi se celokupna količina površinski aktivne supstance Triton X100 rastvorila. Potom je u reakcionu sud sporo ukapavan 80 mM vodeni rastvor natrijumove soli etilendiamin-tetrasirćetne kiseline ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$, *Aldrich Chemistry*), u molskom odnosu TTIP : $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ = 4:1). Nakon ukapavanja vodenog rastvora $\text{Na}_2\text{-EDTA}$, reakciona smeša zagrevana je dva sata na $80\text{ }^\circ\text{C}$, tokom kojih se odigrao proces peptizacije, tj. došlo je do razlaganja nastalih aglomerata do primarnih čestica. Nastalom žutom talogu dodato je 20 ml destilovane vode, da bi nakon 20 minuta intenzivnog mešanja u čaši na

magnetnoj mešalici, rastvor bio prebačen u teflonsku kivetu autoklava (*Carl Roth*, Model II, high-pressure autoclave, slika 2.1). Hidrotermalna (HT) sinteza nanočestičnog TiO₂ trajala je 18 h na 200 °C, uz hlađenje tri sata nakon isključivanja grejača. Autogeni pritisak tokom izvođenja sinteze iznosio je 10 bar. Hidrotermalna sinteza izvedena je uz konstantno mešanje magnetom brzinom 180 obrtaja min⁻¹.



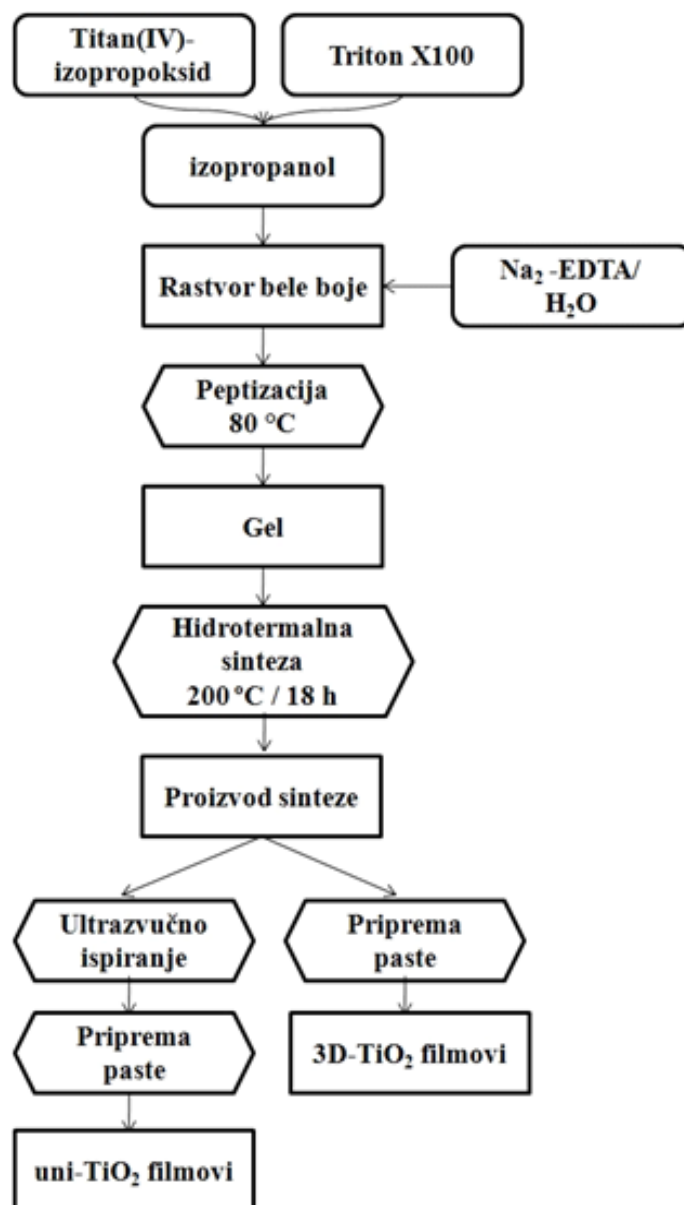
Slika 2.1. Autoklav proizvođača *Carl Roth* (Model II), korišćen za izvođenje hidrotermalne sinteze.

2.3. Procesiranje proizvoda hidrotermalne sinteze

Nakon hidrotermalne sinteze, izvršena je optimizacija procesa ispiranja i sondiranja na osnovu mikrostrukturne analize filmova (Poglavlje 3.4). Na osnovu te optimizacije, a u pravcu dobijanja filmova različitih mikrostruktura proizvod hidrotermalne sinteze je dvojako tretiran:

- a) Višestrukim ispiranjem nastalog žutog gela apsolutnim etanolom (četiri puta) uz ultrazvučno sondiranje (70 W, 4 minuta, *Bandelin Sonoplus 2070*) i desetominutnim centrifugiranjem na 6000 obrtaja min⁻¹, dobijena je prekursorska masa koja je dalje korišćena za dobijanje uniformnih mezoporoznih nanočestičnih filmova TiO₂ (uni-TiO₂).

- b) Ispiranjem nastalog gela apsolutnim etanolom uz blago ultrazvučno sondiranje (7 W, 15 sekundi) i desetominutnim centrifugiranjem na 6000 obrtaja min^{-1} , dobijena je prekursorska masa koja je dalje korišćena za dobijanje filmova sa sfernim arhitekturama i kombinovanom poroznošću (3D-TiO₂).



Slika 2.2. Šema eksperimentalnom postupka hidrotermalne sinteze TiO₂ i pripreme elektrodnih filmova.

Prekursorske mase iskorišćene su za dobijanje pasta, čijim su nanošenjem na transparentne provodne supstrate i daljim procesiranjem pripremljeni elektrodni

filmovi. Za dobijanje uniformnih mezoporoznih filmova (uni-TiO₂), gelovima su redom dodavani sirćetna kiselina, voda, α -terpineol i etanolni rastvor etil-celuloze (tabela 2.2). Nakon svakog dodatog sastojka paste, primenjena je polusatna ultrazvučna homogenizacija na maksimalnoj snazi od 70 W (slika 2.3a). Za dobijanje filmova sa 3D arhitekturama, gelu su dodati apsolutni etanol, α -terpineol i etil-celuloza, čemu je usledila ultrazvučna homogenizacija (7 W) u trajanju od 3 minuta. Filmovi su deponovani metodom nanošenja sečivom (slika 2.3b) na stakla sa provodnim slojem kalaj(IV)-oksida dopiranog fluorom (debljina provodnog sloja 230 nm), čija površinska otpornost iznosi 12-14 Ω . Debljina svežih, nekalciniranih filmova iznosila je 40 μm (tzv. „zelena“ debljina).

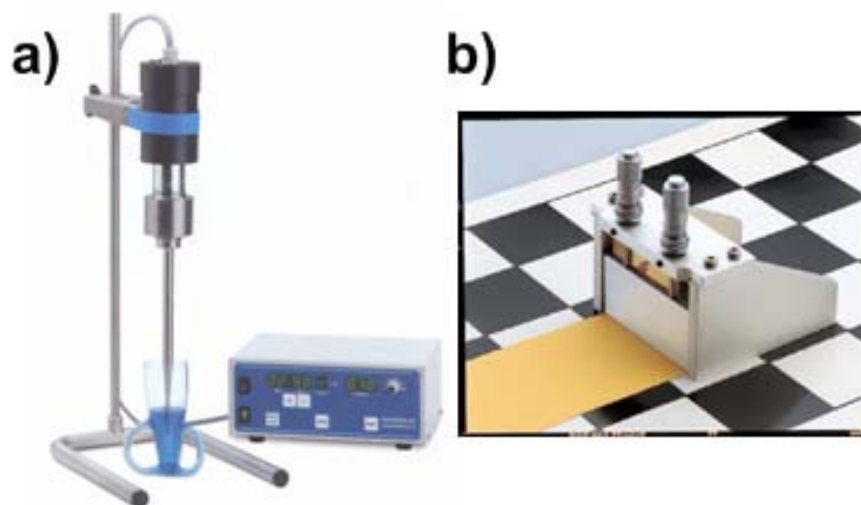
Tabela 2.2. *Sastavi pasta koje su korišćene za izradu filmova sa uniformnom strukturom.*

Komponenta/Pasta	P1	P2	P3	P4	P5
proizvod hidrotermalne sinteze	≈1,60 g	≈1,60 g	≈1,60 g	≈1,60 g	≈1,60 g
TiO ₂	≈0,24 g	≈0,24 g	≈0,24 g	≈0,24 g	≈0,24 g
α -terpineol	1,60 ml	1,40 ml	2,50 ml	1,30 ml	1,40 ml
sirćetna kiselina	nema	0,20 g	0,12 g	0,24 g	0,24 g
H ₂ O	nema	0,20 g	0,12 g	0,30 g	0,30 g
etil-celuloza	0,24 g	0,24 g	0,24 g	0,20 g	0,20 g

Nakon depozicije, filmovi su sušeni i kalcinirani na plotni (*IKA C-MAG HS7 Hot Plate*). Postupci su izvedeni uz sporo zagrevanje, da ne bi došlo do nastanka pukotina i ljuštenja filmova. Filmovi su odgrevani na temperaturama od 50 °C, 130 °C, 200 °C, 250 °C, 325 °C, 375 °C i 450 °C po pet minuta i na temperaturi od 500 °C deset minuta.

Nakon kalcinacije i hlađenja, filmovi su uronjeni u 50 mM vodeni rastvor titan(IV)-hlorida i termički tretirani na 80 °C tokom 40 minuta. Značaj tretmana sa TiCl₄ opisan je u diskusiji rezultata karakterizacije (Poglavlje 3.5). Nakon tretmana,

filmovi su ohlađeni, osušeni i kalcinirani prema identičnom temperaturnom režimu kao i tokom prve kalcinacije, čime je kompletirana priprema filmova pred bojenje.



Slika 2.3. (a) Bandelin Sonoplus 2070 ultrazvučni homogenizator korišćen za homogenizaciju pasti za dobijanje filmova TiO₂. (b) Elcometer 3580 „doctor blade“ uređaj za nanošenje debelih filmova, korišćen u postupku izrade filmova.

2.4. Bojenje filmova i sklapanje solarnih ćelija

Pripremljeni filmovi TiO₂ zagrejani su na 70 °C i uronjeni u 0,5 mM etanolni rastvor N719-boje, u kojem su držani 24 h. Značaj blagog zagrevanja filmova je u eliminisanju vlage, čije prisustvo može uticati na količinu adsorbovane boje i posledično na efikasnost solarne ćelije. Postupak bojenja izvođen je u mraku, da ne bi došlo do neželjene degradacije boje pri dužem izlaganju svetlosti. Sprovedenje ove mere predostrožnosti omogućilo je višestruko korišćenje istog rastvora bez značajnog smanjenja funkcionalnosti boje. Nakon 24 h, obojeni filmovi su isprani apsolutnim etanolom i sušeni na sobnoj temperaturi. Na ovaj način formirana je fotoaktivna elektroda TiO₂ za primenu u solarnim ćelijama sa fotoosetljivom bojom.

Pomoćna elektroda za ćeliju napravljena je nanošenjem sečivom komercijalne Pt paste (Platisol T/SP, Solaronix) na FTO staklo (površinska otpornost 12–14 Ω) i kalcinacijom u komornoj peći na 450 °C tokom 15 min, uz brzinu zagrevanja od 10 °C min⁻¹. Fotoaktivna elektroda bila je okrenuta ka platinskoj strani pomoćne elektrode, dovedena u međusobni kontakt i pričvršćena pomoću zateznih spajalica.

Zatezna spajalica je potom popuštena tek toliko da se omogući prodor kapi elektrolita koji je nanet na spoj elektroda. Ponovnim zatezanjem spajalica, elektrolit je raspoređen između elektroda (slika 2.4).



Slika 2.4. Poprečni presek sklopljene ćelije.

Srebrnom pastom naneti su kontakti na krajevima elektroda da bi se obezbedila bolja električna provodljivost prilikom testiranja, što je pokazano u procesu optimizacije ćelija preko fotonaponskih parametara ćelija (Potpoglavlje 3.5.3).

2.5. Karakterizacija proizvoda hidrotermalne sinteze

Proizvod hidrotermalne sinteze nastao nakon 18 h hidrotermalne sinteze na temperaturi od 200 °C, analiziran je transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM, uređaj *JEM2100-JEOL*), rendgenskom difrakcionom analizom (XRD, uređaj *Rigaku RINT 2000*), elektronskom difrakcijom sa odabrane površine uzorka (SAED) i UV-VIS-NIR spektroskopijom (*UV-2600 Shimadzu*).

2.6. Karakterizacija filmova

Oba tipa filmova, pripremljena od sintetisanog materijala (uni-TiO₂ i 3D-TiO₂), podvrgnuta su detaljnoj mikroskopskoj analizi tehnikama skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM, *VEGA3*) i skenirajuće mikroskopije emisijom elektrona poljem (FESEM, *MIRA3 TESCAN*). Uzorci načinjeni od sastruganog filma dodatno su analizirani transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM, *JEM2100-JEOL*) i elektronskom difrakcijom sa odabrane površine uzorka (SAED). Struktura je određena rendgenskom difrakcionom analizom na *Rigaku RINT 2000* difraktometru sa parafokalnom Brag-Bretano geometrijom, upotrebom Cu-K α zračenja ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$)

u opsegu 2θ uglova od $20\text{--}60^\circ$. Ramanskom spektroskopijom (*Raman 2000 Cromex*) analizirani su filmovi nakon tretmana titan(IV)-hloridom. Snimanja su izvedena u opsegu ramanskih pomeraja $100\text{--}700\text{ cm}^{-1}$.

Optička svojstva filmova (refleksioni spektri, transmisioni spektri, određivanje širine zabranjene zone) ispitana su UV-VIS-NIR spektroskopijom. Spektroskopske analize izvedene su na *Shimadzu 2600* spektrofotometru sa integrisanom sferom. Sfera omogućava analizu reflektanse i transmitanse filmova i čvrstih uzoraka. Kao standard za kalibraciju bazne linije korišćen je barijum-sulfat u formi tablete (BaSO_4 , *Wako Chemicals*, Japan). Snimanja su vršena u opsegu talasnih dužina $800\text{--}200\text{ nm}$, sa korakom od $\approx 2\text{ nm s}^{-1}$. Spektri su snimljeni na uzorcima u formi filmova, osim u slučaju proizvoda hidrotermalne sinteze koji je razmazan po kalibracionoj tableti.

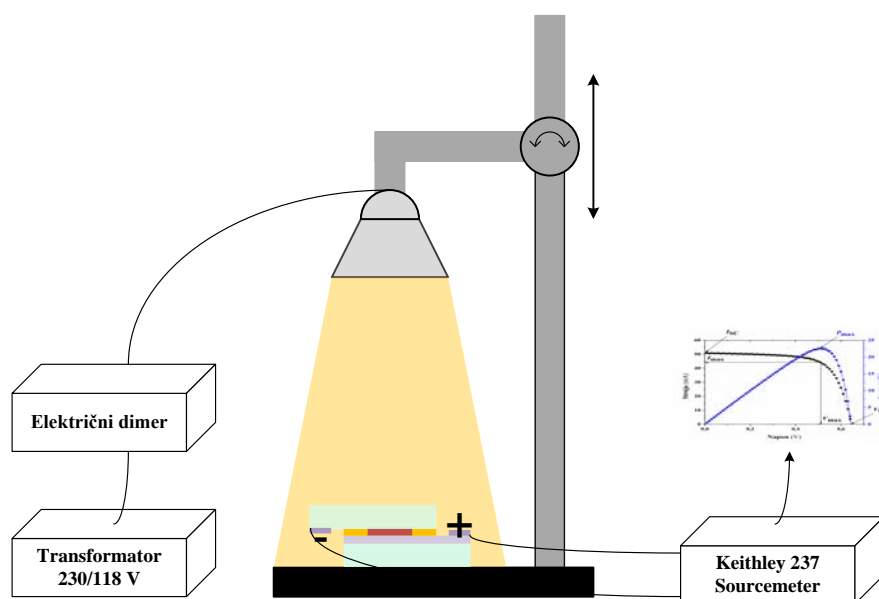
Uzorci dobijeni struganjem filmova podvrgnuti su adsorpciji i desorpciji azota, radi određivanja količine adsorbovanog gasa i posledično izračunavanja specifične površine materijala BET (Brunauer-Emmett-Teller) metodom. Osim toga, izračunata je raspodela veličina pora, odnosno definisan tip poroznosti na osnovu izgleda izoterma. Adsorpcija azota na uzorcima sastruganih filmova rađena je na $-196\text{ }^\circ\text{C}$ i na relativnom pritisku u intervalu od 0,05 do 0,08 u automatskoj adsorpcionoj aparaturi (*Sorptomatic 1990 Thermo Finning*). Pre svakog merenja, uzorci su degasirani na $200\text{ }^\circ\text{C}$ u vakuumu, do dostizanja stabilnosti vakuuma ($4 < t < 10\text{ h}$). Adsorbovana količina azota merena je volumetrijski na standardnoj temperaturi i pritisku. Specifična površina S_{BET} izračunata je BET metodom [112–114] na osnovu adsorpciono-desorpcionih izoterma, korišćenjem podataka do $p/p_o = 0,3$, dok je raspodela veličine pora izračunata iz desorpcionog kraka na izotermama [114].

2.7. Karakterizacija ćelija

Pripremljene solarne ćelije sa fotoosetljivom bojom karakterisane su snimanjem **strujno-naponskih karakteristika** u opsegu od 0 V do napona otvorenog kola (V_{OC}) pri osvetljenju solarnog simulatora. Napon je zadavan na uređaju *Keithley Sourcemeter 237* sa linearnim stepenastim korakom od 0,01 V, a očitavana je struja uz pauzu od 40 ms između dve merne tačke.

Precizna površina aktivnog dela ćelije (potrebna za izračunavanje gustine fotostruje) određena je skeniranjem ćelije na foto-skeneru u razmeri 1:1. Svetlosni

izvor za potrebe ovog merenja dizajniran je i kalibrisan tako da simulira standardni AM1.5 spektar o kojem je bilo reči u Potpoglavlju 1.2.6 (slika 2.5).



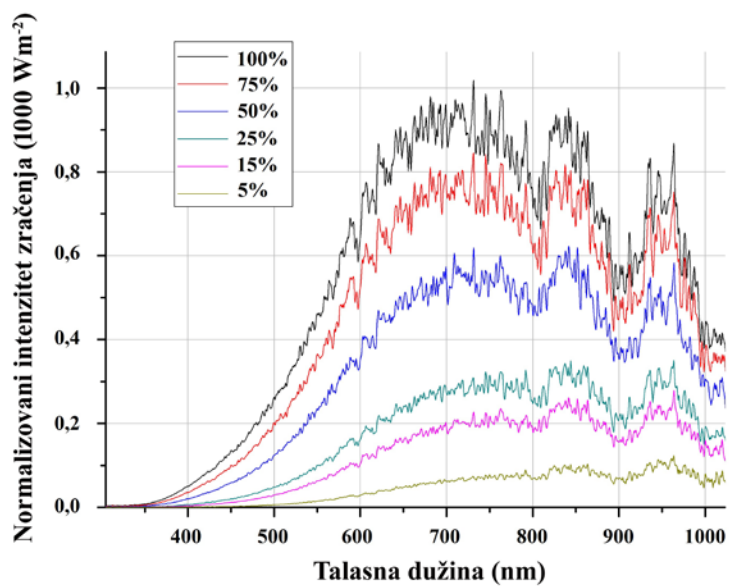
Slika 2.5. Skica solarnog simulatora korišćenog za merenja solarnih ćelija.

Simulator se sastoji od halogene ELH sijalice snage 300 W (spektar sijalice prikazan na slici 2.6), priključene na strujni izvor od 118 V sa električnim dimerom koji onemogućava fluktuacije napona, odnosno intenziteta svetlosti. Kalibracija zračenja na standardnih 100 mW cm^{-2} urađena je pomoću fotometra (*Voltcraft PL-110SM*) uz podešavanje vertikalne pozicije sijalice, tj. razmaka između sijalice i ćelije.

Elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS) ćelija urađena je u uslovima napona otvorenog kola ćelija i drugim naponima, u mraku i pri osvetljenju solarnog simulatora od 100 mW cm^{-2} . Korišćen je uređaj *Reference 600 potentiostat* sa integrisanim *EIS 300* softverskim paketom (*Gamry Instruments, USA*). Impedansni spektri snimani su tako što je zadavana amplituda od 10 mV RMS u frekventnom opsegu od 10^6 do 0,1 Hz sa 20 tačaka po dekadi. Za utičnjavanje parametara ekvivalentnog kola korišćena je kompleksna nelinearna metoda najmanjih kvadrata, upotrebom softvera *Gamry Echem Analyst 6.25*.

Merenja opadanja napona otvorenog kola (eng. open-circuit voltage decay measurements, **OCVD**) su izvođena beleženjem vrednosti napona pri pulsnom zadavanju struje od 0 A, po isključivanju osvetljenja na uređaju *Keithley Sourcemeter*

237. Snimanje je trajalo 250 s, sa vremenskim zadržavanjem od 5 sekundi između mernih tačaka.



Slika 2.6. Spektar zračenja solarnog izvora na različitim intenzitetima.

3. Rezultati i diskusija

3.1. Strukturna analiza

Strukturna analiza sintetisanog materijala urađena je pomoću rendgenske difrakcije, ramanske spektroskopije i elektronske difrakcije sa odabrane površine uzorka. Rendgenskom difrakcijom ispitani su osušeni proizvod hidrotermalne sinteze, prahovi dobijeni kalcinacijom pasti za pripremu uni-TiO₂ i 3D-TiO₂ filmova, kao i oba tipa filmova (uni-TiO₂ i 3D-TiO₂). Paste su sušene i kalcinirane istim temperaturnim režimom kao i filmovi tokom pripreme elektroda. Ramanskom spektroskopijom analizirani su filmovi tretirani titan(IV)-hloridom. SAED analizom obuhvaćeni su proizvodi hidrotermalne sinteze, kao i uzorci pripremljeni mehaničkim struganjem uni-TiO₂ i 3D-TiO₂ filmova.

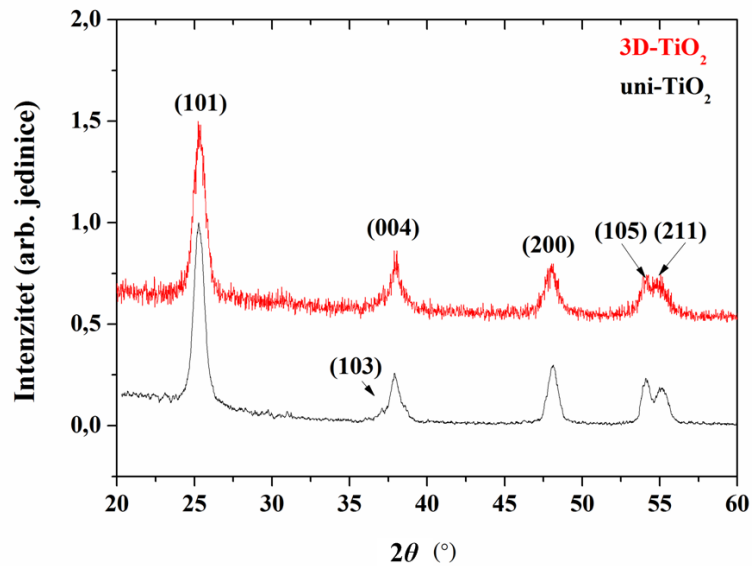
Na slici 3.1. prikazani su difraktogrami uni-TiO₂ i 3D-TiO₂ filmova sa različitim morfologijama, kao i FTO supstrata. Na difraktogramima filmova jasno su uočljive dve refleksije koje odgovaraju ravnima anatasu (101) i (200), dok se difrakcije sa ravni (105) i (211) uočavaju, ali nisu razdvojene. Četiri pika koji odgovaraju supstratu kalaj(IV)-oksida dopiranog fluorom, vidljive su i na difraktogramima filmova. Štaviše, jaka refleksija na $\approx 38^\circ$ 2θ maskira difrakciju anatasne ravni (004), zbog čega je bilo nužno uraditi analizu uzoraka kod kojih nema refleksija koje potiču od supstrata.

Na slici 3.2. prikazani su difraktogrami koji odgovaraju prahovima TiO₂, dobijeni kalcinacijom pasti. Detaljnom analizom položaja širokih difrakcionih pikova, utvrđeno je da se materijal sastoji isključivo od tetragonalne anatasne faze. Difrakcije odgovaraju ravnima (101), (103), (004), (200), (105) i (211), u skladu sa karticom JCPDS 21-1272.

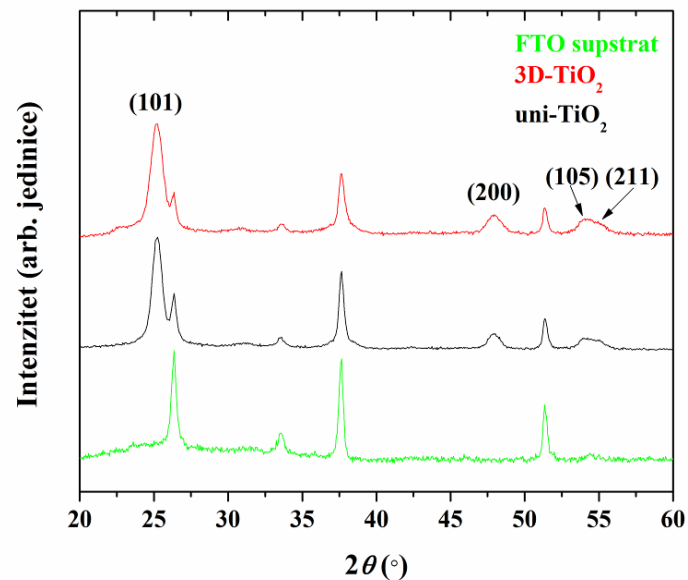
Širina na poluvisini najintenzivnijeg pika ($2\theta=25,25^\circ$, za refleksiju (101)) iskorišćena je za proračun veličine kristalita pomoću Šererove (Scherrer) jednačine:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.1),$$

gde je K difrakciona konstanta, λ talasna dužina zračenja bakarne katodne cevi, β širina na poluisini pika i θ ugao difrakcije. U slučaju uni-TiO₂ filmova, veličina kristalita iznosi 10,1 nm, dok u slučaju 3D-TiO₂ filmova veličina kristalita iznosi 10,2 nm.



Slika 3.1. Difraktogrami filmova TiO₂ deponovanih na FTO supstratu.



Slika 3.2. Difraktogrami praha uni-TiO₂ i 3D-TiO₂ dobijenih kalcinacijom pasti na 500 °C.

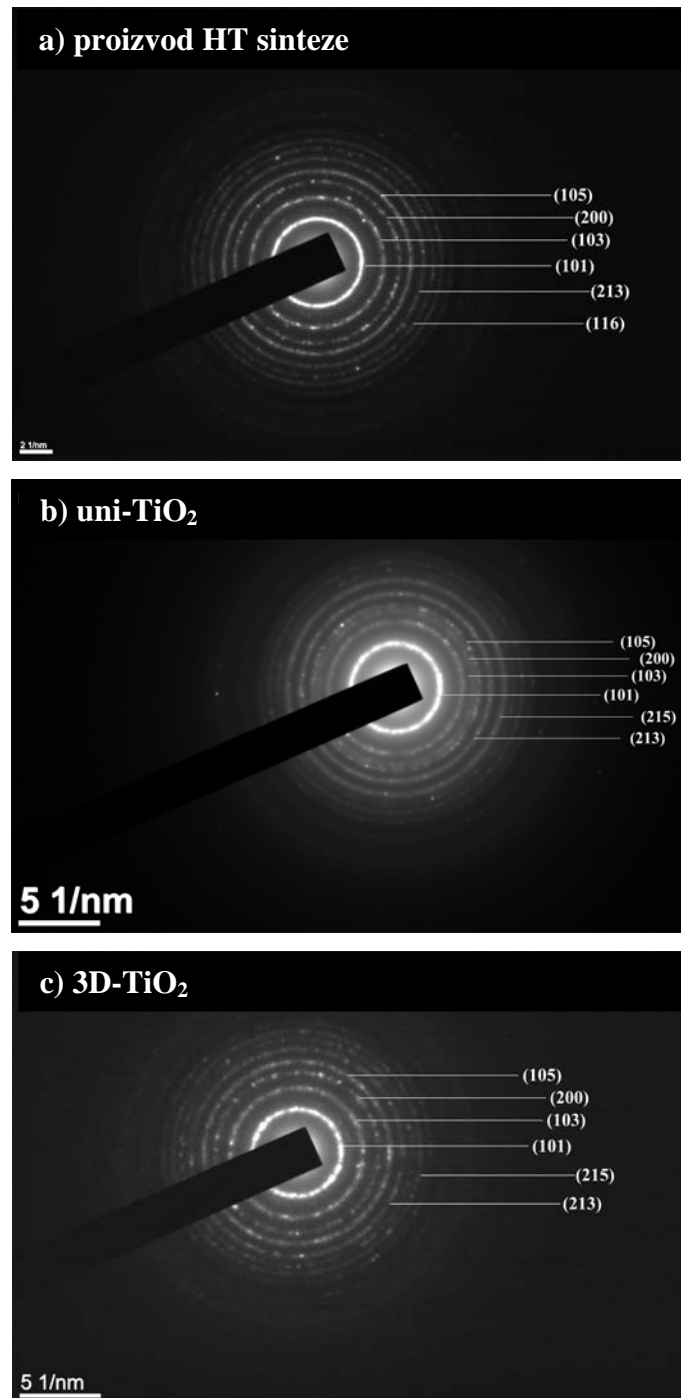
Posmatrano iz perspektive potencijalne primene materijala u DSSC, anatas je povoljnija struktura, sudeći prema uporednoj studiji ćelija sa anatasom i rutilom, kao što je već rečeno u potpoglavlju 1.3.1 [91]. Formiranje anatas tokom hidrotermalne sinteze može se tumačiti kao rezultat uticaja kisele sredine u autoklavu ($\text{pH}=5,5$) i temperature koja ne favorizuje formiranje drugih faza ($< 550\text{ }^\circ\text{C}$), odnosno tek desetominutne kalcinacije na najvišoj temperaturi od $500\text{ }^\circ\text{C}$ [86].

Prisustvo anatas potvrđeno je i putem SAED tehnike (slika 3.3). Najizraženiji difrakcioni krugovi pripisuju se kristalografskim ravnima (110), (103), (200), (105), (213) i (116) anatas, na osnovu poklapanja dobijenih d -vrednosti sa podacima iz kristalografskih kartica JCPDS 21-1272 i 89-4921 (tabela 3.1. i slika 3.3a).

Uzimajući u obzir da žuta boja proizvoda hidrotermalne sinteze ne odgovara tipično beloj boji čistog titan(IV)-oksida, zaključak je da proizvod sadrži i zaostalu organsku fazu. U prilog ovoj tvrdnji ide i karakterističan miris amonijaka koji se oslobodio prilikom otvaranja autoklava nakon sinteze, a koji je proizvod zadržao i nakon viščasovnog stajanja. Oslobađanje amonijaka i neprijatan miris posledica su razgradnje $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ bogate azotom, koja je korišćena tokom sinteze kao kompleksirajući agens i templat, dok je žuta boja verovatno posledica adsorpcije azota na površini čestica TiO_2 [115-119]. Višestrukim ispiranjem proizvoda koje je vršeno za potrebe pripreme paste za uniformne filmove, došlo je do spiranja žute boje uz minimalni gubitak mase proizvoda, što se objašnjava otpuštanjem zaostale organske faze i desorpcijom azota. Prilikom pripreme paste za filmove sa hijerarhijskom poroznošću proizvod sinteze nije ispiran i samo je blago sondiran pre centrifugiranja, dovoljno da izbledi žuta boja, a nedovoljno da bi došlo do narušavanja micelarne strukture koja nastaje u autoklavu, o kojoj će biti reči u diskusiji rezultata mikroskopske karakterizacije (Poglavlje 3.4).

SAED uzoraka sastruganih filmova (slika 3.3b i 3.3c) takođe potvrđuju prisustvo tetragonalnog anatas, uz neznatne razlike u d -vrednostima u poređenju sa proizvodom HT sinteze. Činjenica da ne postoje difrakcije koje odgovaraju drugim fazama, potvrđuje da je odabrana temperatura kalcinacije bila niska da bi se formirao rutil. Ovde treba napomenuti da je maksimalna temperatura kalcinacije bila limitirana na $500\text{ }^\circ\text{C}$ zbog nestabilnosti supstrata na višim temperaturama. Već pri dužem izlaganju supstata temperaturi od $500\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do razgradnje sloja transparentno

provodnog oksida debljine 220 nm, dok pri višim temperaturama dolazi



Slika 3.3. SAED različitih uzoraka.

i do topljenja i deformacije staklene podloge. Primjenjene su i niže temperature kalcinacije filmova, ali su probna testiranja tako kalciniranih elektroda u ćelijskoj konfiguraciji rezultovala slabijim fotonaponskim parametrima (Poglavlje 3.3). Zbog

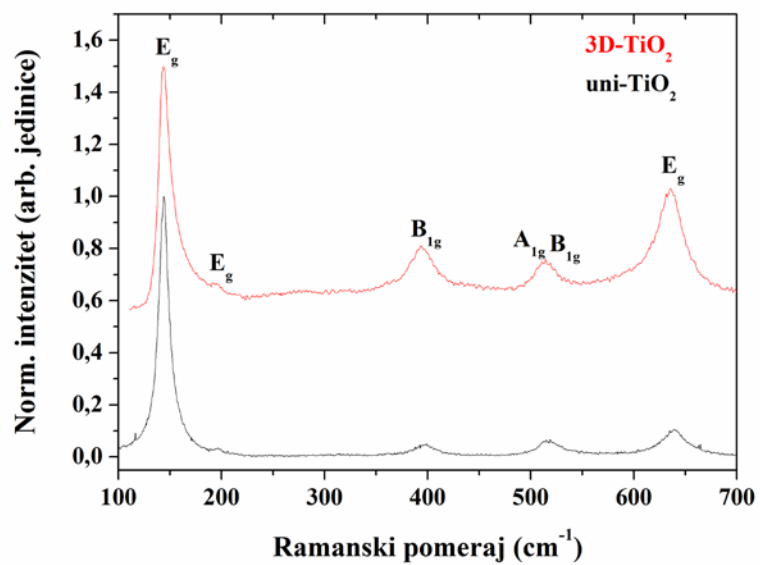
toga je temperatura kalcinacije iznosila 500 °C, što je zastupljen trend u literaturi [58,86].

Tabela 3.1. *d*-vrednosti (Å) dobijene iz difrakcije elektrona sa različitih uzoraka (filmova) i poređenje sa podacima iz baze (JCPDS).

(hkl)	Proizvod HT	uni-TiO ₂	3D-TiO ₂	21-1272	89-4921
101	3,576	3,576	3,598	3,520	3,510
103	2,434	2,421	2,423	2,431	2,427
200	1,951	1,935	1,979	1,892	1,888
105	1,723	1,680	1,734	1,699	1,697
213	1,533	1,496	1,594	1,493	1,490
116	1,397	1,279	1,319	1,364	1,362

Na osnovu difrakcione analize sintetisanih materijala može se zaključiti da je primarni cilj sinteze ispunjen, te da je dobijen čist, monofazan materijal. Osim toga, proračun veličine kristalita pomoću Šererove jednačine sugerise i povoljna svojstva materijala u pogledu veličina čestica [26,58,86], što je bio predmet daljih analiza. Smanjenje veličine čestica može dovesti do povećanja specifične površine čestica i količine adsorbovane boje, a samim tim i do povećanja fotostruje tokom rada solarne ćelije.

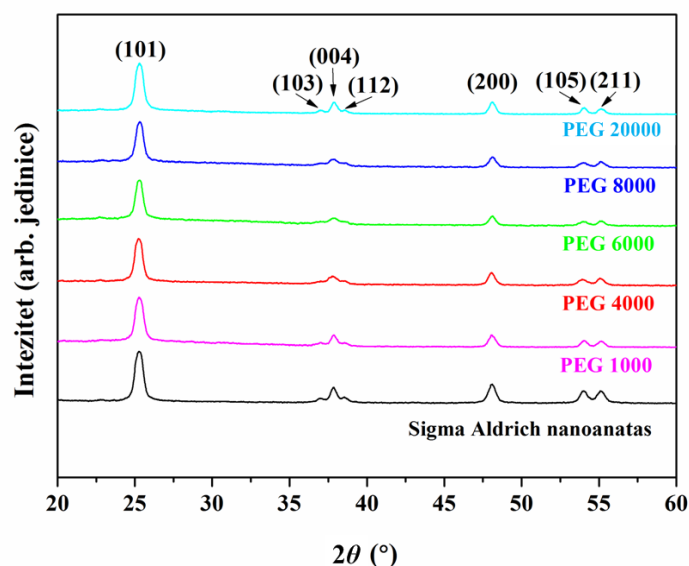
Ramanskom spektroskopijom ispitan je procesirani materijal nakon tretmana titan(IV)-hloridom, koji je primenjen radi poboljšanja performansi ćelija. Na slici 3.4. prikazani su ramanski spektri uni-TiO₂ i 3D-TiO₂ filmova koji su izloženi hemijskom depozicijom 50 mM TiCl₄ na 80 °C, tokom 40 minuta. Uočene vibracije (slika 3.4) pripisuju se ramanski aktivnim optičkim modovima anatasne kristalografske faze. U slučaju uni-TiO₂ filmova, vibracije na 144,3 cm⁻¹, 196,8 cm⁻¹ i 639,2 cm⁻¹ pripisuju se E_g modu, vibracija na 398,8 cm⁻¹ B_{1g} modu, vibracija na 512,8 cm⁻¹ A_{1g} modu, vibracija na 519,3 cm⁻¹ B_{1g} modu [120-123]. Ramanski spektri 3D-TiO₂ filmova sadrže identičan broj pikova koji se pripisuju istim ramanskim modovima, uz neznatne razlike u položaju vibracija, zbog upotrebe različitih uređaja.



Slika 3.4. Ramanski spektri uni-TiO₂ i 3D-TiO₂ filmova sa različitim tipovima poroznosti.

3.1.1. Strukturna analiza referentnih filmova

Uzimajući u obzir da su referentni filmovi pripremljeni od komercijalnog praha poznatog kristalografskog sastava (*Sigma Aldrich*, nanoanatas, < 25 nm), cilj rendgenske difrakcije analize bio je da se potvrdi da procesiranje praha u filmove nije dovelo do fazne transformacije. Na slici 3.5. prikazani su difraktogrami filmova pripremljenih od pasti sa različitim molarnim masama PEG, kao i difraktogram čistog praha. Pikovi koji odgovaraju anatasnoj fazi uočljivi su i kod ispitivanih filmova, bez pojavljivanja refleksija koje pripadaju rutilu ili brukitu. Iako je vreme kalcinacije iznosilo 1 h, što je značajno duže nego kod filmova pripremljenih od sintetisanog materijala (2 puta po 10 minuta na 500 °C), ono nije uticalo na pojavu novih faza u materijalu



Slika 3.5. Rendgenski difraktogrami filmova koji su pripremljeni od komercijalnog praha i polietilenglikolnih vezivnih agenasa različite molarne mase.

3.2. Optička svojstva

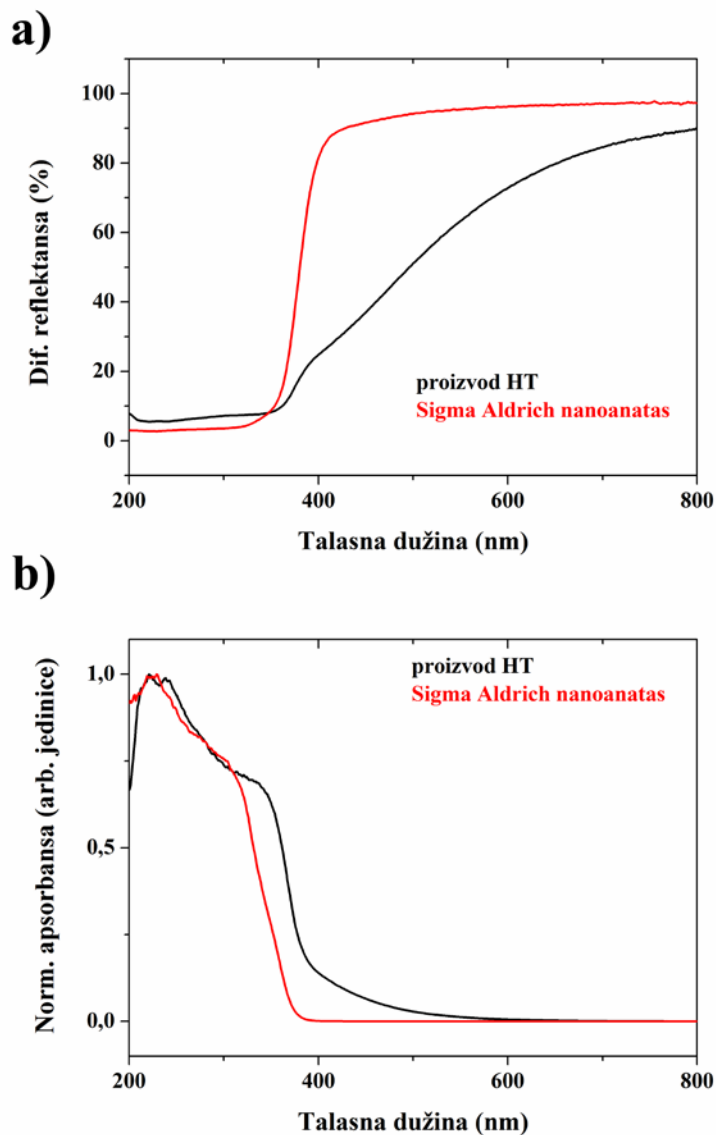
Kada govorimo o funkcionalnim materijalima koji primenu nalaze u optoelektronskim uređajima, optička svojstva poput transparentnosti ili apsorptivnosti zauzimaju važno mesto. Pouzdan način da se ispitaju optička svojstva fotonaponskih materijala jeste snimanje refleksionih i transmisionih spektara, te određivanje širine zabranjene zone Kubelka-Munk postupkom. Osim toga, širina zabranjene zone može ukazati koja kristalografska faza se nalazi u uzorku, naročito u slučaju TiO_2 , s obzirom na značajnu razliku u vrednosti zabranjene zone za različite faze. Sa aspekta primene filmova u solarnim ćelijama, poželjno je da filmovi ispoljavaju što veću apsorpcionu moć, premda ulogu fotoaktivne komponente ima boja.

Titan(IV)-oksid poseduje odličnu apsorpcionu moć u ultraljubičastoj (UV, od eng. ultraviolet) oblasti, uz drastični pad sa prelaskom iz UV u plavu oblast vidljivog spektra na ~ 400 nm, i spori pad do zelene oblasti na ~ 550 nm, gde je apsorpcija beznačajna. Mnogo važniji zahtev nameće se u pogledu rasejavanja svetlosti unutar filma i transparentnosti filmova. Uniformni filmovi visoke transparentnosti, sačinjeni od sitnih nanočestica (< 50 nm), imaju slabije izražen efekat rasejavanja, pa stoga poseduju relativno slabo ukupno iskorišćenje svetlosti [108]. S druge strane, 3D-strukture sa hijerarhijskom poroznošću podstiču rasejavanje svetlosti, zahvaljujući mikronskim ili sub-mikronskim dimenzijama arhitektura, te potencijalno mogu imati veće iskorišćenje svetlosti, ukoliko su zadovoljeni i uslovi u pogledu visoke specifične površine, količine adsorbovane boje i distribucije elektrolita. Tokom izrade ove doktorske disertacije, spektroskopskom analizom podvrgnuti su proizvod hidrotermalne sinteze, uni- TiO_2 filmovi i 3D- TiO_2 filmovi.

3.2.1. Proizvod hidrotermalne sinteze

Na slici 3.6a. prikazani su refleksioni spektri proizvoda hidrotermalne sinteze i referentnog uzorka, komercijalnog praha nanoanatasa (*Sigma Aldrich*, veličina čestica < 25 nm, minimalna čistoća 99,7%). Najpre je uočljivo nepreklapanje spektralnih linija u vidljivoj oblasti spektra, i znatno veća refleksija kod komercijalnog praha, što se i moglo pretpostaviti na osnovu razlike u boji između belog praha i žutog proizvoda sinteze. Transformacijom refleksionih spektara prema postupku koji su

predstavili Kubelka i Munk [124] dobijeni su aproksimativni apsorpcioni spektri (slika 3.6b).



Slika 3.6. (a) Refleksioni spektri proizvoda hidrotermalne sinteze i referentnog uzorka (komercijalni prah nanoanatas). (b) Aproksimativni apsorpcioni spektri dobijeni Kubelka-Munk transformacijom.

Jednačina Kubelka-Munk glasi:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (3.2).$$

Veličina R_{∞} predstavlja izmerenu vrednost refleksije uzorka, dobijenu u odnosu na standardni referentni uzorak BaSO₄, čija reflektansa iznosi 100%. Parametar s je koeficijent rasejanja filma, a k molarni koeficijent apsorpcije. Jednačina (3.2) oslikava linearnu zavisnost između molarnog koeficijenta apsorpcije k i Kubelka-Munk funkcije $F(R_{\infty})$, zbog koje se funkcija može poistovetiti sa apsorpcijom ispitivanih uzoraka (slika 3.6b). Oba uzorka (referentni nanoanatas i proizvod hidrotermalne sinteze) pokazuju najveću apsorpciju u delu ultraljubičaste oblasti, dok pad apsorpcije počinje na ≈ 280 nm. Referentni uzorak ima oštar pad do nule apsorbance već na 380 nm, dok je pad apsorpcije kod proizvoda hidrotermalne sinteze višestepen do nule na ≈ 600 nm. Povećana apsorpcija žutog proizvoda hidrotermalne sinteze (smanjena refleksija) u ljubičastoj, plavoj i zelenoj oblasti spektra (380–570 nm) se može dovesti u vezu sa zaostatkom organske faze ili adsorpcije azota iz Na₂-EDTA. U prilog poslednjoj tvrdnji ide sličnost izmerenog spektra sa literaturnim podacima za TiO₂ dopiran azotom, kod kojih takođe postoji oštar pad refleksije u posmatranom opsegu talasnih dužina, ali i povećana apsorpcija u vidljivom delu spektra [125].

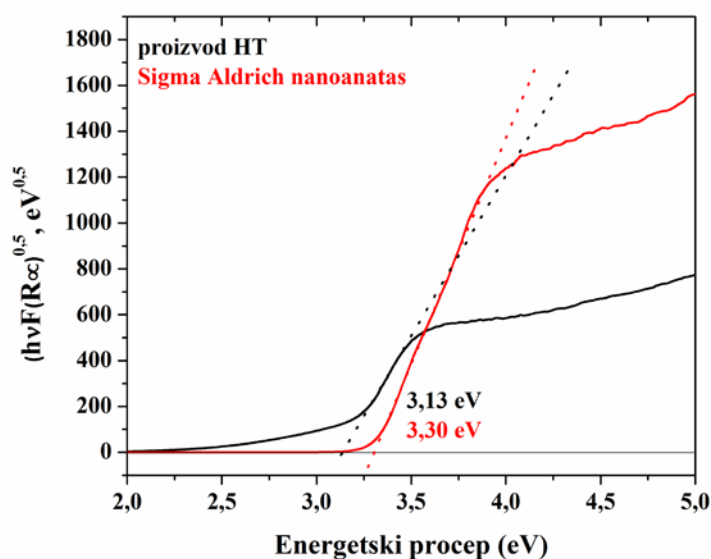
Širina zabranjene zone izračunata je prema metodi koju su predstavili Tauc (Tauc), Dejvis (Davis) i Mot (Mott) [126,127]. Oni su definisali zavisnost između koeficijenta apsorpcije i širine zabranjene zone za direktne i indirektne elektronske prelaze, koja glasi:

$$(h \cdot \nu \cdot F(R))^{\frac{1}{n}} = A(h \cdot \nu - E_g) \quad (3.3.),$$

gde su: h Plankova konstanta, ν frekvencija, $F(R)$ funkcija Kubelke i Munka, srazmerna koeficijentu apsorpcije α , n eksponent kojim se definiše tip energetske procepa, A konstanta proporcionalnosti, E_g širina energetske procepa. Za indirektne dozvoljene prelaze, kao u slučaju titan(IV)-oksida, vrednost eksponenta n iznosi 2. Crtanjem gore navedene zavisnosti, dobija se kriva predstavljena na slici 3.7, a u preseku tangente na krivoj i nule očitava se vrednost širine energetske procepa.

Izgled krive koja odgovara proizvodu hidrotermalne sinteze, sa dva pada pre platoa oko nule, kao i izračunata vrednost od 3,13 eV sugerišu da proizvod osim TiO₂ sadrži zaostalu organsku fazu. Sama vrednost izračunatog procepa ipak je bliska vrednosti za komercijalni anatas (3,30 eV), pa se može zaključiti, oslanjajući se i na

rezultate SAED analize, XRD analize i refleksione spektre, da proizvod hidrotermalne sinteze dominantno sadrži anatasnu fazu TiO_2 .



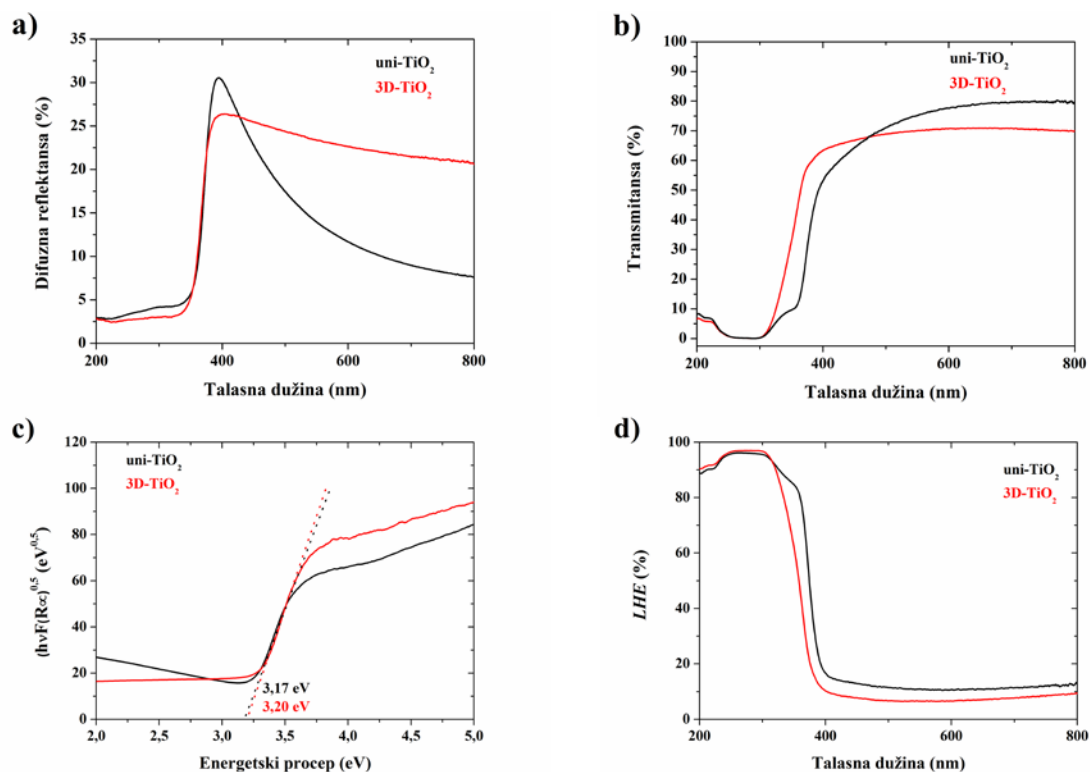
Slika 3.7. Određivanje širine zabranjene zone proizvoda hidrotermalne sinteze pomoću Kubelka-Munk [124] transformacije i linearizacije po Taucu [126].

3.2.2. Uniformni i filmovi sa sfernim arhitekturama

Na slici 3.8a. prikazani su refleksioni spektri procesiranih uzoraka, tj. filmova sa uniformnom strukturom i strukturom sa sfernim arhitekturama. Razlika u izgledu spektara između uni- TiO_2 i 3D- TiO_2 je očigledna, a pripisana je različitim morfološkim karakteristikama. Do početka vidljive oblasti spektra, kao i u slučaju proizvoda HT sinteze (slika 3.6a), oba uzorka imaju slabu refleksiju. Porast refleksije kod obe vrste filmova počinje u oblasti ≈ 350 nm, sa neznatnom razlikom u intenzitetu maksimalne refleksije na ≈ 400 nm. Razlike se javljaju u vidljivoj oblasti gde filmovi sa hijerarhijskom poroznošću pokazuju mali pad refleksije do $\approx 22\%$ na 800 nm, dok je za filmove sa uniformnom strukturom utvrđen eksponencijalni pad $\approx 80\%$ na 800 nm. Ovakav trend se objašnjava većim rasejavanjem svetlosti unutar filmova sa hijerarhijskom poroznošću, jer se mikronske i sub-mikronske sfere ponašaju kao centri rasejanja, zbog većih dimenzija u odnosu na talasnu dužinu upadne svetlosti.

Na slici 3.8b prikazani su transmisioni spektri filmova sa uniformnom i trodimenzionalnom strukturom u opsegu talasnih dužina od praktičnog značaja

(200—800 nm). S obzirom na to da boja ima osnovnu ulogu u apsorpciji zračenja, uloga poluprovodnog filma svodi se na mehaničku potporu boji i rasejavanje svetlosti unutar elektrode. Cilj je dostići maksimalno iskorišćenje upadne svetlosti svih talasnih dužina.



Slika 3.8. (a) Refleksioni spektri elektrodnih filmova, (b) Transmisioni filmovi elektrodnih filmova, (c) Određivanje širine zabranjene zone transformacijom refleksionih spektara, (d) Dijagrami iskorišćenja upadne svetlosti elektrodnih filmova.

Iskorišćenje upadne svetlosti definisano je jednačinom:

$$LHE = 1 - T - R \quad (3.4),$$

gde je T udeo transmitovane svetlosti kroz film (transmistansa), R udeo reflektovane svetlosti u odnosu na upadno zračenje (reflektansa). Da bi vrednost iskorišćenja upadne svetlosti bila što veća potrebno je povećati optički put svetlosti u filmu, što se postiže povećanjem debljine filma i optičkim sužavanjem (eng. optical confinement) [128].

Zbog razlika u termalnom koeficijentu širenja između deponovanog materijala (TiO_2) i supstrata (F: SnO_2), sa povećanjem debljine dolazi do neželjenog pucanja filмова tokom termičkog tretmana, relativno nezavisno od brzine zagrevanja [129,130]. Najveća ostvarena debljina filмова, pre nastanka većih pukotina tokom sušenja, iznosila je maksimalno 7 μm , pa je optimizacija *LHE* rađena finim podešavanjem transmitivnosti filмова. Transmitivnost filмова je podešena variranjem vremena homogenizacije paste ultrazvučnom sondom i primenjene snage tokom homogenizacije. Filmovi uniformne strukture optimalnog transmisionog spektra, prikazanog crnom bojom na slici 3.8b, dobijeni su iz paste koja je homogenizovana 30 minuta na maksimalnoj snazi (70 W) nakon dodatka disperzanta (terpineol), i još 30 minuta nakon dodatka ostalih komponenata paste. Snimljeni transmisioni spektar u dobroj je saglasnosti sa spektrima najefikasnijih fotoanodnih filмова ($\eta = 8,75\text{--}9,24\%$) [128].

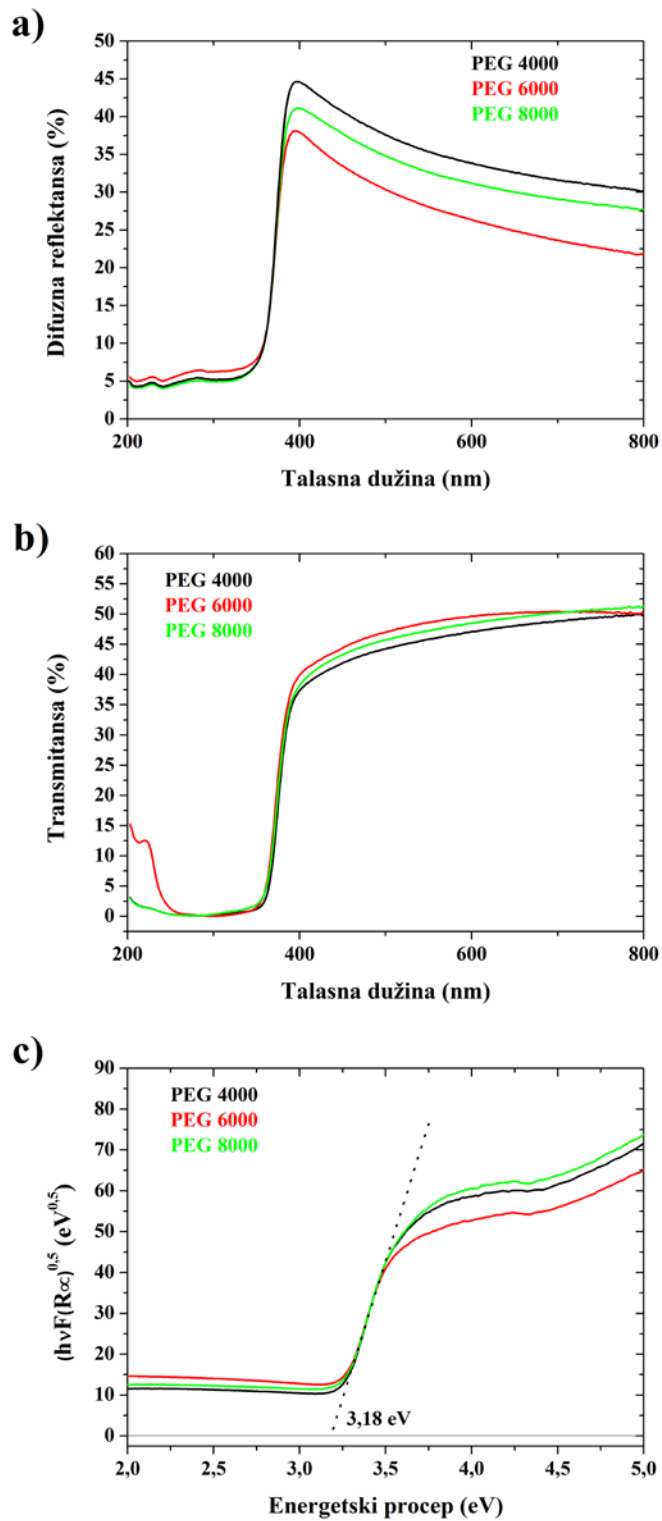
U slučaju filмова sa sfernim arhitekturama, optimizacija optičkih svojstava bila je limitirana zbog uslovne stabilnosti micela, tj. nemogućnosti da se duže vreme ultrazvučno (ili mehanički) procesiraju bez strukturnih deformacija. Razlika u izgledu *LHE* spektara (slika 3.8d) posledica je manje transmitivnosti u vidljivom delu spektra (400–800 nm), mada je donekle kompenzovana pojačanom refleksijom sfera (slika 3.8a).

Konačno, proračunom po Kubelka-Munk postupku i linearizacijom po Taucu, određene su vrednosti širine zabranjene zone kod elektrodnih filмова sa različitim tipom poroznosti (slika 3.8c). Razlika u širini zabranjene zone praktično ne postoji (3,20 eV za 3D- TiO_2 , 3,17 eV za uni- TiO_2), što takođe predstavlja indirektan dokaz reproduktivnosti metode, s obzirom na to da su filmovi pripremljeni od proizvoda iz različitih šarži hidrotermalne sinteze.

3.2.3. Filmovi pripremljeni od komercijalnog TiO_2

Na slici 3.9. prikazani su optički spektri filмова pripremljenih od komercijalnog praha. Uzimajući u obzir da su filmovi pripremljeni polazeći od lako dostupnih hemikalija, optimizacija njihovih optičkih svojstava bila je relativno olakšana. Kako je opisano u eksperimentalnom delu (Poglavlje 2.1.), pet serija ovih filмова napravljene su uz korišćenje različitih vezivnih agenasa u pasti: PEG1000,

PEG4000, PEG6000, PEG8000 i PEG20000. Zbog razloga koji će kasnije biti objašnjeni (Potpoglavlje 3.4.1.), analizi su podvrgnuti filmovi za čiju pripremu su korišćeni polimeri srednje dužine lanca, PEG4000, PEG6000 i PEG8000.

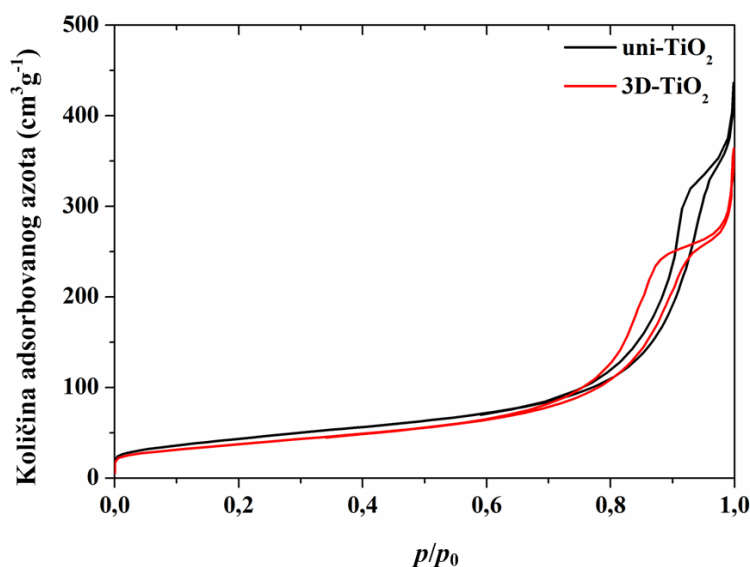


Slika 3.9. Optički spektri filmova od komercijalnog praha. (a) refleksioni spektri, (b) transmisioni spektri, (c) određivanje širine zabranjene zone.

Diskretne razlike u intenzitetu refleksije mogu se dovesti u vezu sa razlikama u debljini filmova (11,8, 10,9, 9,8 μm , redom), uzimajući u obzir zanemarljive morfološke razlike (Potpoglavlje 3.4.1.). S druge strane, plato transmitivnosti u vidljivom delu spektra, uočen kod filmova pripremljenih od sintetisanog materijala, postoji i kod ovih filmova, s tim što je spušten na približno 50%. Konačno, širina energetskog procepa od 3,18 eV (širina čistog praha iznosila je 3,30 eV) sugeriše negativno pomeranje Fermijevog nivoa, i posledično, neznatno niže vrednosti napona otvorenog kola u operativnim solarnim ćelijama.

3.3. BET analiza i poroznost

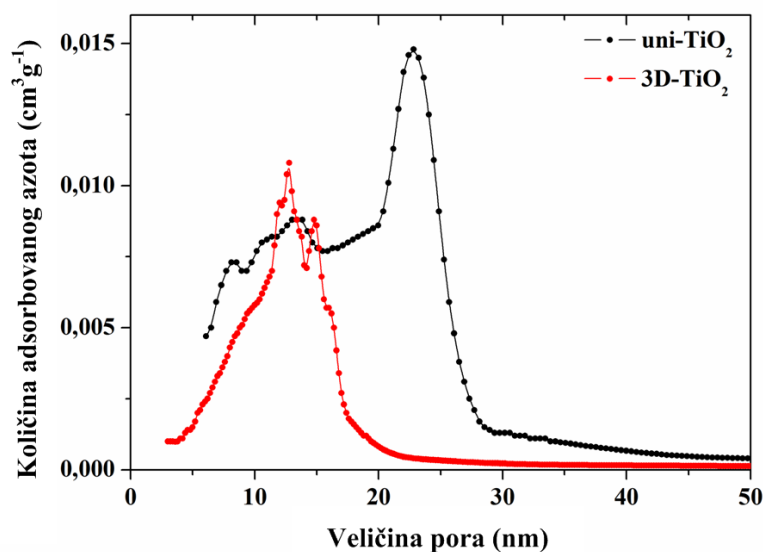
U Potpoglavlju 1.3.2. opisan je značaj specifične površine čestica TiO_2 i poroznosti filmova na operative parametre funkcionalne solarne ćelije sa fotoosetljivom bojom.



Slika 3.9. Adsorpcione-desorpcione izoterme snimljene na uzorcima struganih filmova.

Informacije o tipu poroznosti sintetisanog materijala dobijene su iz N_2 adsorpcionih-desorpcionih izoterma i krive raspodele veličine pora struganog uzorka uni- TiO_2 i 3D- TiO_2 filmova (slika 3.9.). Ispitivani uzorci ispoljavaju izoterme klase IVa i histerezijsne krive klase H1. Izoterma klase IVa se pojavljuje u slučaju adsorpcije uzorka sa malom poroznošću ili na materijalima sa mezoporoznošću. Prisustvo mezoporoznosti karakteriše segment kapilarne kondenzacije na izotermi između relativnog pritiska od 0,5 i 0,8. Oštri prelazi u izotermi sugerišu da se kapilarna kondenzacija dogodila u uskom opsegu mezopora.

Kriva raspodele veličine pora u uni- TiO_2 filmovima (crna linija na slici 3.10.) ima oštar, dominantni pik na $\approx 22,8$ nm, dva pika na 13,4 i 10,9 nm, i jedan manji pik na 8,1 nm. Uzimajući u obzir da je prosečna veličina molekula fotoosetljive boje 1,5 nm, može se očekivati neometan transport elektrolita i lako prodiranje u unutrašnjost elektrode, uprkos nezatnoj neuniformnosti raspodele pora.



Slika 3.10. Raspodela veličine pora u uzorcima struganih filmova.

Dalje, izračunata specifična površina uzorka (tabela 3.2) struganog uni-TiO₂ filma iznosi 158 m² g⁻¹, što se može smatrati izuzetnom osobinom sintetisanog materijala, uzimajući u obzir da je značajno veća vrednost u poređenju sa komercijalnim i široko korišćenim prahovima TiO₂ (Degussa P25 - 56 m² g⁻¹, Sigma-Aldrich nanoanatase - 55 m² g⁻¹). Visoka specifična površina je poželjno svojstvo zbog potencijalno velike adsorpcije fotoosetljive boje i posledično, visoke vrednosti fotostruje u operativnoj ćeliji.

Kriva raspodele veličine pora u 3D-TiO₂ filmovima (crvena linija na slici 3.10.) je pomerena ka manjim vrednostima pora i sadrži dva oštra pika na 12,8 i 14,8 nm, te rame na 9,4 nm. Male vrednosti dominantnih pora sugerišu na gušće pakovanje čestica u sferama, u poređenju sa uniformnom strukturom u filmovima.

Tabela 3.2. Parametri od značaja dobijeni iz BET analize.

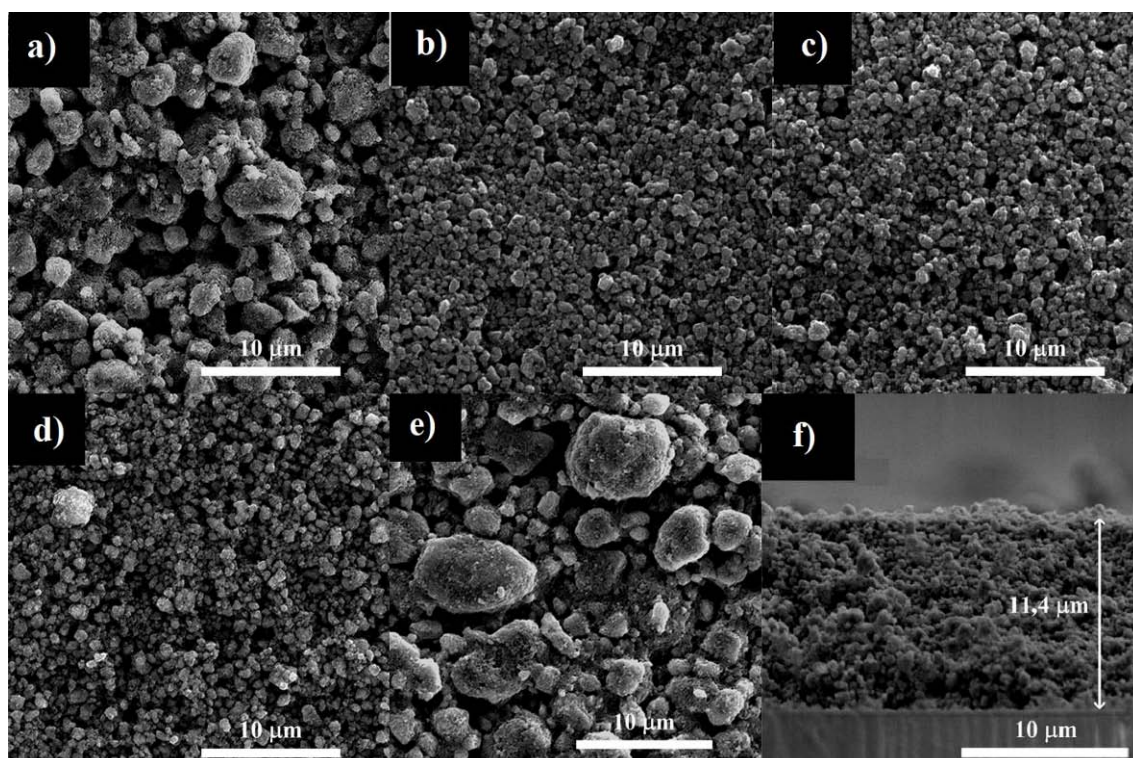
Uzorak	S_{BET} , m ² g ⁻¹	D_{max} , nm	V_{ads} , cm ³ g ⁻¹
uni-TiO ₂	158	22,5	0,546
3D-TiO ₂	135	12,7	0,424

Ovakva raspodela nije zadovoljavajuća sa praktične strane, jer podrazumeva prisustvo uskih grla za dotok boje, tj. suboptimalnu adsorpciju boje. Izračunata vrednost specifične površine iznosi izuzetnih $135 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ali je ukupna količina adsorbovanog gasa za 22,4% manja u poređenju sa uniformnom strukturom, što implicira manju poroznost filmova (tabela 3.2.).

3.4. Mikrostrukturalna analiza

3.4.1. Mikrostrukturalna analiza referentnih filmova

Rezultati mikroskopske analize filmova, koji su pripremljeni od komercijalnog praha i pet različitih vezivnih agenasa (PEG 1000/4000/6000/8000/20000), predstavljani su na slici 3.11.



Slika 3.11. Morfologija filmova pripremljenih od komercijalnog praha i različitih vezivnih agenasa: (a) PEG1000, (b) PEG4000, (c) PEG6000, (d) PEG8000, (e) PEG20000. (f) Poprečni presek filma pripremljenog od paste sa PEG4000.

Kao što je uočljivo na mikrografijama (slika 3.11), filmovi uglavnom imaju uniformnu strukturu uz neznatnu aglomeraciju, vidljivu poroznost i celovitost (odsustvo pukotina). Naročito treba naglasiti da filmovi pokazuju izvanrednu adheziju, koja je rezultat odabranog odnosa praha i vezivnog agensa u pasti, te sporog sušenja i kalcinacije ($1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$). Adhezija je testirana metodom koja podrazumeva naizmenično zalepljivanje i odlepljivanje samolepljive trake po filmu, i praćenje eventualnog skidanja filma sa supstrata [132]. U slučaju referentnih filmova, ali i

filmova pripremljenih od sintetisanog materijala o kojima će biti reči u nastavku disertacije, filmovi su ostali celoviti na supstratu i nakon dvadesetak ciklusa lepljenja.

Dobre mehaničke osobine filmova mogu se dovesti u vezu i sa dužinom lanca vezivnih agenasa, čija je uloga u pasti da formira polimernu mrežu koja održava celovitost tokom procesiranja. Osim toga, vezivni agens je jedina kontinualna faza unutar paste, čijom dekompozicijom tokom kalcinacije zaostaju pore u filmu. Pažljivo dizajnirani procesi sušenja i kalcinacije omogućili su da organski konstituenti paste sagore tako da zaostane porozna struktura bez pukotina ili lokalnih odvajanja filma sa supstrata. Međutim, tokom procesa pripreme pasta, uočeno je da je pasta sa PEG1000 isuviše retka, te da nije došlo do formiranja polimerne mreže potrebne viskoznosti. To je dovelo do formiranja neuniformnih filmova sa mikronskim aglomeratima nakon sagorevanja veziva i ostalih organskih agenasa, uz prosečnu veličinu aglomerata od 1,9 μm .

S druge strane, iako se smatra da velika molarna masa povećava funkcionalnost veziva, vezivo najveće dužine lanca (PEG20000) je imalo neželjen uticaj na svojstva paste. Tokom termičkog uklanjanja gustog PEG templata, došlo je do nastanka pora, koje su dugim sinterovanjem smanjene ili eliminisane, na uštrb drastičnog povećanja dimenzija aglomerata. Prisustvo velikih aglomerata i neuniformne poroznosti, razlog su zbog kojeg su filmovi sa PEG1000 i PEG20000 eliminisani iz daljeg istraživanja.

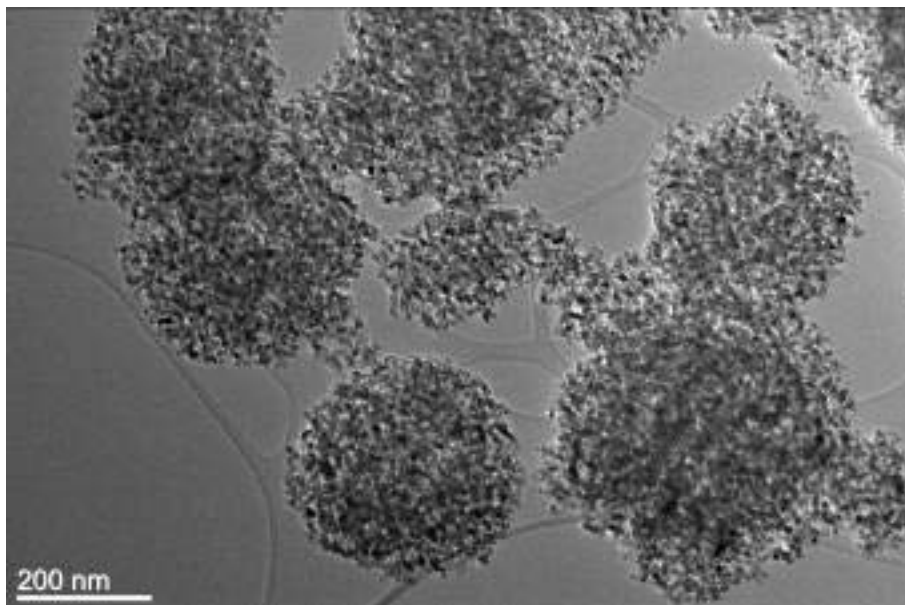
Zaključak je da postoji optimalni opseg dužine lanca veziva (PEG4000/6000/8000) koji rezultuje povoljnim mikrostrukturnim i izvanrednim mehaničkim karakteristikama filmova u datim uslovima procesiranja, sa dobrom praktičnom perspektivom i osnovom za dalje procesiranje.

3.4.2. Mikrostrukturalna analiza proizvoda hidrotermalne sinteze i filmova TiO_2

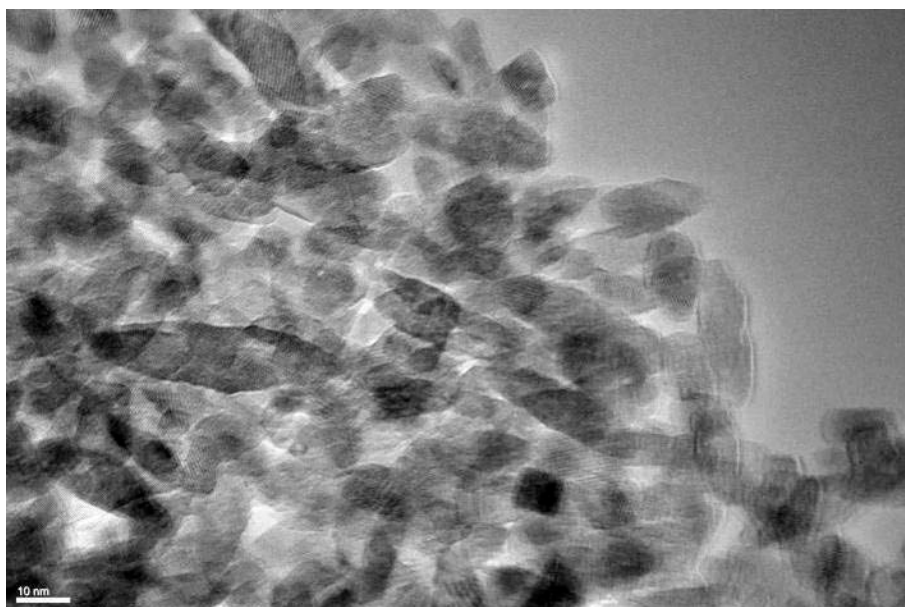
Sistematska mikroskopska karakterizacija proizvoda hidrotermalne sinteze i kasnije dobijenih filmova sprovedena je sa ciljem određivanja oblika i veličine dobijenih primarnih čestica, kao i utvrđivanjem razlike u morfologiji između uniformnih i filmova sa sfernim arhitekturama.

Na slici 3.12. prikazane su submikronske micle, nastale tokom hidrotermalne sinteze izvođene na 200 °C, tokom 18 h. Micle su slične od primarnih čestica

anatasa, čije je prisustvo potvrđeno SAED analizom (slika 3.3), dok su oblik i dimenzije čestica određene na osnovu mikrografija na većem uvećanju (slika 3.13). Čestice su isključivo nanometarskih dimenzija i „pirinčastog“ oblika. Dužina čestica ne prelazi 25 nm, dok je širina čestica manja od 10 nm.



Slika 3.12. TEM slika submikronskih micela TiO_2 , dobijenih hidrotermalnom sintezom.



Slika 3.13. Izgled primarnih čestica TiO_2 na rubu micela.

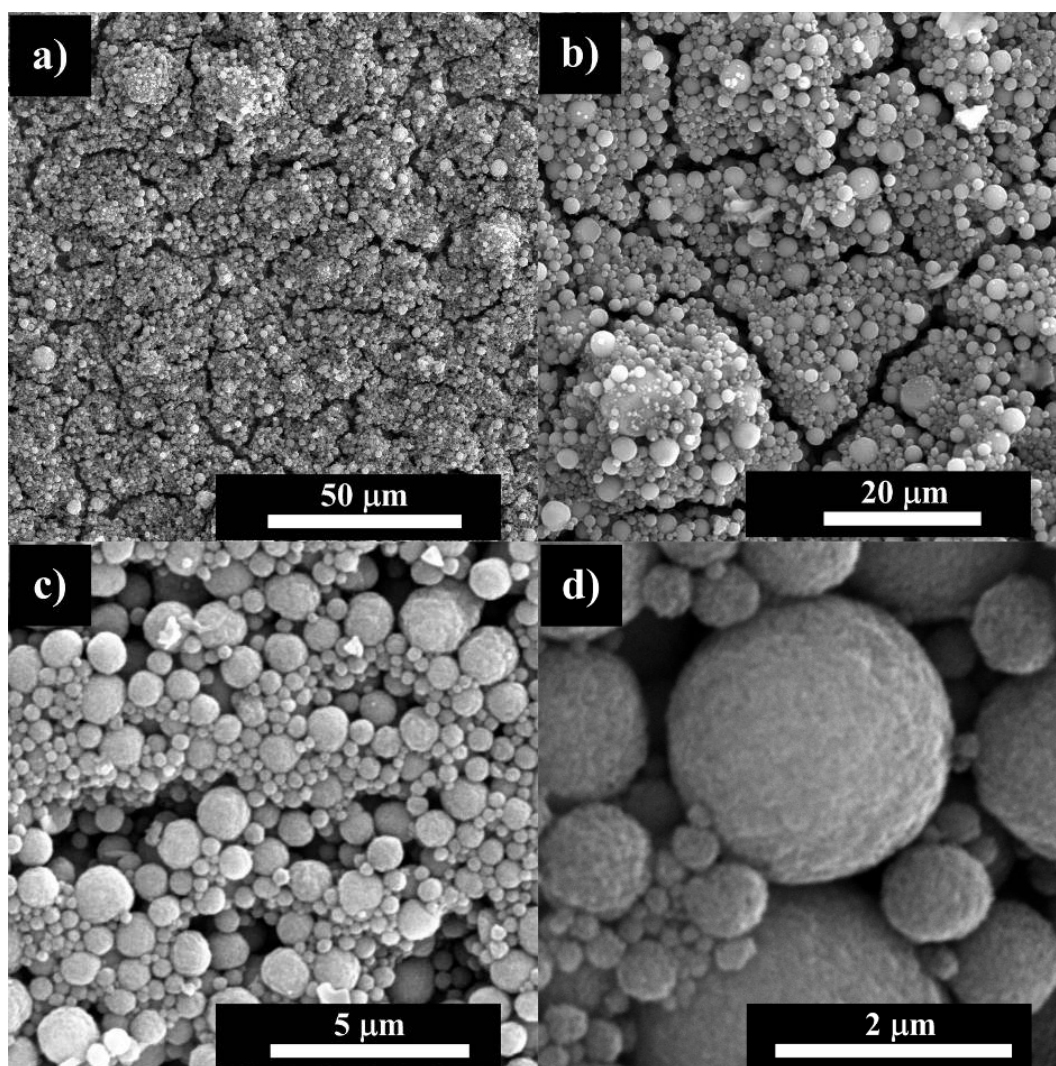
Pretpostavka je da su izduženi oblik čestica (pirinčasti izgled) i visoka specifična površina nanočestica $158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Poglavlje 3.3) posledica udruženog dejstva Na_2 -EDTA i nejonskog surfaktanta Triton X100, tokom sinteze. Sličan efekat

između EDTA i oleinske kiseline, predstavljen ranije u literaturi [133], rezultovao je nanoarhitekturama čiji finalni izduženi oblik jeste posledica prisustva EDTA. U našem slučaju, prisustvo Na₂-EDTA je suzbilo brzu hidrolizu titan(IV)-izopropoksida i precipitaciju hidratiranih titanskih vrsta po dodavanju vode.

Umesto precipitacije, najverovatnije je došlo do formiranja intermedijarnih struktura između EDTA²⁻ i Ti⁴⁺-jona, pri čemu je prisustvo liganda uticalo i na rast čestica, tj. na formiranje pirinčastih čestica. Tokom isparavanja izopropilalkohola, molekuli alkohola koji okružuju katjon metala zamenjeni su ligandom (EDTA), uz nastanak dve nove metal–ligand veze. To je dovelo do promene koordinacionog broja metala sa 4 na 6, te nastanka oktaedarskog okruženja Ti⁴⁺-jona [134]. Promena koordinacionog broja direktno je uticala na konačni izduženi oblik čestica. Nakon formiranja oktaedarskog intermedijarnog kompleksa, najverovatnije je došlo do vezivanja kompleksa sa oksietilenskim i OH⁻-grupama micela nejonskog surfaktanta, koje su prethodno nastale po dodatku vode [135]. Konačno, ograničeni kapacitet micela suzbija dalji rast čestica, koje nakon hidrotermalnog postupka ne prelaze 20 nm u dužini, odnosno 10 nm u širini (slika 3.13.).

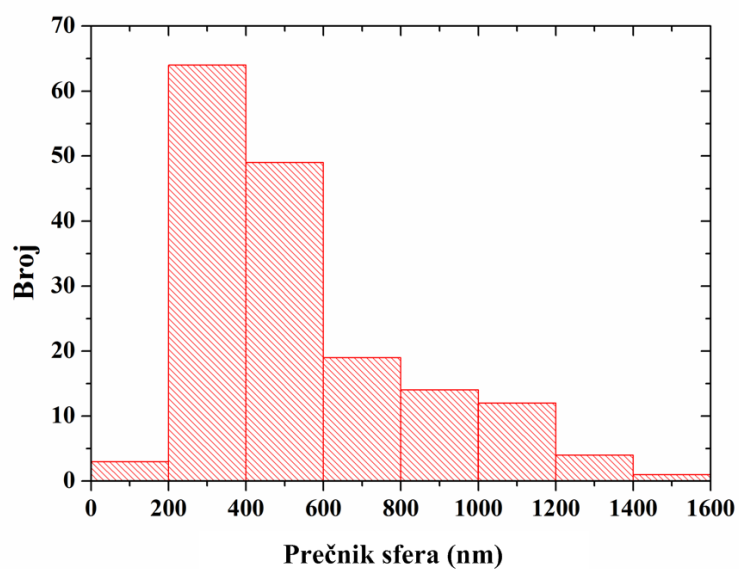
Daljim procesiranjem sintetisanih čestica pripremljeni su filmovi uniformne i kombinovane porozne strukture. Najveći izazov kod pripreme filmova sa kombinovanom poroznom strukturom bilo je očuvanje micelarne strukture, koja se lako razara u postupku ultrazvučne ili mehaničke homogenizacije pasta za pripremu filmova, ukoliko se prevaziđe kritična vrednost ultrazvučne ili mehaničke energije koja se emituje kroz pastu. Uobičajena metoda homogenizacije u kugličnom mlinu je odbačena zbog složenosti postupka i mogućeg uvođenja nečistoća, pa je primenjena ultrazvučna homogenizacija pomoću sonde koja emituje ultrazvuk maksimalne snage od 70 W (slika 2.3).

Morfologija filmova sa sfernim arhitekturama prikazana je na slici 3.14, dok je na slici 3.15 predstavljena raspodela veličina sfera definisana na delu filma površine ≈50 μm². Slike na manjim mikroskopskim uvećanjima (slike 3.14a i 3.14b) potvrđuju značajnu uniformnost dominantno submikronskih sfera (≈90% ukupnog broja sfera), uz postojanje malih pukotina i očigledne poroznosti između naslaganih sfera. Male pukotine su posledica odsustva adhezionih agenasa (sirćetna kiselina, hlorovodonična kiselina, azotna kiselina, voda itd.), koji po pravilu imaju i disperziona svojstva, pa bi njihov dodatak pasti razorio micelarnu strukturu tokom ultrazvučne homogenizacije.

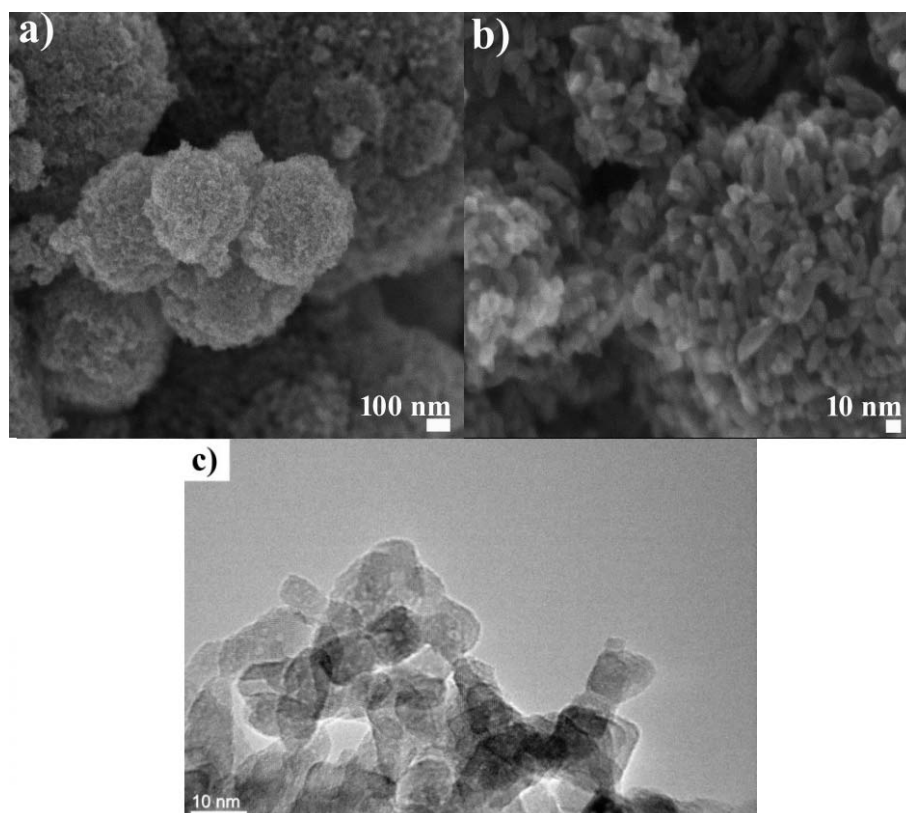


Slika 3.14. Mikrografije filmova sa trodimenzionalnom poroznom strukturom snimljene sa uvećanjima (a) 1000 \times , (b) 3000 \times , (c) 15000 \times i (d) 45000 \times .

Najveći broj sfera ima prečnik u opsegu 200–800 nm ($\approx 80\%$), što je pokazano raspodelom veličina sfera 3D-TiO₂ filma na slici 3.15. Ovo je u saglasnosti sa izgledom refleksionih spektara prikazanih na slici 3.8a, na kojima je jasno uočljiva pojačana refleksija u posmatranoj oblasti (dalja vidljiva oblast elektromagnetnog spektra). Detaljniji izgled sfera prikazan je na slici 3.14c sa uočljivo gušće pakovanim primarnim česticama unutar sferičnih (sub)mikronskih arhitektura. Ovakva morfologija odgovara prethodno izmerenoj raspodeli veličini pora (Poglavlje 3.3).



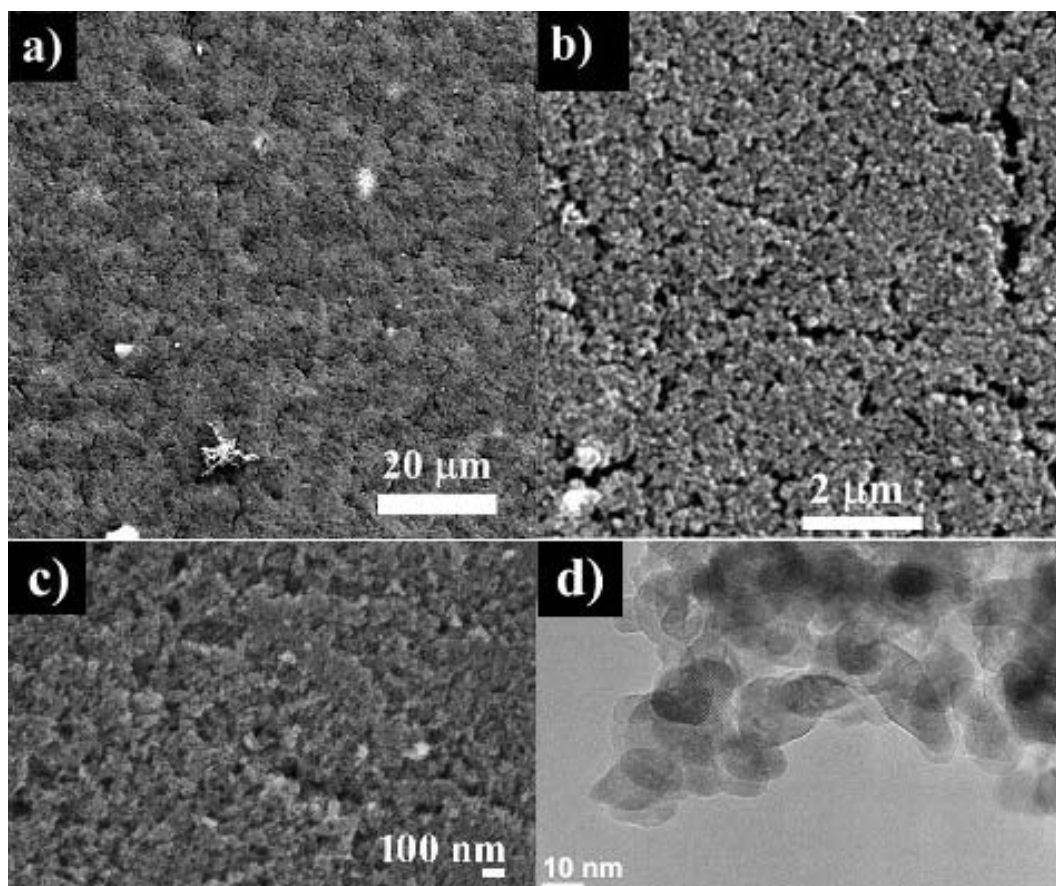
Slika 3.15. Raspodela veličine sfera 3D-TiO₂ filma definisana na uzorku od 166 sfera na približnoj površini filma od 50 μm².



Slika 3.16. (a), (b) FESEM morfologije filma sa sfernim arhitekturama na različitim uvećanjima. (c) TEM slika uzorka načinjenog struganjem istog filma.

Više informacija o izgledu primarnih čestica dobijeno je pomoću visoko rezolucionijskih slika načinjenih na skenirajućem elektronskom mikroskopu i transmisionom elektronskom mikroskopu. Ono što je najpre uočljivo jeste da procesiranje proizvoda sinteze u filmove nije dovelo do vidljivih promena u obliku i dimenzijama primarnih čestica. Čestice su izduženog, nepravilnog bipiramidalnog oblika, čija manja dimenzija tek prelazi 10 nm, dok je dužina čestica uglavnom manja od 20 nm (slika 3.16).

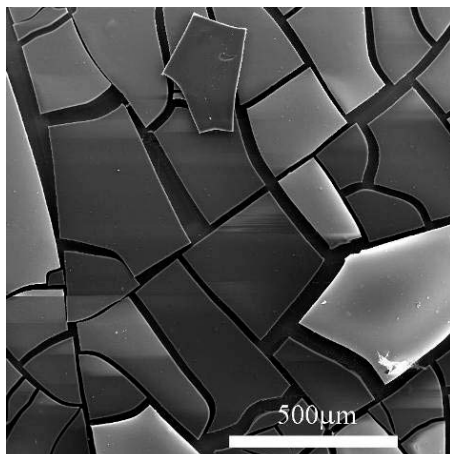
Mikrografije filmova sa uniformnom strukturom prikazane su na slici 3.17. Za razliku od filmova sa sfernim arhitekturama, ne postoje krupne pukotine. Razlog celovitosti filmova (ali i dobre adhezije) leži u optimizaciji sadržaja paste (tabela 2.2) iz koje su filmovi deponovani, tj. prisustva adhezionih agenasa sirćetne kiseline i vode, kao i uslova kalcinacije [131].



Slika 3.17. Prikaz morfologije uniformnih mezoporoznih filmova na različitim uvećanjima (a) 15000 \times , (b) 30000 \times , (c) 150000 \times , (e) TEM slika primarnih čestica, dobijena na uzorku struganog filma.

Poređenja radi, na slici 3.18. je prikazan monolitni film deponovan iz paste koja ne sadrži sirćetnu kiselinu i vodu, već samo proizvod hidrotermalne sinteze intenzivno homogenizovan ultrazvučnom sondom (70 W, 60 minuta) u prisustvu etil-celuloze i α -terpineola. Nedostatak kiseline i vode očigledno je uzrokovao nastanak strukture nalik osušenom blatu, uz mikronske pukotine, lošu adheziju i ljuštenje filma sa supstrata. S druge strane, poroznost filmova uočljiva je tek na visokim uvećanjima, što je u skladu sa određenom raspodelom veličina pora (Poglavlje 3.3). Kao i u slučaju filmova sa sfernim arhitekturama, procesiranje proizvoda hidrotermalne sinteze nije narušilo izgled „pirinčastih“ primarnih čestica, što potvrđuje TEM snimak uzorka sastruganog filma (slika 3.17d).

Može se zaključiti da je sekvencijalno dodavanje adhezionog agensa (sirćetna kiselina i voda), disperzanta (α -terpineola), vezivnog agensa (etil-celuloze) uz tretman ultrazvučnom sondom dovelo do odlične homogenizacije paste, čijim deponovanjem i kontrolisanom kalcinacijom nastaju uniformne strukture dobrih mehaničkih karakteristika. Veličina sintetisanih čestica ostaje nepromenjena tokom termičkog tretmana, a optimizovani odnos veziva i aktivne komponente (TiO_2) rezultuje povoljnom mezoporoznom strukturom nakon termičke razgradnje kontinualne celulozne faze i odličnom međusobnom povezanošću čestica anatasa. Maksimalna debljina filmova iznosi oko 7 μm .



Slika 3.18. *Morfologija filma loših mehaničkih osobina, pripremljenog od paste koja ne sadrži adhezione agense.*

3.5. Fotonaponska svojstva ćelija

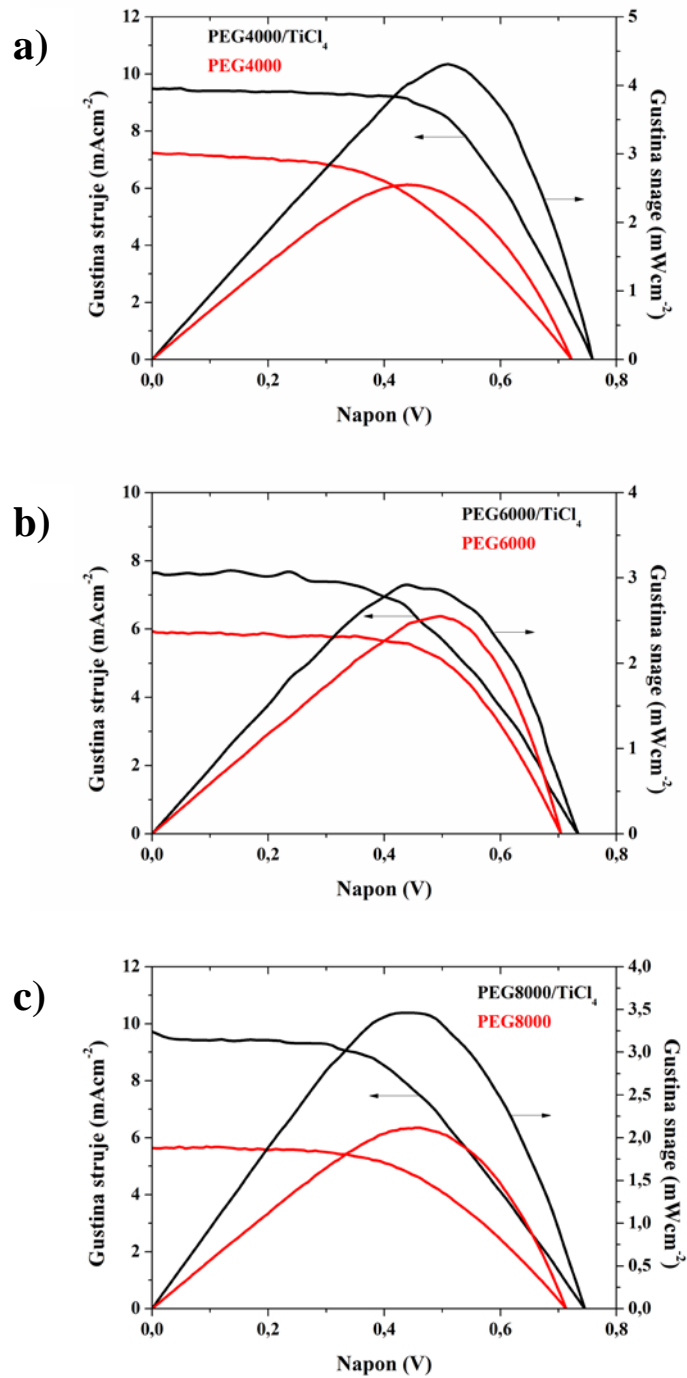
3.5.1. Strujno-naponske karakteristike solarnih ćelija

Funkcionalnost sastavljenih solarnih ćelija sa fotoosetljivom komponentom ispitivana je snimanjem strujno-naponskih karakteristika pri osvetljenju solarnog simulatora. Za potrebe snimanja korišćena je halogena sijalica, čiji spektar zračenja ima dobro poklapanje sa standardnim AM1.5 spektrom (faktor spektralnog neslaganja 1–3%) [136,137]. Vrednosti fotonaponskih parametara ćelija dobijeni iz strujno-naponskih karakteristika predstavljaju neposredan način za krajnju ocenu kvaliteta pripremljenih elektroda u procesu optimizacije postupaka sinteze i procesiranja sintetisanog materijala. U nastavku rada biće prikazani i diskutovani rezultati opsežne optimizacije kritičnih parametara, poput morfologije elektrode, temperature kalcinacije elektrode, debljine elektrode, debljine zaptivača, kao i upotrebe srebrnih kontakata na elektrodama.

3.5.2. Ćelije sa elektrodama od komercijalnog praha TiO_2

Najpre će biti prikazane strujno-naponske karakteristike ćelija koje u svom sastavu imaju fotoelektrode napravljene od komercijalnog praha TiO_2 i različitih vezivnih agenasa: PEG4000, PEG6000 i PEG8000. Njihove strujno-naponske karakteristike prikazane su na slici 3.19. Testirane su ćelije sa elektrodama na kojima je primenjen i tretman titan(IV)-hloridom, i utvrđeno je veliko povećanje gustine struje kratkog spoja kod svih ćelija.

Sve prikazane krive imaju karakterističan izgled sa strujnim platom do vrednosti primenjenog napona od $\approx 0,45$ V, što implicira relativno visoke vrednosti faktora idealnosti, čak do 0,614 u slučaju ćelije čija je elektroda pripremljena od paste sa PEG4000. Visoke vrednosti faktora idealnosti mogu se dovesti u vezu i sa upotrebom srebrnih kontakata prilikom merenja, ali i odsustvom zaptivača u konfiguraciji ćelije, čime je smanjen prostor popunjen elektrolitom između anode i pomoćne platinske elektrode [138].



Slika 3.19. Strujno-naponske karakteristike ćelija sa elektrodama pripremljenih od komercijalnog praha TiO₂ i različitih vezivnih agenasa: (a) PEG4000, (b) PEG6000, (c) PEG8000, sa i bez tretmana sa TiCl₄.

Tabela 3.3. Fotonaponski parametri referentnih ćelija, koje sadrže elektrode sa komercijalnim prahom TiO_2 .

Ćelija	V_{oc} , V	J_{sc} , mA cm^{-2}	P_{max} , mW cm^{-2}	FF	η , %
PEG4000	0,72	7,2392	2,5487	0,489	2,56
PEG4000/ TiCl_4	0,75	9,4861	4,3123	0,606	4,31
PEG6000	0,70	5,9456	2,5542	0,614	2,55
PEG6000/ TiCl_4	0,73	7,6466	2,9245	0,524	2,92
PEG8000	0,71	5,6430	2,1171	0,525	2,10
PEG8000/ TiCl_4	0,74	9,7273	3,4624	0,481	3,46

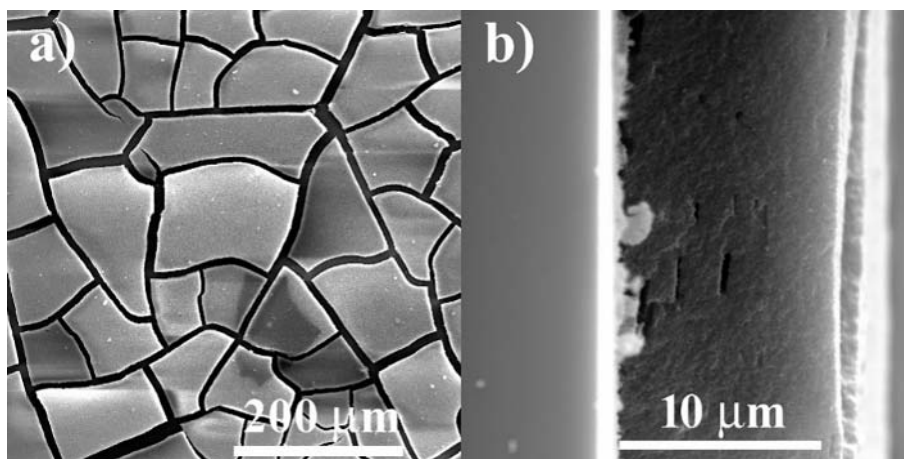
Vrednosti napona otvorenog kola variraju između 0,70 i 0,75 V (tabela 3.3), što su tipične vrednosti za ćelije sa anatasom [139]. Diskretne razlike u vrednosti napona najverovatnije su posledica različite distribucije elektrolita unutar filmova, tj. razlike u poroznosti filmova.

Vrednosti gustine struje variraju od minimalnih $5,6430 \text{ mA cm}^{-2}$ do maksimalnih $9,4861 \text{ mA cm}^{-2}$, rezultujući sa efikasnostima fotokonverzije u rasponu od 2,92 do 4,31%.

Ćelije sa PEG4000/ TiCl_4 i PEG8000/ TiCl_4 se izdvajaju po svojim operativnim parametrima u odnosu na ostale ćelije. Mada ćelija sa PEG8000/ TiCl_4 ima najveću fotostruju, zahvaljujući maloj vrednosti faktora idealnosti od svega 0,481, njena efikasnost manja je u poređenju sa ćelijom sa PEG4000/ TiCl_4 . Operativni parametri ćelija sa elektrodama od komercijalnog praha u daljem toku analize fotonaponskih svojstava poslužili su kao referentni.

3.5.3. Optimizacija sastava paste i tretmana sa $TiCl_4$ na osnovu fotonaponskih parametara ćelija sa uniformnim elektrodama

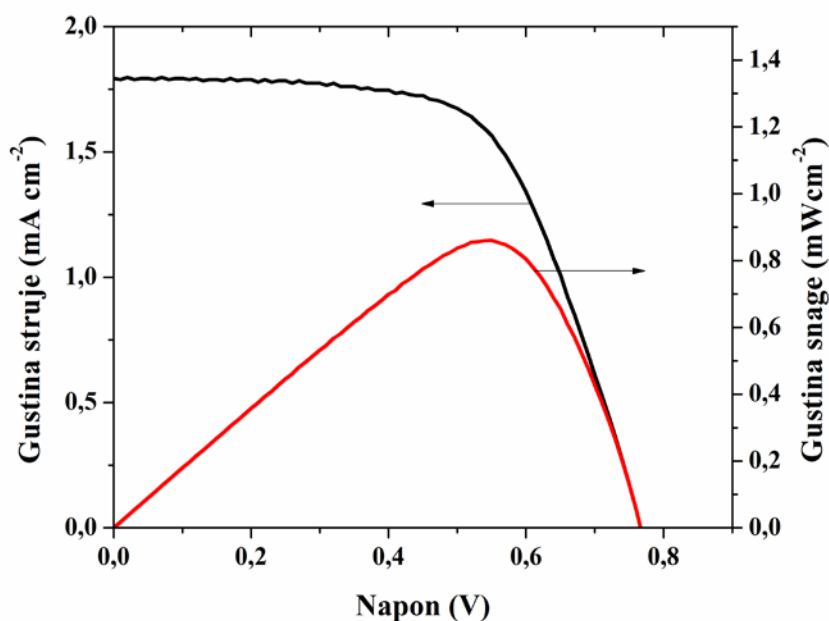
Sastavi pasta za pripremu filmova sa uniformnom strukturom (P1-P5) predstavljeni su u tabeli 2.2, dok je na slici 3.20. prikazana morfologija filma pripremljena od paste bez sirćetne kiseline i vode (P1). Uloga kiseline i vode jeste u boljem prijanjanju paste za supstrat i sprečavanju pucanja filmova tokom procesa kalcinacije, zbog nastanka hemijskih veza između atoma titana i metala sa površine supstrata [131].



Slika 3.20. (a) Morfologija filmova pripremljenih od paste P1, (b) Poprečni presek filmova pripremljenih od paste P1 sa vidljivo slabijom adhezijom i površinskim pukotinama.

S obzirom na to da pasta, kao osnovni funkcionalni materijal, sadrži isprani proizvod hidrotermalne sinteze koji u sebi sadrži određeni udeo zaostale organske faze, uključujući i površinski aktivnu supstancu Triton X100, prijanjanje paste za podlogu bilo je moguće i bez sirćetne kiseline i vode, ali je proces kalcinacije ipak doveo do pucanja filmova (slika 3.20a) i vidljivo slabije adhezije (slika 3.20b). Strujno-naponska karakteristika ćelija sa ovim filmom prikazana je na slici 3.21, dok su fotonaponski parametri dobijeni iz strujno-naponske karakteristike prikazani u tabeli 3.4.

Strujno-naponska zavisnost ima tipičan izgled sa visokim faktorom idealnosti od 0,61, koji se može pripisati uniformnoj debljini filma ($\approx 11 \mu\text{m}$). Ipak, fotonaponski parametri ćelije (tabela 3.4) od $1,786 \text{ mA cm}^{-2}$ za gustinu struje, odnosno 0,81 % za efikasnost su prilično mali i mogu se dovesti u vezu sa velikim udelom pukotina u ukupnoj aktivnoj površini filma ($0,22 \text{ cm}^2$), kao i lokalnom ljuštenju filma sa supstrata, vidljivim na slici poprečnog preseka (slika 3.20b).

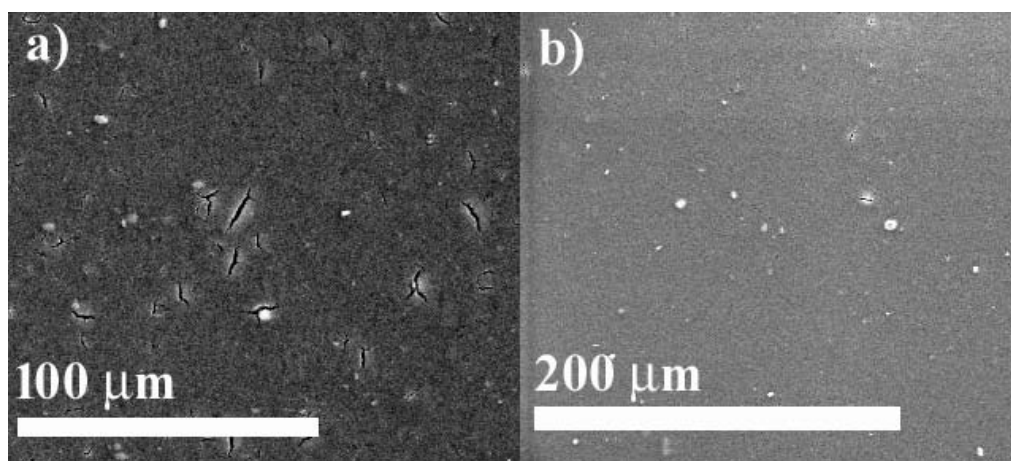


Slika 3.21. Strujno-naponska karakteristika solarne ćelije sa fotoelektrodom TiO_2 dobijenom od paste P1.

Tabela 3.4. Fotonaponski parametri ćelija sa fotoelektrodom TiO_2 dobijenom od paste P1.

Elektroda	V_{OC} , V	J_{SC} , mA cm^{-2}	P_{max} , mW cm^{-2}	FF	η , %
P1/500 °C	0,77	1,786	0,8915	0,61	0,81

Slabe mehaničke karakteristike filmova prevaziđene su naknadnim dodavanjem sirćetne kiseline u postojeću pastu (slika 3.22a) uz ultrazvučnu homogenizaciju, dok su pukotine potpuno eliminisane kada su sirćetna kiselina i voda dodate na samom početku pripreme paste (P2) nakon ispiranja proizvoda hidrotermalne sinteze (slika 3.22b). Pretpostavka da lošiji fotonaponski parametri ćelija potiču od morfoloških ograničenja je potvrđena merenjem strujno-naponskih karakteristika ćelija sa filmovima bez pukotina i sa dobrom adhezijom (filmovi od paste P2 i P3). Ujedno, na ovim filmovima ispitani su uticaji debljine filma i temperature kalcinacije na operativne parametre ćelija.

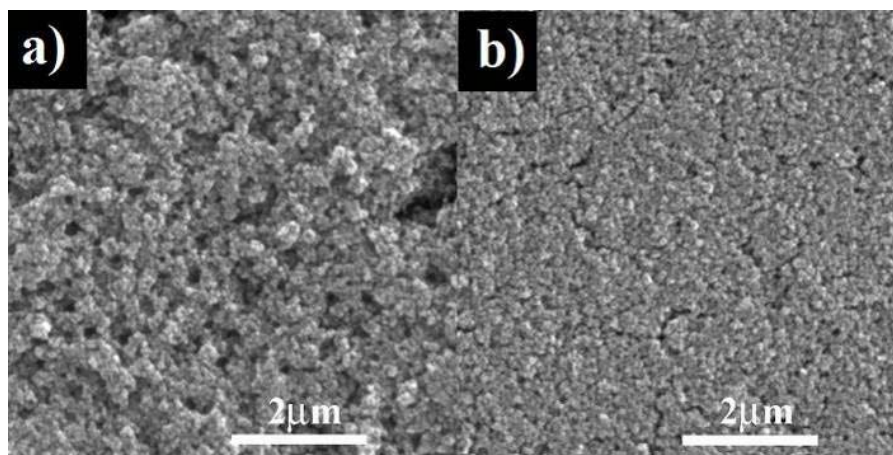


Slika 3.22. (a) Morfologija filma koji je napravljen od paste P1 u koju je naknadno dodata sirćetna kiselina, kao korekcija primarne recepture bez adhezivnih agenasa, (b) Morfologija filma pripremljena od paste P2, sa vidljivim odsustvom velikih pukotina. Retke tačkaste pukotine posledica su prisustva nečistoća na površini supstrata [103].

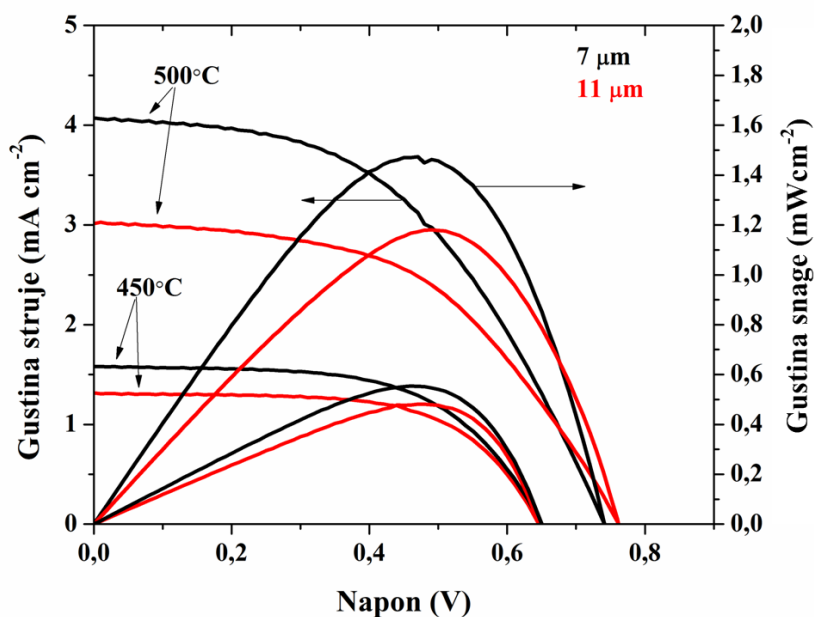
Fotonaponski parametri ćelija bez pukotina na fotoanodi (P2 i P3) su značajno veći od parametara za ćelije sa ispucalim fotoanodama (P1). Porast fotostruje u slučaju filmova sačinjenih od paste P3 iznosi 225%, uz efikasnost fotokonverzije od 1,47%, dok u slučaju P2 iznosi 165%, uz efikasnost fotokonverzije od 1,17%. Razlike u međusobnoj efikasnosti između filmova od pasti P2 i P3 pripisuju se različitoj debljini aktivnog sloja TiO_2 , koji iznose ≈ 11 i ≈ 7 μm , redom. Drugim rečima, tanji filmovi pokazuju bolje fotonaponske rezultate.

Utvrđeno je da veći sadržaj α -terpineola u pasti dovodi do nastanka tanjih filmova. Osim toga, razlika u sastavu za posledicu ima i različite morfološke karakteristike filmova, poput razvijenosti površine i poroznosti. Filmovi dobijeni iz ređih pasta poseduju vidljivo porozniju strukturu (slika 3.23a), dok gušće paste daju kompaktnije filmove (slika 3.23b). Stoga se može reći da bolji fotonaponski odziv ćelija sa tanjim filmovima upravo potiče od veće poroznosti, koja doprinosi olakšanom protoku boje prilikom senzitivacije elektrode i elektrolita u radnim uslovima. Ovde treba napomenuti da su pokušaji da se nanese dva sloja ređe paste, radi dobijanja debljih filmova veće poroznosti rezultovali veoma slabim mehaničkim karakteristikama filmova, što jeste u skladu sa literaturnim podacima i ograničenjima korišćenja pasta sa etil-celulozom i α -terpineolom [140]. Granična debljina filmova dobijenih iz jednog ciklusa depozicije, a sa odličnim mehaničkim karakteristikama i

posledično dobrim fotonaponskim odzivom, iznosila je oko $7 \mu\text{m}$, dok je fino podešavanje debljine, poroznosti, i fotonaponskih svojstava, korigovano sadržajem α -terpineola i etil-celuloze (paste P4 i P5).



Slika 3.23. (a) Morfologija filma dobijenog iz paste P2 (debljina $7 \mu\text{m}$), (b) Morfologija filma dobijenog iz paste P3 (debljina $11 \mu\text{m}$).



Slika 3.24. Strujno-naponske karakteristike ćelija sa uniformnim elektrodama bez pukotina, pripremljenih od paste P2 (debljina $11 \mu\text{m}$) i P3 (debljina $7 \mu\text{m}$).

Uticaj temperature kalcinacije filmova na fotonaponske parametre ćelija ispitan je na dve temperature, 450 i 500°C . Utvrđeno je da sa porastom temperature kalcinacije filmova dolazi do porasta efikasnosti konverzije ćelija (slika 3.24).

Fotostruje, u slučaju tanjih filmova (P3), veće su $\approx 2,5$ puta na višoj temperaturi, dok su u slučaju debljih filmova (P2) veće $\approx 2,3$ puta (tabela 3.5). Osim toga, vrednost napona otvorenog kola drastično je niža za elektrode kalcinirane na nižim temperaturama (0,65 V u odnosu na 0,75 V). Može se pretpostaviti da su temperatura 450 °C i vreme kalcinacije 10 minuta bili nedovoljni za kompletnu kalcinaciju, tj. potpuno razlaganje organske faze iz pasti, pa se smanjenje napona otvorenog kola dovodi u vezu sa prisustvom otporne organske sekundarne faze. Konačno, trend da su tanje elektrode efikasnije zadržan je i na nižoj temperaturi, sa neznatno manjom relativnom razlikom u gustinama struje.

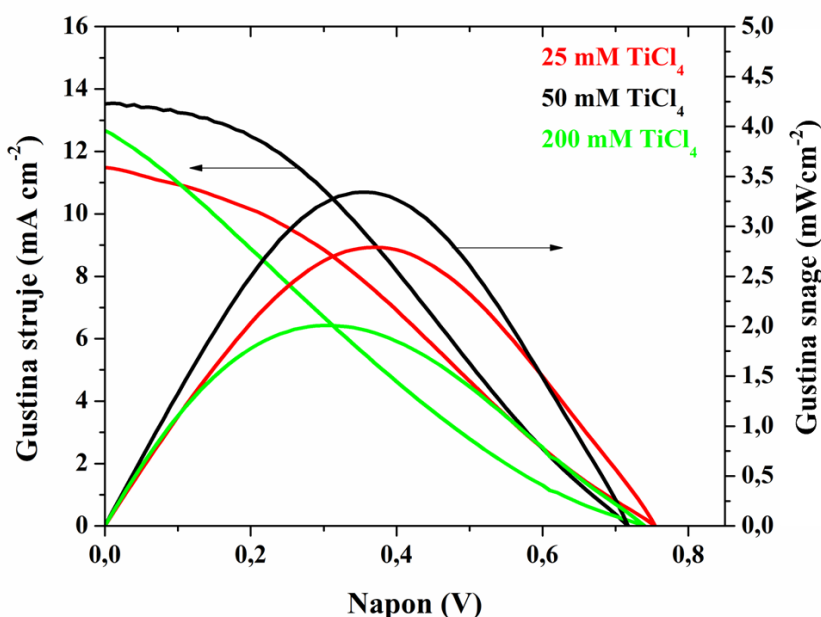
Tabela 3.5. Fotonaponski parametri ćelija sa fotoelektrodama TiO_2 dobijenim od pasta P2 i P3.

Elektroda	V_{OC} , V	J_{SC} , mA cm^{-2}	P_{max} , mW cm^{-2}	FF	η , %
P3/450 °C	0,65	1,582	0,5520	0,58	0,61
P2/450 °C	0,65	1,315	0,8677	0,60	0,52
P3/500 °C	0,75	4,072	1,4735	0,48	1,47
P2/500 °C	0,76	3,015	1,1770	0,51	1,17

U daljem postupku optimizacije na osnovu fotonaponskih parametara solarnih ćelija, primenjen je tretman elektrodnih filmova sa titan(IV)-hloridom. Cilj tretmana sa TiCl_4 je aktivacija površine koja za posledicu ima veću adsorpciju boje i veće fotostruje ćelije. Osim toga, hemijska depozicija TiCl_4 obezbeđuje popunjavanje eventualnih pukotina u strukturi i dodatno poboljšanje adhezije. Nakon što je ustanovljeno da temperatura od 500 °C dovodi do boljeg fotonaponskog odziva elektrode, bilo je neophodno utvrditi pri kojoj koncentraciji titan(IV)-hlorida dolazi do nastanka najvećih vrednosti fotostruja. Zaključak studija koje se bave ovom problematikom jeste da ne postoji univerzalno objašnjenje poboljšanih karakteristika ćelija izloženih hemijskom depozicijom TiCl_4 , ali da postoji opseg koncentracija TiCl_4 pri kojima ćelije imaju bolje rezultate. Somerling (Sommerling) i koautori su pokazali da tretman TiCl_4 , uprkos smanjenju specifične površine i blagom porastu veličine primarnih čestica, dovodi do porasta fotostruje i efikasnosti ćelija [141].

O'Regan i koatori su dokazali da istovremeno dolazi i do promene u ivici provodne zone TiO_2 za 80 mV, te smanjenja neželjenih rekombinacija između elektrolita i elektrona [142]. U svakom slučaju, sigurno je da tokom kalcinacije filmova koji su prethodno obloženi sa TiCl_4 , dolazi do kristalizacije na površini filma [143]. Nastankom novih kristalita po površini, smanjuje se broj površinskih prepreka pri transportu elektrona, odnosno više aktivnih mesta za vezivanje boje [144].

Na slici 3.25. su prikazane strujno-naponske karakteristike ćelija sa uniformnim elektrodama tretiranih rastvorom TiCl_4 različitih koncentracija, dok se u tabeli 3.6. nalaze odgovarajući fotonaponski parametri.



Slika 3.25. Uticaj koncentracije vodenog rastvora titan(IV)-hlorida na operative parametre ćelija sa uniformnom nanočestičnom elektrodom debljine 7 μm.

Filmovi su napravljeni od paste P4, čiji sastav je prikazan u tabeli 2.2. Porast struja kod tretiranih elektroda u odnosu na ćeliju čija elektroda nije tretirana sa TiCl_4 je očigledna: $\approx 75\%$ za 25 mM rastvor TiCl_4 , $\approx 110\%$ za 50 mM rastvor TiCl_4 , $\approx 26\%$ za 200 mM rastvor TiCl_4 . Promene vrednosti fotostruje, prema dostupnoj literaturi, kreću se u opsegu od -5 do 200% nakon tretmana sa TiCl_4 , a smatra se da je porast fotostruje obrnuto proporcionalan kvalitetu netretiranih filmova [142].

Optimizacijom tretmana sa TiCl_4 se došlo do zaključka da je optimalna koncentracija rastvora TiCl_4 50 mM. Stoga su dalja ispitivanja vršena sa 50 mM rastvorom TiCl_4 . Niske vrednosti faktora idealnosti, predstavljene u tabeli 3.6,

posledica su odsustva srebrnih kontakata na elektode prilikom merenja i velike otpornosti F:SnO₂ supstrata.

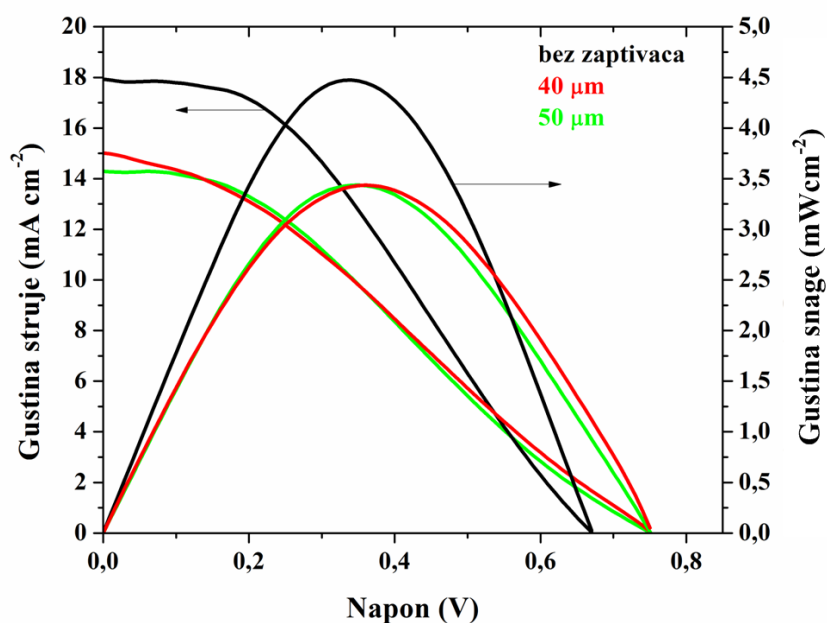
Tabela 3.6. Vrednosti fotonaponskih parametara ćelija u postupku optimizacije koncentracije TiCl₄ (na ćelijama nisu štampani električni kontakti prilikom merenja).

Elektroda	V _{OC} , V	J _{SC} , mA cm ⁻²	P _{max} , mW cm ⁻²	FF	η, %
P4/500°C	0,72	3,715	1,5963	0,597	1,60
P4/500 °C/25 mM TiCl ₄	0,75	11,4881	2,7901	0,324	2,79
P4/500 °C/50 mM TiCl ₄	0,72	13,5219	3,3394	0,343	3,34
P4/500 °C/200 mM TiCl ₄	0,74	12,6665	2,0091	0,214	2,01

Postupak optimizacije parametara solarnih ćelija je kompletiran nanošenjem srebrnih kontakata na elektrodama. Redukcijom otpornosti kontakata prilikom merenja, vrednosti faktora idealnosti su drastično porasli, što je uz visoke vrednosti struje dovelo i do sveukupnog porasta efikasnosti fotokonverzije (tabela 3.7). Istovremeno je ispitan i uticaj rastojanja između elektroda na fotonaponske parametre ćelija na taj način što su korišćeni zaptivači različitih debljina (slika 3.26).

S tim u vezi, uočen je pad vrednosti gustine struje od ≈15% sa smanjenjem rastojanja između elektroda, što se objašnjava intenzivnijim rekombinacijama fotoekscitovanih elektrona i elektrolita [145]. Sveukupno, najbolji rezultati su ostvareni sa ćelijama bez zaptivača, čemu je u presudnoj meri uticala visoka vrednost FF od 0,606.

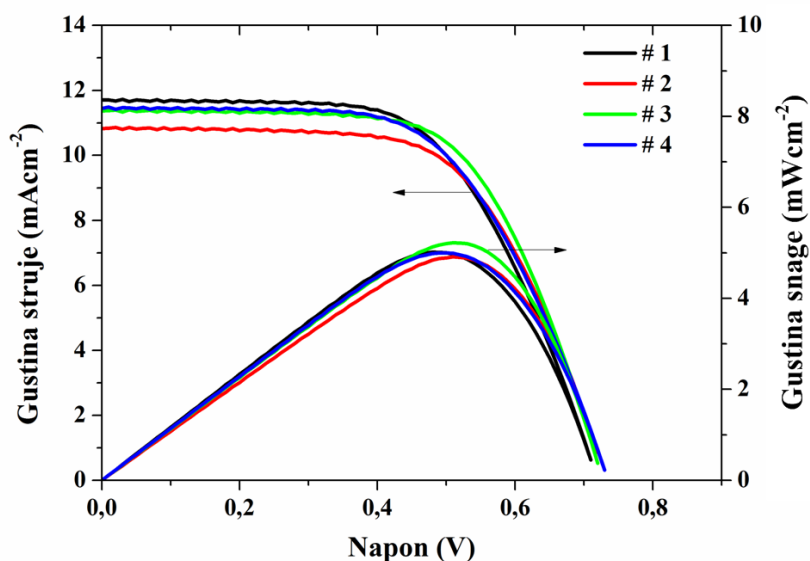
Uzimajući u obzir da su poslednjim korakom optimizacije (dodavanje srebrnih kontakata i eliminacija zaptivača) dostignuti izvanredni fotonaponski parametri solarnih ćelija [146], dalje je bilo neophodno potvrditi reproduktivnost procesa fabrikovanja ćelija. U tu svrhu su napravljene četiri identične ćelije, debljine 6 μm, bez zaptivača, sa električnim kontaktima. Testiranjem ovih ćelija pri standardnim uslovima od 100 mW cm⁻² (slika 3.27) su utvrđene zanemarljive standardne devijacije osnovnih fotonaponskih parametara (tabela 3.8), te potvrđena ponovljivost metode.



Slika 3.26. Strujno-naponske karakteristike solarnih ćelija sa uniformnim nanočestičnim elektrodama i srebrnim elektrodnim kontaktima.

Tabela 3.7. Fotonaponski parametri ćelija sa električnim srebrnim kontaktima.

Elektroda	V_{OC} , V	J_{SC} , mA cm ⁻²	P_{max} , mW cm ⁻²	FF	η , %
P5/TiCl ₄ /40 μm / Ag	0,71	13,6565	5,0183	0,517	5,01
P5/TiCl ₄ /50 μm / Ag	0,74	12,5342	4,9607	0,534	4,96
P5/TiCl ₄ /bez zaptivača / Ag	0,71	11,6036	5,0105	0,616	5,01

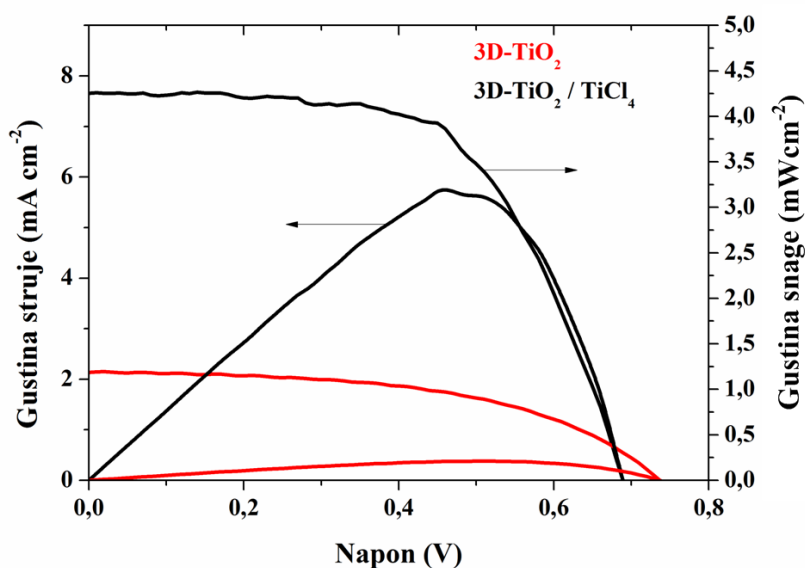


Slika 3.27. Strujno-naponske karakteristike identično pripremljenih ćelija sa uniformnim nanočestičnim fotoanodama.

Zaključci postupka optimizacije ćelija sa uniformnim nanočestičnim elektrodama, iskorišćeni su pri fabrikovanju test ćelija sa sfernim arhitekturama. Dakle, odabrani filmovi najboljih mehaničkih svojstava (najbolja adhezija i minimalni udeo pukotina) i potrebne debljine $\approx 6\mu\text{m}$, tretirani su sa 50 mM rastvorom TiCl_4 , a potom iskorišćeni za izradu ćelija sa srebrnim električnim kontaktima, bez zaptivača.

Tabela 3.8. Fotonaponski parametri identičnih ćelija, pripremljenih u postupku ispitivanja ponovljivosti metode.

P5	V_{oc} , V	J_{sc} , mA cm^{-2}	P_{max} , mW cm^{-2}	FF	η , %
#1	0,71	11,708	5,01	0,603	5,01
#2	0,73	10,825	4,92	0,622	4,92
#3	0,72	11,367	5,22	0,638	5,22
#4	0,73	11,442	5,00	0,599	5,00
Prosečno	0,72(1)	11,3(4)	5,0(1)	0,62(2)	5,0(1)



Slika 3.28. Strujno-naponske karakteristike ćelija sa 3D-TiO₂ elektrodnim filmovima.

Problem sa prisustvom pukotina, uočenih tokom mikroskopske analize filmova (Poglavlje 3.4), naročito se odrazio na fotonaponske parametre filmova netretiranih sa TiCl₄ (slika 3.28, tabela 3.9), koji su istog reda veličine poput onih za uniformne filmove najnižeg kvaliteta sa slike 3.21, a čiji operativni parametri su prikazani u tabeli 3.5.

Očigledno je da manja poroznost unutar sferičnih arhitektura limitira funkcionalne mogućnosti materijala, te da povećana refleksija unutar filmova i veće iskorišćenje svetla u odnosu na uniformne strukture nisu od presudnog značaja. Ipak, sveukupna efikasnost fotokonverzije je porediva sa literaturnim vrednostima za mnoge slične arhitekture [147–149].

Tabela 3.9. Fotonaponski parametri ćelija sa 3D-TiO₂ elektrodnim filmovima.

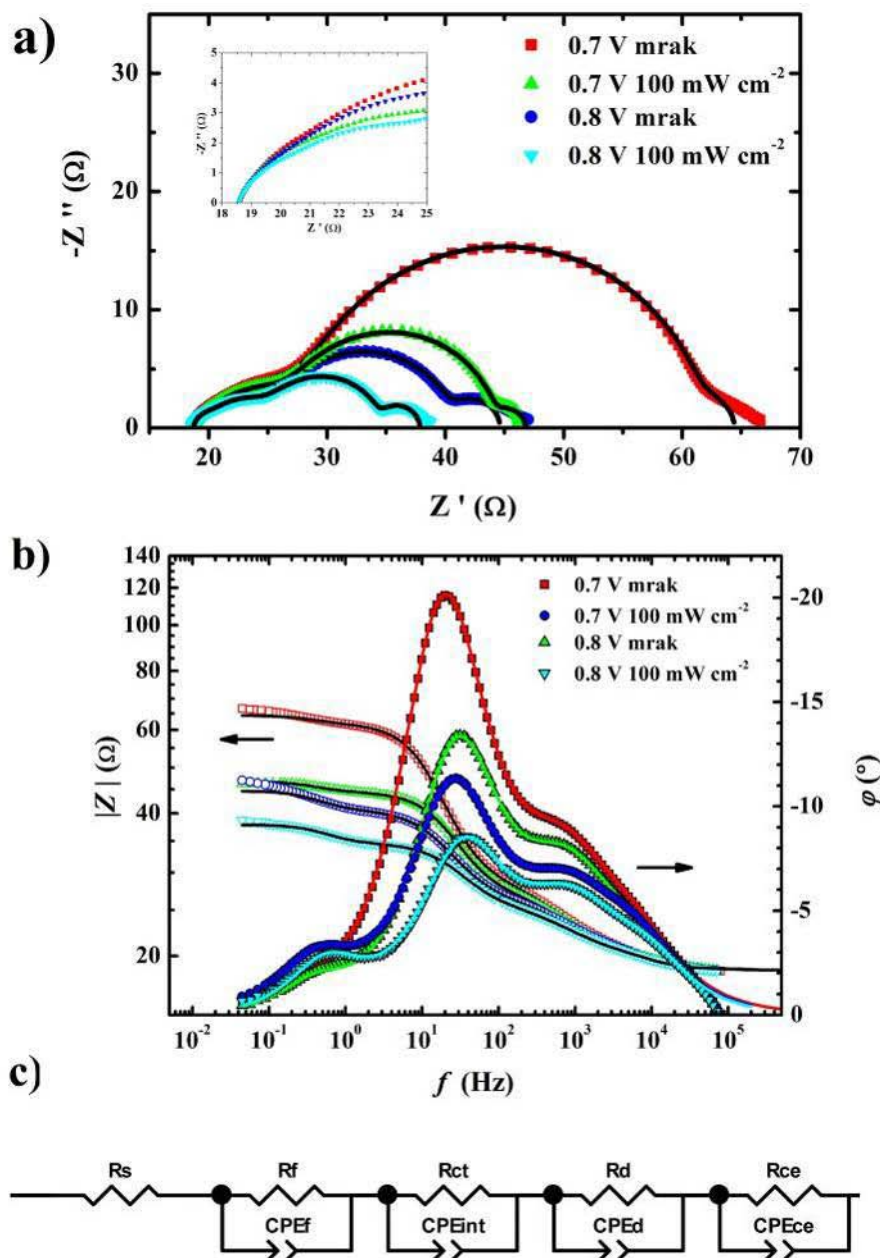
3D sfere	V_{OC} , V	J_{SC} , mA cm ⁻²	P_{max} , mW cm ⁻²	FF	η , %
bez TiCl ₄	0.73	2,1387	0,8220	0.526	0,82
TiCl ₄	0.69	7,6560	3,1997	0.606	3,20

3.6. Transport nosilaca naelektrisanja

3.6.1. Elektrohemijska impedansna spektroskopija

Transport nosilaca naelektrisanja u solarnim ćelija je ispitan snimanjem elektrohemijskih impedansnih spektara pri osvetljenju solarnog simulatora od 100 mW cm^{-2} i u mraku, na naponu otvorenog kola od 0,7 i 0,8 V. Na taj način su kvantitativno opisani elektrohemijski procesi u ćeliji, a izračunato vreme života nosilaca naelektrisanja. Analizom su obuhvaćene ćelije sa uniformnim nanočestičnim elektrodama, prosečne efikasnosti fotokonverzije od 5,04%.

Impedansni odzivi, koji odgovaraju ćeliji koja sadrži fotoelektrodu uniformne nanočestične strukture, prikazani su na slici 3.29. Zbog bolje preglednosti, prikazan je odziv samo jedne ispitivane ćelije, dok su ostali spektri redom prikazani na slici 3.30. Nikvistove (Nyqvist) dijagrame, snimljene na 0,7 V pri osvetljenju simulatora i u mraku, karakterišu četiri preklapajuća polukruga koji odgovaraju impedansnim odzivima različitih međufaza u ispitivanim ćelijama. Najbolja utičnjavanja su ostvarena pomoću ekvivalentnog kola prikazanog na slici 3.29c, koji predstavlja uprošćenu verziju opštih transmisionih linearnih modela koji se koriste za opis ukupnih procesa transporta naelektrisanja, a koji se mogu odvijati u solarnim ćelijama sa fotoosetljivom bojom [150]. U ovom kolu R_s je omski otpornik, dok je impedansni odziv na svakoj međufazi predstavljen paralelnom vezom omskog otpornika i elementa sa konstantnom fazom (eng. constant phase element, CPE). Mali polukrug, uočljiv na visokim frekvencijama (10^4 – 10^5 Hz), prikazan u umetku na slici 3.29a, najverovatnije odgovara otpornosti i dielektričnim svojstvima samog filma TiO_2 ($R_f||\text{CPE}_f$), dok se dva znatno veća polukruga, uočljiva u središnjem opsegu frekvencija (10^2 – 10^4 Hz i 10^1 – 10^2 Hz), mogu pripisati procesima transporta naelektrisanja na međufazi platinske pomoćne elektrode i elektrolita ($R_{ce}||\text{CPE}_{ce}$) i međufazi elektrolit/boja/ TiO_2 ($R_{ct}||\text{CPE}_{int}$), redom.



Slika 3.29. Impedansni spektri ispitivane ćelije na dva primenjena napona, 0,7 i 0,8 V, u mraku i pri osvetljenju solarnog simulatora, prikazani pomoću: (a) Nikvistovih dijagrama i (b) Bodeovih (Bode) dijagrama. (c) Ekvivalentno kolo korišćeno u proceduri utičnjavanja. Eksperimentalni podaci označeni su simbolima, dok su krive dobijene utičnjavanjem označene punim linijama.

Nikvistovi dijagrami, takođe, sadrže dodatni, mali polukrug na najnižim primenjenim frekvencijama (10^{-1} – 10^1 Hz) koji odgovara difuziji I_3^- -jona u elektrolitu, koja je u ekvivalentnom kolu predstavljena $R_d \parallel CPE_d$ elementom. Na slici 3.29a je uočljivo da otpornost R_{ct} koja odgovara redukciji jona I_3^- od strane elektrona

transportovanih iz provodne zone TiO₂ značajno opada na osvetljenju, pri konstantnom naponu. Istovremeno, vrh ovog polukruga pomeren je prema višim frekvencijama (slika 3.29b). Ovo se objašnjava povećanjem lokalne koncentracije jona I₃⁻ u porama, izazvane regeneracijom fotoekscitovane boje kroz oksidaciju I⁻ do I₃⁻, što dovodi do „zarobljavanja“ elektrona iz provodne zone TiO₂ i smanjenja njihovog vremena života [150]. S druge strane, redukcija jona I₃⁻ je takođe ubrzana u određenoj meri usled zagrevanja ćelije zračenjem solarnog halogenog simulatora [151]. Na naponima višim od napona otvorenog kola, rekombinacije elektrona su značajno uvećane, što rezultuje smanjenjem polukruga $R_{ct||CPE_{int}}$ i uvećanjem difuzionog polukruga na Nikvistovim dijagramima snimljenim pri 0,8 V. Vrednosti otpornosti u kolu dobijeni iz utičnjavanja, pri različitim eksperimentalnim uslovima dati su u tabeli 3.12. Parametri utičnjavanja i rezultujuće vrednosti života elektrona u ostalim ćelijama iz serije navedeni su u tabeli 3.13. Frekvencije koje odgovaraju maksimumu polukrugova $R_{ct||CPE_{int}}$, f_{max} , korišćene su za izračunavanje života elektrona pomoću jednačine [152,153]:

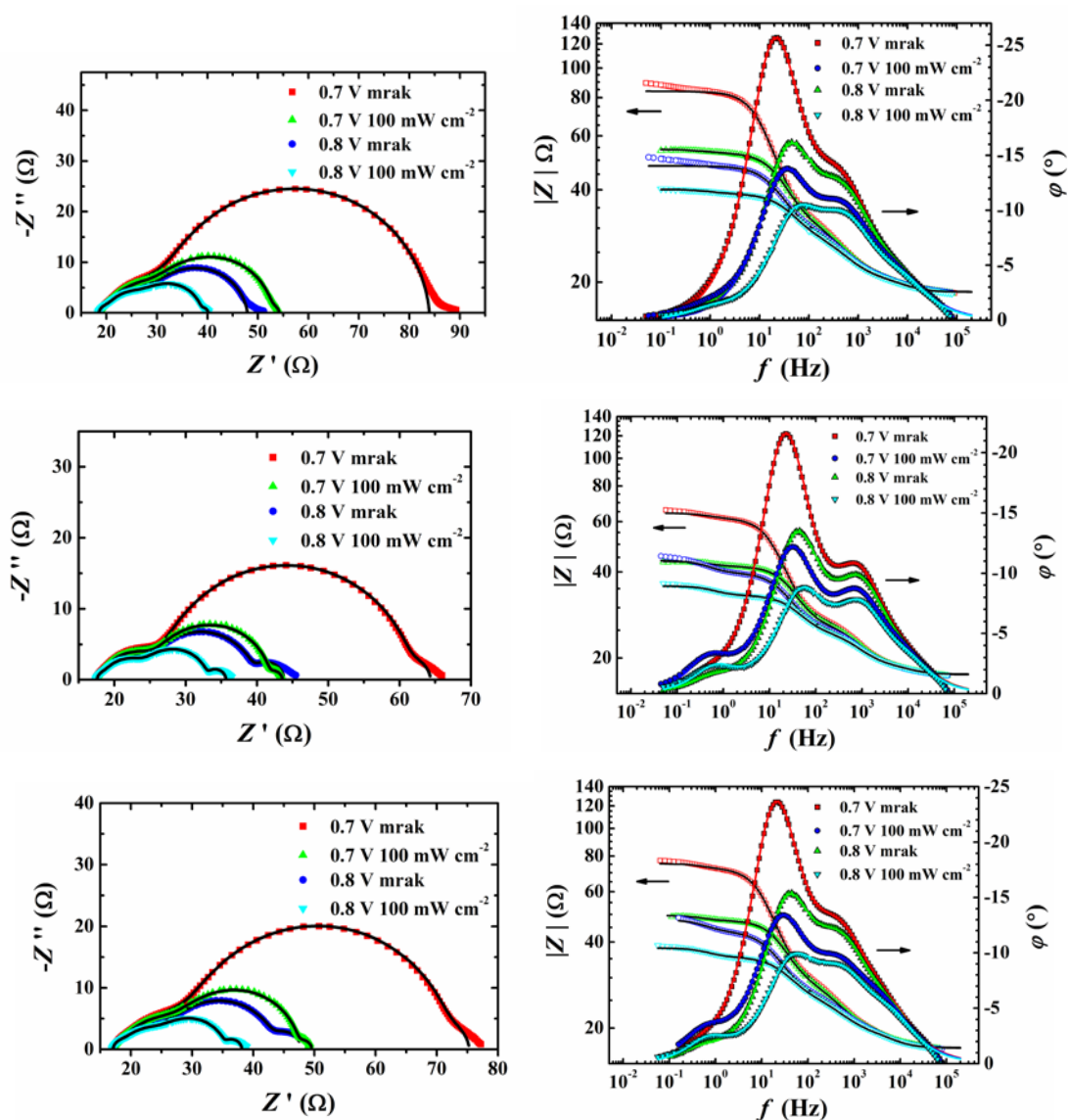
$$\tau_{el} = \frac{1}{2\pi \cdot f_{max}} \quad (3.5).$$

Tabela 3.12. Odabrani parametri dobijeni iz utičnjavanja impedansnih spektara ispitivanih solarnih ćelija, upotrebom ekvivalentnog kola prikazanog na slici 9.1c: R_s - omska otpornost, R_f - otpornost elektrona na međufazi FTO/TiO₂, R_{ce} - otpornost transportu naelektrisanja na međufazi Pt/elektrolit, R_{ct} - otpornost na međufazi elektrolit/boja/TiO₂ i τ_{el} - vreme života elektrona.

Napon, V	Uslovi	R_s, Ω	R_f, Ω	R_{ce}, Ω	R_{ct}, Ω	τ_{el}, ms
0,7 V	mrak	18,6	0,802	9,72	32,8	12,8
0,8 V	mrak	18,6	1,04	6,72	14,3	7,06
0,7 V	osvetljenje	18,7	1,04	7,55	17,2	8,02
0,8 V	osvetljenje	18,7	1,09	5,67	9,17	5,71

Kao što se može primetiti, na oba primenjena napona, vrednost τ_{el} za osvetljenu ćeliju je značajno manja u odnosu na ćeliju u mraku. Uopšteno, vrednosti dužine života elektrona zavise od konfiguracije sistema, i u posmatranom slučaju posledica su odsustva zaptivača ili dodatnih funkcionalnih slojeva [153,154].

Međutim, bez obzira na jednostavnu konfiguraciju ćelije, dobijene vrednosti su poredive sa literaturnim podacima za ćelije koje sadrže i zaptivač, sa sličnom uniformnom nanočestičnom strukturom [155] ili trodimenzionalnom nanoarhitekturom sa ogromnom specifičnom površinom [156].



Slika 3.30. Impedansni spektri ćelija sa uniformnom nanočestičnom strukturom (ćelija 2-4, redom) na dva primenjena napona, 0,7 i 0,8 V, u mraku i pri osvetljenju solarnog simulatora, prikazani pomoću: (levo) Nikvistovih dijagrama i (desno) Bodeovih dijagrama.

Tabela 3.13. Parametri dobijeni iz utičnjavanja impedansnih spektara solarnih ćelija sa uniformnom nanočestičnom elektrodom (ćelija 2-4), upotrebom ekvivalentnog kola prikazanog na slici 8.1c: R_s - omska otpornost, R_f - otpornost elektrona na međufazi FTO/TiO₂, R_{ce} - otpornost transportu naelektrisanja na međufazi Pt/elektrolit, R_{ct} - otpornost na međufazi boja/TiO₂/elektrolit, i τ_{el} - vreme života elektrona..

Napon / V	Uslovi	R_s, Ω	R_f, Ω	R_{ce}, Ω	R_{ct}, Ω	τ_{el}, ms
ĆELIJA 2						
0,7 V	mrak	18,6	1,09	13,2	51,2	12,8
0,8 V	mrak	18,5	1,81	9,21	18,4	5,71
0,7 V	osvetljenje	18,5	1,71	10,1	22,7	6,39
0,8 V	osvetljenje	18,5	1,67	7,64	11,1	3,53
ĆELIJA 3						
0,7 V	mrak	17,5	0,840	8,76	34,7	12,8
0,8 V	mrak	17,5	0,993	6,77	14,5	5,71
0,7 V	osvetljenje	17,5	0,886	7,48	16,1	7,06
0,8 V	osvetljenje	17,6	0,949	5,82	8,80	4,14
ĆELIJA 4						
0,7 V	mrak	17,0	1,08	12,3	42,0	12,8
0,8 V	mrak	17,0	1,72	8,11	16,8	5,71
0,7 V	osvetljenje	17,1	1,36	10,2	19,0	8,02
0,8 V	osvetljenje	17,0	1,46	7,17	9,82	4,14

3.6.2. Merenje opadanja napona otvorenog kola

Opšte prihvaćeno stanovište je da kinetika transporta nosilaca naelektrisanja igra važnu ulogu u određivanju efikasnosti konverzije energije u solarnim ćelijama sa fotoosetljivom bojom [157]. Impedansni spektri prikazani u prethodnom potpoglavlju u dobroj meri opisuju fenomene transporta i kinetiku, te mogu poslužiti za poređenje rezultata različitih istraživačkih grupa, preko parametra dužine života elektrona ili utaćnjenih otpornosti koje odgovaraju različitim procesima u ćeliji. Međutim, podaci dobijeni iz impedansnih spektara su nedovoljno precizni, s obzirom na to da ne proizilaze iz direktnih merenja procesa u ćelijama, već iz utaćnjavanja pretpostavljenog ekvivalentnog kola.

Merenje opadanja napona otvorenog kola (eng. open-circuit voltage decay, OCVD) je relativno nova metoda koja opisuje zavisnost vremena života elektrona i fotonapona. Ova metoda pruža niz pogodnosti u odnosu na frekventne metode: a) kontinualno očitavanje vremena života elektrona u funkciji napona otvorenog kola sa visokom naponskom rezolucijom, b) eksperimentalno je jednostavnija, c) obrada izmerenih podataka je veoma jednostavna (sastoji se od dva diferencijalna proračuna), a dobijeni parametri kvantitativno opisuju rekombinacione mehanizme u solarnoj ćeliji [157]. Konkretno, radi se o rekombinacionim procesima između ekscitovanih elektrona boje koji prelaze u provodnu zonu TiO_2 i elektrolita u mraku [157–160]. Merenjima su obuhvaćene ćelije sa uni- i 3D- TiO_2 filmovima, kao i referentne ćelije pripremljene od elektroda sa komercijalnim nanoanatomom.

Kao što je opisano u teorijskom delu ove doktorske disertacije (Poglavlje 1.2.1), tokom rada ćelije u uslovima otvorenog kola ($I_{\text{SC}}=0$), istovremeno se odigravaju procesi fotogenerisanja elektrona i njihovog propuštanja u provodnu zonu titan(IV)-oksida i rekombinacije elektrona sa oksidovanim hemijskim vrstama iz elektrolita. Ovi procesi se odvijaju različitom dinamikom (slika 1.11), a imaju presudni uticaj na slobodnu elektronsku gustinu u oksidu (n). Fotogenerisanjem elektrona dolazi do povećanja elektronske gustine, dok rekombinacije doprinose njenom smanjenju, prema izrazu:

$$\frac{dn}{dt} = -U(n) + \alpha_{\text{abs}} I_0 \quad (3.6),$$

u kojem $U(n)$ predstavlja brzinu reakcije rekombinacija, α_{abs} koeficijent adsorpcije boje, a I_0 intenzitet upadne svetlosti [157].

Na osnovu operativnog mehanizma solarnih ćelija sa fotoosetljivom bojom (Poglavlje 1.2.1), vrednost napona otvorenog kola (V_{OC}) predstavlja razliku između Fermijevog nivoa titan(IV)-oksida pod osvetljenjem (E_F) i redoks-potencijala elektrolita (E_{EL}) (slika 1.10), koja se može definisati i na sledeći način:

$$V_{OC} = \frac{E_F - E_{EL}}{e} = \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) \quad (3.7),$$

gde e predstavlja jedinično naelektrisanje, k_B Bolcmanovu konstantu, T temperaturu, a n i n_0 početnu i krajnju elektronsku gustinu u posmatranom vremenskom intervalu, od kvazi-ravnotežnog stanja pri osvetljenju, do ravnoteže u mraku u kojoj važi sledeće:

$$\frac{dn}{dt} = -U(n) \quad (3.8).$$

Tokom posmatranog vremenskog intervala, kada se isključi izvor svetlosti, vrednost elektronske gustine opada do vrednosti koja je zanemarljivo mala u poređenju sa početnom vrednošću ($n \gg n_0$), što olakšava računanje vremena života elektrona (τ_{OCVD}):

$$\tau_{OCVD}^{-1} = -\frac{1}{n} \frac{dn}{dt} \quad (3.9).$$

Jednostavnim kombinovanjem prethodne dve jednačine, dobija se modifikovan izraz za računanje vremena života elektrona [157]:

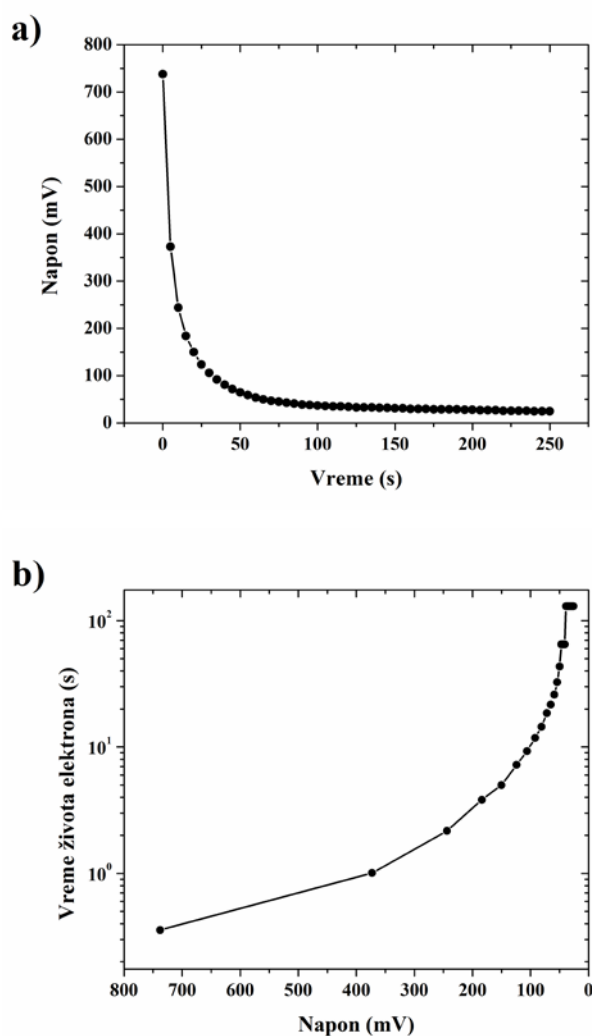
$$\tau_{OCVD} = \frac{n}{U(n)} \quad (3.10).$$

Diferenciranjem jednačine 3.7 i kombinovanjem sa jednačinom 3.10 dobija se konačni i osnovni obrazac za određivanje vremena života elektrona, metodom merenja opadanja napona:

$$\tau_{OCVD} = \frac{k_B T}{e} \left(\frac{dV_{OC}}{dt} \right)^{-1} \quad (3.11).$$

3.6.3. Čelije sa uniformnim nanočestičnim fotoanodama

Kriva zavisnosti napona otvorenog kola i vremena, za ćeliju sa uniformnom nanočestičnom fotoanodom, prikazana je na slici 3.31.



Slika 3.31. (a) Kriva zavisnosti napona otvorenog kola i vremena za ćelije sa uniformnim nanočestičnim fotoelektrodama. (b) Kriva zavisnosti vremena života elektrona i napona otvorenog kola ćelija.

Kriva pokazuje eksponencijalni pad napona po prekidu osvetljavanja ćelija (trenutni prekid sa osvetljenosti od 100 na 0 mW cm⁻²), zbog rekombinacija

pobuđenih elektrona [158,160]. Pedeset mernih tačaka (5 sekundi između mernih tačaka) bilo je dovoljno za dobijanje visoko rezonantne zavisnosti vremena života elektrona naspram izmerenog napona, pri čemu je vreme života izračunato na osnovu jednačine 3.11 [159,161,162].

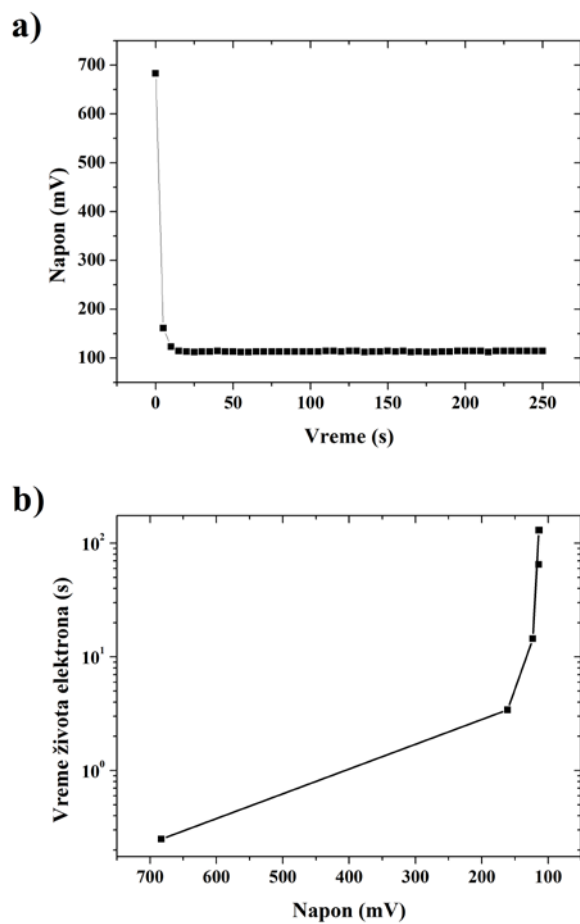
Na dobijenoj krivi razlikujemo dva karakteristična dela. Prvi je eksponencijalni porast vremena života pri visokim vrednostima V_{OC} , nakon prekida osvetljavanja i inicijalnog pada napona. Ovaj trend pripisuje se već pomenutom fenomenu zarobljavanja i otpuštanja elektrona, opisanom u literaturi [158]. Drugi deo krive odgovara linearnom porastu vremena života elektrona u oblasti niskih vrednosti V_{OC} , zahvaljujući relaksiranju pobuđenih elektrona iz unutrašnjosti TiO_2 elektrode [158,160]. Vrednost života elektrona u uslovima otvorenog kola je izrazito velika, i u trenutku prekida osvetljavanja iznosi 0,356 s.

Vrednost je veća od onih dobijenih iz EIS merenja, zbog razlika u načinu određivanja života elektrona, kako je već sugerisano na početku potpoglavlja. Vreme života nosilaca naelektrisanja iz impedansnih spektara predstavlja interpretaciju utaćnjenog polukruga koji je pripisan međufazi poluprovodnik/boja/elektrolit, dok je vrednost dobijena iz OCVD merenja direktan parametar, jednostavno izračunat iz izmerene zavisnosti napona i vremena.

U svakom slučaju, oba parametra (τ_{el} i τ_{OCVD}) su uglavnom veći od literaturno dostupnih podataka [159,161], i kvantitativno demonstriraju stabilne performanse ćelija.

3.6.4. Ćelije sa sfernim elektrodnim arhitekturama

Na slici 3.32. prikazane su zavisnosti opadanja napona otvorenog kola sa vremenom i života nosilaca naelektrisanja sa naponom, za ćelije sa 3D- TiO_2 elektrodama. Odabrana je ćelija efikasnosti 3,20%, napona otvorenog kola 0,69 V i gustine struje kratkog spoja od 7,6560 mA cm⁻² (tabela 3.9). Vreme života elektrona, u ovom slučaju iznosi 0,249 s, što je manje od najmanje vrednosti iz serije ćelija sa uniformnom strukturom, čime može da se objasni niža vrednost gustine struje kratkog spoja.

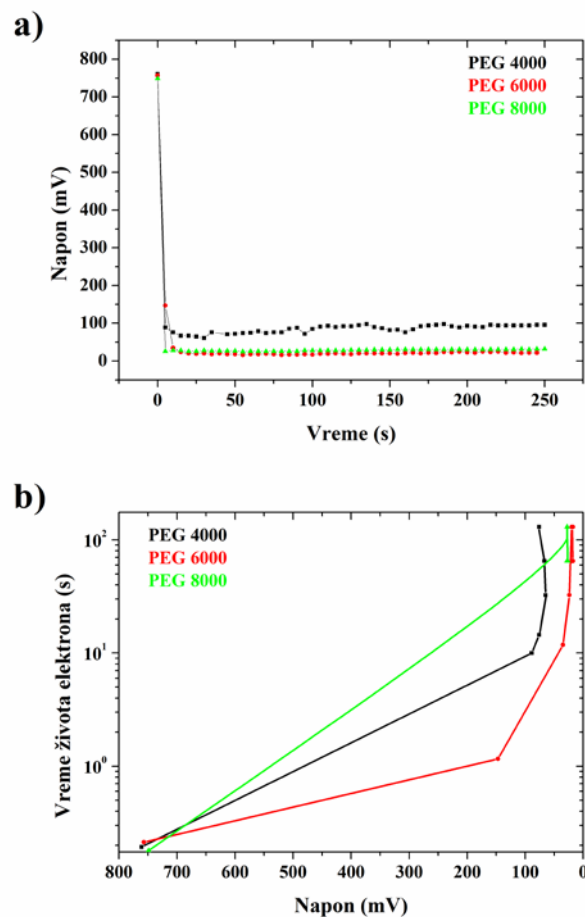


Slika 3.32. (a) Opadanje napona otvorenog kola sa vremenom za ćeliju sa sfernim elektrodnim arhitekturama. (b) Zavisnost vremena žiovota nosilaca naelektrisanja od napona otvorenog kola.

3.6.5. Čelije sa elektrodama od komercijalnog nanopraha

Metodom OCVD ispitivane su i ćelije sa elektrodnim filmovima pripremljenim od tri paste sa vezivnim agensima različite dužine polimernog lanca PEG4000/PEG6000/PEG8000 i komercijalnim prahom nanoanatas (<25 nm), uz primenjeni tretman sa $TiCl_4$ nakon primarne kalcinacije filmova.

U poređenju sa ćelijama koje sadrže sintetisane materijale (slika 3.31 i 3.32), pad vrednosti napona po po isključenju svetlosti je oštiji, vrednost napona u stacionarnoj fazi manja, što implicira izraženije rekombinacione procese u komercijalnom materijalu, zbog veće koncentracije površinskim „trapping“ stanja.



Slika 3.33. (a) Krive zavisnosti napona otvorenog kola i vremena za referentne ćelije. (b) Krive zavisnosti vremena života elektrona i napona otvorenog kola ćelija.

Obradom podataka je dobijena kriva zavisnosti vremena života od napona otvorenog kola, prikazana na slici 3.33b. Vrednosti života elektrona pri naponu

otvorenog kola i osvetljenju solarnog simulatora iznose 0,193 (PEG4000), 0,213 (PEG6000) i 0,179 ms (PEG8000), što su manje vrednosti života elektrona ćeliji sa uni-TiO₂ elektrodom, a u rang u sa vrednostima za ćelije sa 3D-TiO₂ elektrodama, što je još jedna potvrda superiornog ponašanja uniformnih elektroda, prethodno dokazanog merenjem strujno-naponskih karakteristika (Poglavlje 3.5).

4. Zaključak

- Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bio je izrada filmova TiO_2 za primenu u solarnim ćelijama sa fotoosetljivom bojom u dva istraživačka pravca.
- Prvi istraživački pravac je priprema filmova polazeći od komercijalnog praha TiO_2 , uz upotrebu jeftinih organskih funkcionalnih agenasa (polietilen-glikol, stearinska kiselina, izopropilalkohol), prema do sada neobjavljenim recepturama za nanočestične paste. Paste su deponovane na transparentne provodne supstrate tehnikom nanošenja sečivom.
- Paste pripremljene sa vezivnim agensima PEG4000, PEG6000, PEG8000 rezultovale su filmovima potrebne debljine ($\approx 10 \mu\text{m}$), dobre poroznosti, bez prisustva pukotina i sa odličnom adhezijom. Odabrani termički tretman za dekompoziciju polimernog veziva i ostalih organskih sastojaka, nije narušio povoljnu anatasnu strukturu polaznog materijala. Efikasnosti fotokonverzije ćelija sa ovim elektrodama kreću se do 4,31% pri halogenom osvetljenju solarnog simulatora od 100 mW cm^{-2} .
- Drugi istraživački pravac bio je sinteza nanostrukturnog TiO_2 hidrotermalnom metodom i procesiranje proizvoda hidrotermalne sinteze u debele filmove. Osmišljeni postupak podrazumeva upotrebu kompleksirajućeg agensa ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$) i nejonskog surfaktanta (Triton X100), prema do sada neobjavljenoj eksperimentalnoj proceduri, koja uključuje sol-gel procesiranje i hidrotermalnu sintezu u uslovima autogenog pritiska. Uzajamno dejstvo navedenih agenasa i uslova sinteze je rezultovalo „pirinčastim“ česticama dužine oko 20 nm i širine do 10 nm, koje su organizovane u submikronske micelarne strukture. U disertaciji je predstavljen detaljan opis mehanizma nastanka čestica tokom sinteze.
- Utvrđeno je da je hidrotermalnom sintezom dobijen željeni anatas uz prisustvo zaostale organske faze i adsorbovanog azota iz azotom bogate soli EDTA.
- Intenzivnim ultrazvučnim procesiranjem (60 minuta, 70 W) žutog proizvoda sinteze uz dodatak adhezionih agenasa (sirćetna kiselina i voda), disperzanta (α -terpineol), vezivnog agensa (etil-celuloza), zatim depozicijom pripremljene paste i kalcinacijom na $500 \text{ }^\circ\text{C}$, dobijeni su uniformni monolitni filmovi

(uni-TiO₂) uz isključivo prisustvo anatasa, visoke specifične površine od 158 m²g⁻¹.

- Kratkotrajnim (3 minuta) i blagim (7 W) ultrazvučnim tretmanom proizvoda sinteze uz dodatak etil-celuloze i α -terpineola, pripremljena je pasta sa očuvanim micelarnim strukturama, a depozicijom paste i kalcinacijom su dobijeni 3D-TiO₂ filmovi sa specifičnom površinom od 135 m²g⁻¹. U oba slučaja, vrednost specifične površine višestruko je veća od referentnog komercijalnog praha.
- Ramanskom spektroskopijom, potvrđeno je isključivo prisustvo anatasa i u filmovima koji su izloženi tretmanu sa titan(IV)-hloridom, koji je vršen u postupku optimizacije na osnovu fotonaponskih parametara.
- Spektroskopskom analizom je utvrđena pojačana refleksija u daljoj vidljivoj oblasti spektra 3D-TiO₂ filmova u poređenju sa uni-TiO₂ filmovima, koja je posledica morfoloških razlika, tj. prisustva submikronskih micelarnih struktura.
- 3D-TiO₂ filmovi imaju veći stepen iskoristljivosti spektra, ali niska poroznost unutar micelarnih struktura (pikovi na 13,4 nm i 10,9 nm) sugeriše slabiji protok boje tokom bojenja i elektrolita tokom rada ćelije. Dominantni pik u raspodeli veličina pora kod uni-TiO₂ filmova je pomeren na 22,8 nm. 3D-TiO₂ filmovi ispoljavaju kombinovanu poroznost, a zbog odsustva adhezionog agensa u sastavu paste, pored nešto slabije adhezije, sadrže i submikronske pukotine; uopšteno, lošije mehaničke karakteristike.
- Sistematična optimizacija konfiguracije ćelije, sastava paste, temperature kalcinacije filmova i koncentracije titan(IV)-hlorida, rezultovala je dobijenjem reproduktivne efikasnosti fotokonverzije od 5,04%, uz vrednost napona otvorenog kola 0,72 V, gustine struje kratkog spoja 11,336 mA cm⁻² i faktora idealnosti 0,616, u slučaju uni-TiO₂ elektroda. S druge strane, ćelije sa 3D-TiO₂ elektrodama beleže do 3,20% efikasnosti, uz napon otvorenog kola 0,69 V, gustinu struje kratkog spoja 7,656 mA cm⁻² i faktor idealnosti 0,606.
- Slabiji fotonaponski odziv ćelija sa 3D-TiO₂ elektrodama objašnjava se na više načina: a) raspodela veličina pora unutar procesiranih micela najverovatnije onemogućava nesmetan protok boje i elektrolita, a time smanjuje vrednost fotostruje, b) eksperimentalno određena vrednost života

nosilaca naelektrisanja primenom dve metode (EIS, OCVD) je znatno niža nego u slučaju ćelija sa uni-TiO₂ elektrodama, c) širina pikova na ramanskom spektru sugerise na prisustvo kiseoničnih vakancija koje zarobljavaju fotoekscitovane elektrone.

- Odlične performanse ćelija sa uni-TiO₂ elektrodama objašnjavaju se fino podešenom poroznošću i transparentnošću filmova kroz optimizaciju sastava paste, te iznadprosečnom vrednošću života elektrona, uprkos najjednostavnijoj ćelijskoj konfiguraciji bez zaptivača ili dopunskih slojeva u konfiguraciji.
- Konačno, može se zaključiti da je osmišljena reproduktivna metoda za sintezu i procesiranje nanočestičnog TiO₂, da sintetisani monofazni materijal poseduje izvanrednu specifičnu površinu i povoljne morfološke osobine. Proces optimizacije rezultovao je filmovima odličnih mehaničkih karakteristika, ali je utvrđeno da morfološke razlike bitno utiču na fotonaponska svojstva. Filmovi sa uni-TiO₂ elektrodama pokazuju bolje fotonaponske rezultate od referentnih filmova, dok su u slučaju filmova sa 3D-TiO₂ elektrodama postignute performanse nisu zadovoljavajuće, ali jesu u rangu sa literaturnim podacima.

5. Literatura

- [1] Razykov, T. M., Ferekides, C. S., Morel, D., Stefanakos, E., Ullal, H. S., & Upadhyaya, H. M. (2011). Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. *Solar Energy*, 85(8), 1580–1608.
- [2] Renewables 2014 – global status report, REN21, Renewable Energy Policy Network for the 21st century, www.ren21.net
- [3] Twidell, John William. "Powering the Green Economy—the feed-in tariff handbook." (2010): 4618–4619.
- [4] Sorensen, Bent. *Renewable Energy: Physics, Engineering, Environmental Impacts, Economics & Planning*. Elsevier, 2011.
- [5] TREIA – Texas Renewable Energy Industries Alliance, www.treia.org
- [6] Edenhofer, O., Hirth, L., Knopf, B., Pahle, M., Schlömer, S., Schmid, E., & Ueckerdt, F. (2013). On the economics of renewable energy sources. *Energy Economics*, 40, S12–S23.
- [7] Parida, B., Iniyar, S., & Goic, R. (2011). A review of solar photovoltaic technologies. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(3), 1625–1636.
- [8] El Chaar, L., & El Zein, N. (2011). Review of photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2165–2175.
- [9] Luque, A., & Hegedus, S. (Eds.). (2011). *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons.
- [10] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., & Dunlop, E. D. (2015). Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in photovoltaics: research and applications*, 23(1), 1–9.
- [11] Kołodziej, A. (2004). Staebler-Wronski effect in amorphous silicon and its alloys. *Opto-electronics review*, 12(1), 21–32.
- [12] Shockley, William, and Hans J. Queisser. "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells." *Journal of applied physics* 32.3 (1961): 510–519.
- [13] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., & Dunlop, E. D. (2016). Solar cell efficiency tables (version 47). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 24 (NREL/JA-5J00-65643).

- [14] Kakiage, K., Aoyama, Y., Yano, T., Oya, K., Fujisawa, J. I., & Hanaya, M. (2015). Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes. *Chemical Communications*, 51(88), 15894–15897.
- [15] Carey, G. H., Abdelhady, A. L., Ning, Z., Thon, S. M., Bakr, O. M., & Sargent, E. H. (2015). Colloidal quantum dot solar cells. *Chemical reviews*, 115(23), 12732–12763.
- [16] Piliiego, C., Protesescu, L., Bisri, S. Z., Kovalenko, M. V., & Loi, M. A. (2013). 5.2% efficient PbS nanocrystal Schottky solar cells. *Energy & Environmental Science*, 6(10), 3054–3059.
- [17] Pattantyus-Abraham, A. G., Kramer, I. J., Barkhouse, A. R., Wang, X., Konstantatos, G., Debnath, R., ... & Sargent, E. H. (2010). Depleted-heterojunction colloidal quantum dot solar cells. *ACS nano*, 4(6), 3374–3380.
- [18] Giménez, S., Mora-Seró, I., Macor, L., Guijarro, N., Lana-Villarreal, T., Gómez, R., ... & Bisquert, J. (2009). Improving the performance of colloidal quantum-dot-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 20(29), 295204.
- [19] Ning, Z., Dong, H., Zhang, Q., Voznyy, O., & Sargent, E. H. (2014). Solar cells based on inks of n-type colloidal quantum dots. *ACS nano*, 8(10), 10321–10327.
- [20] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050–6051.
- [21] Burschka, J., Pellet, N., Moon, S. J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2013). Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 499(7458), 316–319.
- [22] Liu, M., Johnston, M. B., & Snaith, H. J. (2013). Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501(7467), 395–398.
- [23] Jeon, N. J., Lee, H. G., Kim, Y. C., Seo, J., Noh, J. H., Lee, J., & Seok, S. I. (2014). o-Methoxy substituents in spiro-OMeTAD for efficient inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 136(22), 7837–7840.
- [24] Im, J. H., Luo, J., Franckevičius M., Pellet, N., Gao, P., Moehl, T., ... & Park, N. G. (2015). Nanowire perovskite solar cell. *Nano letters*, 15(3), 2120–2126.
- [25] Wang, J. T. W., Ball, J. M., Barea, E. M., Abate, A., Alexander-Webber, J. A., Huang, J., ... & Nicholas, R. J. (2013). Low-temperature processed electron collection

layers of graphene/TiO₂ nanocomposites in thin film perovskite solar cells. *Nano letters*, 14(2), 724–730.

[26] Grätzel, M. (2005). Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic chemistry*, 44(20), 6841–6851.

[27] Boschloo, G., & Hagfeldt, A. (2009). Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells. *Accounts of Chemical Research*, 42(11), 1819–1826.

[28] Burke, A., Ito, S., Snaith, H., Bach, U., Kwiatkowski, J., & Grätzel, M. (2008). The function of a TiO₂ compact layer in dye-sensitized solar cells incorporating “planar” organic dyes. *Nano letters*, 8(4), 977–981.

[29] Hart, J. N., Menzies, D., Cheng, Y. B., Simon, G. P., & Spiccia, L. (2006). TiO₂ sol–gel blocking layers for dye-sensitized solar cells. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5), 622–626.

[30] Jeong, J. A., & Kim, H. K. (2011). Thickness effect of RF sputtered TiO₂ passivating layer on the performance of dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(1), 344–348.

[31] Matteocci, F., Mincuzzi, G., Giordano, F., Capasso, A., Artuso, E., Barolo, C., ... & Di Carlo, A. (2013). Blocking layer optimisation of poly (3-hexylthiophene) based solid state dye sensitized solar cells. *Organic Electronics*, 14(7), 1882–1890.

[32] Hinsch, A., Kroon, J. M., Kern, R., Uhlenhof, I., Holzbock, J., Meyer, A., & Ferber, J. (2001). Long-term stability of dye-sensitised solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 9(6), 425–438.

[33] Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., & Kalyanasundaram, K. (1993). Enhanced intensities of the ligand-to-metal charge-transfer transitions in ruthenium (III) and osmium (III) complexes of substituted bipyridines. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(38), 9607–9612.

[34] Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Jirousek, M., Liska, P., Vlachopoulos, N., ... & Grätzel, M. (1999). Acid-base equilibria of (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium (II) complexes and the effect of protonation on charge-transfer sensitization of nanocrystalline titania. *Inorganic Chemistry*, 38(26), 6298–6305.

[35] Nazeeruddin, M. K., Pechy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Comte, P., ... & Spiccia, L. (2001). Engineering of efficient panchromatic

sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 123(8), 1613–1624.

[36] Preuzeto sa internet stranice www.solaronix.com

[37] Wang, Peng, et al. "A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte." *Nature materials* 2.6 (2003): 402–407.

[38] Preuzeto i prilagodjeno iz Zedler, L., Theil, F., Csáki, A., Fritzsche, W., Rau, S., Schmitt, M., ... & Dietzek, B. (2012). Ruthenium dye functionalized gold nanoparticles and their spectral responses. *RSC Advances*, 2(10), 4463–4471.

[39] Sauve, G., Cass, M. E., Coia, G., Doig, S. J., Lauermann, I., Pomykal, K. E., & Lewis, N. S. (2000). Dye sensitization of nanocrystalline titanium dioxide with osmium and ruthenium polypyridyl complexes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(29), 6821–6836.

[40] Kuciauskas, D., Monat, J. E., Villahermosa, R., Gray, H. B., Lewis, N. S., & McCusker, J. K. (2002). Transient absorption spectroscopy of ruthenium and osmium polypyridyl complexes adsorbed onto nanocrystalline TiO₂ photoelectrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(36), 9347–9358.

[41] Altobello, S., Argazzi, R., Caramori, S., Contado, C., Da Fré, S., Rubino, P., ... & Bignozzi, C. A. (2005). Sensitization of nanocrystalline TiO₂ with black absorbers based on Os and Ru polypyridine complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 127(44), 15342–15343.

[42] Ferrere, S., & Gregg, B. A. (1998). Photosensitization of TiO₂ by [Fe^{II}(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)₂(CN)₂]: Band selective electron injection from ultra-short-lived excited states. *Journal of the American Chemical Society*, 120(4), 843–844.

[43] Ferrere, S. (2000). New photosensitizers based upon [Fe(L)₂(CN)₂] and [Fe(L)₃] (L= substituted 2, 2'-bipyridine): Yields for the photosensitization of TiO₂ and effects on the band selectivity. *Chemistry of materials*, 12(4), 1083–1089.

[44] Yuan, Y. J., Yu, Z. T., Zhang, J. Y., & Zou, Z. G. (2012). A copper(I) dye-sensitized TiO₂-based system for efficient light harvesting and photoconversion of CO₂ into hydrocarbon fuel. *Dalton Transactions*, 41(32), 9594–9597.

[45] Bessho, T., Constable, E. C., Graetzel, M., Redondo, A. H., Housecroft, C. E., Kylberg, W., ... & Schaffner, S. (2008). An element of surprise-efficient copper-

- functionalized dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications*, (32), 3717–3719.
- [46] Colombo, A., Dragonetti, C., Roberto, D., Valore, A., Biagini, P., & Melchiorre, F. (2013). A simple copper (I) complex and its application in efficient dye sensitized solar cells. *Inorganica Chimica Acta*, 407, 204–209.
- [47] Wang, X. F., & Tamiaki, H. (2010). Cyclic tetrapyrrole based molecules for dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 3(1), 94–106.
- [48] Campbell, W. M., Jolley, K. W., Wagner, P., Wagner, K., Walsh, P. J., Gordon, K. C., ... & Officer, D. L. (2007). Highly efficient porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(32), 11760–11762.
- [49] Lee, C. W., Lu, H. P., Lan, C. M., Huang, Y. L., Liang, Y. R., Yen, W. N., ... & Yeh, C. Y. (2009). Novel Zinc Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis and Spectral, Electrochemical, and Photovoltaic Properties. *Chemistry—A European Journal*, 15(6), 1403–1412.
- [50] Wang, X. F., & Tamiaki, H. (2010). Cyclic tetrapyrrole based molecules for dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 3(1), 94–106.
- [51] Wang, C. L., Chang, Y. C., Lan, C. M., Lo, C. F., Diao, E. W. G., & Lin, C. Y. (2011). Enhanced light harvesting with π -conjugated cyclic aromatic hydrocarbons for porphyrin-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 4(5), 1788–1795.
- [52] Yella, A., Lee, H. W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., ... & Grätzel, M. (2011). Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, 334(6056), 629–634.
- [53] Lan, C. M., Wu, H. P., Pan, T. Y., Chang, C. W., Chao, W. S., Chen, C. T., ... & Diao, E. W. G. (2012). Enhanced photovoltaic performance with co-sensitization of porphyrin and an organic dye in dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 5(4), 6460–6464.
- [54] Karthikeyan, S., & Lee, J. Y. (2013). Zinc-porphyrin based dyes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry A*, 117(42), 10973–10979.
- [55] Smestad, G. P., & Lampert, C. M. (2007). Solar power 2006, San José, CA. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(5), 440–444.
- [56] Kalowekamo, J., & Baker, E. (2009). Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells. *Solar Energy*, 83(8), 1224–1231.
- [57] Smestad, G., Bignozzi, C., & Argazzi, R. (1994). Testing of dye sensitized TiO₂ solar cells I: Experimental photocurrent output and conversion efficiencies. *Solar*

- energy materials and solar cells*, 32(3), 259–272. i Smestad, G. (1994). Testing of dye sensitized TiO₂ solar cells II: Theoretical voltage output and photoluminescence efficiencies. *Solar energy materials and solar cells*, 32(3), 273–288.
- [58] Michael Gratzel, *Progress in Photovoltaics Research and Application*, 8, 171–185 (2000)
- [59] Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95(3), 735–758.
- [60] Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese journal of applied physics*, 44(12R), 8269.
- [61] Choi, H., Stathatos, E., & Dionysiou, D. D. (2007). Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems. *Desalination*, 202(1), 199–206.
- [62] Aarathi, T., & Madras, G. (2007). Photocatalytic degradation of rhodamine dyes with nano-TiO₂. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(1), 7–14.
- [63] Ćurković, L., Ljubas, D., & Juretić, H. (2010). Photocatalytic decolorization kinetics of diazo dye Congo Red aqueous solution by UV/TiO₂ nanoparticles. *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*, 99(1), 201–208.
- [64] Nada, A. A., Barakat, M. H., Hamed, H. A., Mohamed, N. R., & Veziroglu, T. N. (2005). Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(7), 687–691.
- [65] Rosseler, O., Shankar, M. V., Karkmaz-Le Du, M., Schmidlin, L., Keller, N., & Keller, V. (2010). Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO₂ (anatase/rutile) photocatalysts: influence of noble metal and porogen promotion. *Journal of Catalysis*, 269(1), 179–190.
- [66] Karunagaran, B., Uthirakumar, P., & Chung, S. J. (2007). TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia. *Materials Characterization*, 58(8/9), 6802684.
- [67] Bai, J., & Zhou, B. (2014). Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications. *Chemical Reviews*, 114(19), 10131–10176.
- [68] Auffan, M., Pedoutour, M., Rose, J., Masion, A., Ziarelli, F., Borschneck, D., ... & Bottero, J. Y. (2010). Structural degradation at the surface of a TiO₂-based nanomaterial used in cosmetics. *Environmental science & technology*, 44(7), 2689–2694.

- [69] Macwan, D. P., Dave, P. N., & Chaturvedi, S. (2011). A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*, 46(11), 3669–3686.
- [70] Mulvaney D. (2014) Solar Energy Isn't Always as Green as You Think. *IEEE Spectrum*, <http://spectrum.ieee.org/>
- [71] Preuzeto sa internet stranice www.solaronix.com
- [72] Yun, M. J., Cha, S. I., Seo, S. H., & Lee, D. Y. (2014). Highly flexible dye-sensitized solar cells produced by sewing textile electrodes on cloth. *Scientific Reports*, 4.
- [73] Yoo, K., Kim, J. Y., Lee, J. A., Kim, J. S., Lee, D. K., Kim, K., ... & Kim, J. H. (2015). Completely Transparent Conducting Oxide-Free and Flexible Dye-Sensitized Solar Cells Fabricated on Plastic Substrates. *ACS Nano*, 9(4), 3760–3771.
- [74] Tachan, Z., Rühle, S., & Zaban, A. (2010). Dye-sensitized solar tubes: a new solar cell design for efficient current collection and improved cell sealing. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2), 317–322.
- [75] Berginc, M., Krašovec, U. O., Jankovec, M., & Topič, M. (2007). The effect of temperature on the performance of dye-sensitized solar cells based on a propyl-methyl-imidazolium iodide electrolyte. *Solar energy materials and solar cells*, 91(9), 821–828.
- [76] Raga, S. R., & Fabregat-Santiago, F. (2013). Temperature effects in dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(7), 2328–2336.
- [77] Tanabe, N. (2013). Dye-Sensitized Solar Cell for Energy Harvesting Applications. *Fujikura Technical Review*, 109–113., uključujući i citate
- [78] M.A. Marszalek (2013) Dye-sensitized solar cells: Detailed studies focused on the molecular engineering of D- π -A dyes and the optimization of the application of ionic-liquid-based electrolytes, PhD dissertation, EPFL, Switzerland
- [79] Preuzeto sa internet stranice www.pveducation.com
- [80] Cahen, D., Hodes, G., Grätzel, M., Guillemoles, J. F., & Riess, I. (2000). Nature of photovoltaic action in dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(9), 2053–2059.
- [81] Kavan, L., Grätzel, M., Gilbert, S. E., Klemenz, C., & Scheel, H. J. (1996). Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. *Journal of the American Chemical Society*, 118(28), 6716–6723.

- [82] Kambe, S., Nakade, S., Kitamura, T., Wada, Y., & Yanagida, S. (2002). Influence of the electrolytes on electron transport in mesoporous TiO₂-electrolyte systems. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(11), 2967–2972.
- [83] M. Junghänel (2007) Novel aqueous electrolyte films for hole conduction in dye sensitized solar cells and development of an electron transport model. PhD dissertation, Freie Universität Berlin, Germany.
- [84] Li, G., Richter, C. P., Milot, R. L., Cai, L., Schmuttenmaer, C. A., Crabtree, R. H., ... & Batista, V. S. (2009). Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells. *Dalton Transactions*, (45), 10078–10085.
- [85] Park, N. G., Van de Lagemaat, J., & Frank, A. J. (2000). Comparison of dye-sensitized rutile-and anatase-based TiO₂ solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(38), 8989–8994.
- [86] Barbe, C. J., Arendse, F., Comte, P., Jirousek, M., Lenzmann, F., Shklover, V., & Grätzel, M. (1997). Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(12), 3157–3171.
- [87] Yoshimura, M., & Byrappa, K. (2008). Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science*, 43(7), 2085–2103.
- [88] Suchanek, W. L., & Riman, R. E. (2006). Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. In *Advances in Science and Technology* (Vol. 45, pp. 184–193). Trans Tech Publications.
- [89] Sōmiya, S., & Roy, R. (2000). Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. *Bulletin of Materials Science*, 23(6), 453–460.
- [90] West, A. R., & West, C. (1999). *Basic solid state chemistry* (Vol. 36). New York: John Wiley & Sons.
- [91] K.M. Jensen (2013) *Watching Materials Form: Particle Formation and Growth in Hydrothermal Synthesis*, PhD dissertation, Department of Chemistry, Aarhus University
- [92] Hayashi, H., & Hakuta, Y. (2010). Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water. *Materials*, 3(7), 3794–3817.
- [93] Ma, J., Lian, J., Duan, X., Liu, X., & Zheng, W. (2010). α -Fe₂O₃: hydrothermal synthesis, magnetic and electrochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(24), 10671–10676.
- [94] Ge, S., Wang, Q., Shao, Q., Zhao, Y., Yang, X., & Wang, X. (2011). Hydrothermal synthesis of morphology-controllable Sb₂O₃ microstructures: hollow

spindle-like and cobblestone-like microstructures. *Applied Surface Science*, 257(8), 3657–3665.

[95] Chirayil, T., Zavalij, P. Y., & Whittingham, M. S. (1998). Hydrothermal synthesis of vanadium oxides. *Chemistry of materials*, 10(10), 2629–2640.

[96] Su, D., Ahn, H. J., & Wang, G. (2013). Hydrothermal synthesis of α -MnO₂ and β -MnO₂ nanorods as high capacity cathode materials for sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(15), 4845–4850.

[97] Yan, X., Tong, X., Wang, J., Gong, C., Zhang, M., & Liang, L. (2013). Hydrothermal-synthesized NiO nanowall array for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 556, 56–61.

[98] Kuo, C. L., Kuo, T. J., & Huang, M. H. (2005). Hydrothermal synthesis of ZnO microspheres and hexagonal microrods with sheetlike and platelike nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(43), 20115–20121.

[99] Liu, B., & Zeng, H. C. (2003). Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm. *Journal of the American Chemical Society*, 125(15), 4430–4431.

[100] Zhou, H., Fan, T., & Zhang, D. (2007). Hydrothermal synthesis of ZnO hollow spheres using spherobacterium as biotemplates. *Microporous and mesoporous materials*, 100(1), 322–327.

[101] Vlachopoulos, N., Liska, P., Augustynski, J., & Grätzel, M. (1988). Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films. *Journal of the American Chemical Society*, 110(4), 1216–1220.

[102] O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). Low cost and highly efficient solar cells based on the sensitization of colloidal titanium dioxide. *Nature*, 353(24), 737–740.

[103] Sakka, S., (2005). Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing (Vol. 1). Springer Science & Business Media.

[104] Sugimoto, T., Zhou, X., & Muramatsu, A. (2002). Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method: 1. Solution chemistry of Ti(OH)_n⁽⁴⁻ⁿ⁾⁺ complexes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 252(2), 339–346.

[105] Roy, P., Kim, D., Lee, K., Spiecker, E., & Schmuki, P. (2010). TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 2(1), 45–59.

- [106] Yang, L., & Leung, W. W. F. (2011). Application of a Bilayer TiO₂ Nanofiber Photoanode for Optimization of Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials*, 23(39), 4559–4562.
- [107] Mathew, A., Rao, G. M., & Munichandraiah, N. (2011). Effect of TiO₂ electrode thickness on photovoltaic properties of dye sensitized solar cell based on randomly oriented Titania nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 127(1), 95–101.
- [108] Chen, D., Huang, F., Cheng, Y. B., & Caruso, R. A. (2009). Mesoporous anatase TiO₂ beads with high surface areas and controllable pore sizes: a superior candidate for high performance dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, 21(21), 2206–2210.
- [109] Kim, Y. J., Lee, M. H., Kim, H. J., Lim, G., Choi, Y. S., Park, N. G., ... & Lee, W. I. (2009). Formation of Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells by Hierarchical Pore Generation with Nanoporous TiO₂ Spheres. *Advanced Materials*, 21(36), 3668–3673.
- [110] Lin, X. P., Song, D. M., Gu, X. Q., Zhao, Y. L., & Qiang, Y. H. (2012). Synthesis of hollow spherical TiO₂ for dye-sensitized solar cells with enhanced performance. *Applied Surface Science*, 263, 816–820.
- [111] Cho, C. Y., & Moon, J. H. (2011). Hierarchically Porous TiO₂ Electrodes Fabricated by Dual Templating Methods for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials*, 23(26), 2971–2975.
- [112] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications, Academic Press, New York, 2012
- [113] B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. de Boer, Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation, *Journal of Catalysis* 3 (1964) 32.
- [114] K. Sing, D. Everet, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603.
- [115] Braun, A., Akurati, K. K., Fortunato, G., Reifler, F. A., Ritter, A., Harvey, A. S., ... & Graule, T. (2009). Nitrogen doping of TiO₂ photocatalyst forms a second eg

state in the oxygen 1s NEXAFS pre-edge. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(1), 516–519.

[116] Chen, X., & Burda, C. (2004). Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(40), 15446–15449.

[117] Cong, Y., Zhang, J., Chen, F., & Anpo, M. (2007). Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(19), 6976–6982.

[118] Darzi, S. J., Mahjoub, A. R., & Sarfi, S. (2012). Visible-light-active nitrogen doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel acid catalyzed reaction. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 9(3), 17–23.

[119] Gole, J. L., Stout, J. D., Burda, C., Lou, Y., & Chen, X. (2004). Highly efficient formation of visible light tunable TiO_{2-x}N_x photocatalysts and their transformation at the nanoscale. *The journal of physical chemistry B*, 108(4), 1230–1240.

[120] Leong, K. H., Monash, P., Ibrahim, S., & Saravanan, P. (2014). Solar photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanocrystals synthesized by non-hydrolytic sol–gel method. *Solar Energy*, 101, 321–332.

[121] Šćepanović, M. J., Grujić-Brojčin, M., Dohčević-Mitrović, Z. D., & Popović, Z. V. (2009). Characterization of anatase TiO₂ nanopowder by variable-temperature Raman spectroscopy. *Science of Sintering*, 41, 67–73.

[122] Choi, H. C., Jung, Y. M., & Kim, S. B. (2005). Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles. *Vibrational Spectroscopy*, 37(1), 33–38.

[123] Ohsaka, T., Izumi, F., & Fujiki, Y. (1978). Raman spectrum of anatase, TiO₂. *Journal of Raman spectroscopy*, 7(6), 321–324.

[124] Fuller, M. P., & Griffiths, P. R. (1978). Diffuse reflectance measurements by infrared Fourier transform spectrometry. *Analytical chemistry*, 50(13), 1906–1910.

[125] Yun, T. K., Cheon, J. H., Bae, J. Y., Ahn, K. S., & Kim, J. H. (2012). Enhanced Electron Lifetime on Nitrogen-Doped TiO₂ Films for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 12(4), 3305–3308.

[126] Davis, E. A., & Mott, N. (1970). Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*, 22(179), 0903–0922.

[127] Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica status solidi (b)*, 15(2), 627–637.

- [128] Kawakami, R., Sato, Y., Mori, Y., & Yoshikado, S. (2014). Composite thin films prepared by electrophoresis using two types of TiO₂ nanoparticles. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 122(1426), 436–442.
- [129] Ye, T., Suo, Z., & Evans, A. G. (1992). Thin film cracking and the roles of substrate and interface. *International Journal of Solids and Structures*, 29(21), 2639–2648.
- [130] Maugis, D. (2013). Contact, adhesion and rupture of elastic solids (Vol. 130). Springer Science & Business Media.
- [131] Ito, S., Chen, P., Comte, P., Nazeeruddin, M. K., Liska, P., Pechy, P., & Grätzel, M. (2007). Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitized solar cells. *Progress in photovoltaics: research and applications*, 15(7), 603–612.
- [132] G. Balasubramanian, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, V. Subramanian, I. Baudin, J.-M. Laine, *Journal of Materials Science*, 38(2003) 823–831.
- [133] Y. Xiong, M. Wu, J. Ye, Q. Chen, Synthesis and luminescence properties of handlike α -Bi₂O₃ microcrystals, *Materials Letters* 62 (2008) 1165–1168.
- [134] C.F. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York, 1990.
- [135] A.P. Mishra, R. Khan, R.R. Pandey, Kinetic studies on effects of EDTA and surfactants on reduction of vanadium(V) to vanadium(IV) in sulphuric acid medium, *Indian Journal of Chemistry - Section A* 48 (2009) 1228–1234.
- [136] Emery, K. A. (1986). Solar simulators and I–V measurement methods. *Solar cells*, 18(3-4), 251–260.
- [137] Emery, K. A., & Osterwald, C. R. (1986). Solar cell efficiency measurements. *Solar Cells*, 17(2), 253–274.
- [138] Roy, P., Albu, S. P., & Schmuki, P. (2010). TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: higher efficiencies by well-defined tube tops. *Electrochemistry Communications*, 12(7), 949–951.
- [139] Grätzel, M. (2004). Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(1), 3–14.
- [140] Ma, T., Kida, T., Akiyama, M., Inoue, K., Tsunematsu, S., Yao, K., ... & Abe, E. (2003). Preparation and properties of nanostructured TiO₂ electrode by a polymer

organic-medium screen-printing technique. *Electrochemistry Communications*, 5(4), 369–372.

[141] Sommeling, P. M., O'regan, B. C., Haswell, R. R., Smit, H. J. P., Bakker, N. J., Smits, J. J. T., ... & Van Roosmalen, J. A. M. (2006). Influence of a TiCl_4 post-treatment on nanocrystalline TiO_2 films in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(39), 19191–19197.

[142] O'Regan, B. C., Durrant, J. R., Sommeling, P. M., & Bakker, N. J. (2007). Influence of the TiCl_4 treatment on nanocrystalline TiO_2 films in dye-sensitized solar cells. 2. Charge density, band edge shifts, and quantification of recombination losses at short circuit. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(37), 14001–14010.

[143] Lee, S. W., Ahn, K. S., Zhu, K., Neale, N. R., & Frank, A. J. (2012). Effects of TiCl_4 treatment of nanoporous TiO_2 films on morphology, light harvesting, and charge-carrier dynamics in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(40), 21285–21290.

[144] Roy, P., Kim, D., Paramasivam, I., & Schmuki, P. (2009). Improved efficiency of TiO_2 nanotubes in dye sensitized solar cells by decoration with TiO_2 nanoparticles. *Electrochemistry communications*, 11(5), 1001–1004.

[145] El-Shater, R. E., Abdel-Galeil, M. M., Kawamura, G., & Matsuda, A. (2015). Spacer thickness-dependent electron transport performance of titanium dioxide thick film for dye-sensitized solar cells. *Journal of Nanomaterials*, 16(1), 284.

[146] Tasić, N., Stanojević, Z. M., Branković, Z., Lačnjevac, U., Ribić, V., Žunić, M., ... & Branković, G. (2016). Mesoporous films prepared from synthesized TiO_2 nanoparticles and their application in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Electrochimica Acta*, 210 (2016), 606–614.

[147] Wang, H. E., Zheng, L. X., Liu, C. P., Liu, Y. K., Luan, C. Y., Cheng, H., ... & Bello, I. (2011). Rapid microwave synthesis of porous TiO_2 spheres and their applications in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(21), 10419–10425.

[148] Yu, J., Fan, J., & Zhao, L. (2010). Dye-sensitized solar cells based on hollow anatase TiO_2 spheres prepared by self-transformation method. *Electrochimica Acta*, 55(3), 597–602.

[149] Liu, Y., Wang, S., Shan, Z., Li, X., Tian, J., Mei, Y., ... & Zhu, K. (2012). Anatase TiO_2 hollow spheres with small dimension fabricated via a simple

preparation method for dye-sensitized solar cells with an ionic liquid electrolyte. *Electrochimica Acta*, 60, 422–427.

[150] Wang, Q., Moser, J. E., & Grätzel, M. (2005). Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(31), 14945–14953.

[151] Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Palomares, E., Otero, L., Kuang, D., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M. (2007). Correlation between photovoltaic performance and impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(17), 6550–6560.

[152] Lin, Y. P., Lin, S. Y., Lee, Y. C., & Chen-Yang, Y. W. (2013). High surface area electrospun prickle-like hierarchical anatase TiO₂ nanofibers for dye-sensitized solar cell photoanodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(34), 9875–9884.

[153] Yu, H., Zhang, S., Zhao, H., Will, G., & Liu, P. (2009). An efficient and low-cost TiO₂ compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 54(4), 1319–1324.

[154] Liu, Z. H., Su, X. J., Hou, G. L., Bi, S., Xiao, Z., & Jia, H. P. (2012). Enhanced performance for dye-sensitized solar cells based on spherical TiO₂ nanorod-aggregate light-scattering layer. *Journal of Power Sources*, 218, 280–285.

[155] Xu, H., Tao, X., Wang, D. T., Zheng, Y. Z., & Chen, J. F. (2010). Enhanced efficiency in dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanocrystal/nanotube double-layered films. *Electrochimica Acta*, 55(7), 2280–2285.

[156] Lin, Y. P., Lin, S. Y., Lee, Y. C., & Chen-Yang, Y. W. (2013). High surface area electrospun prickle-like hierarchical anatase TiO₂ nanofibers for dye-sensitized solar cell photoanodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(34), 9875–9884.

[157] Zaban, A., Greenshtein, M., & Bisquert, J. (2003). Determination of the electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements. *ChemPhysChem*, 4(8), 859–864.

[158] Bisquert, J., Zaban, A., Greenshtein, M., & Mora-Seró, I. (2004). Determination of rate constants for charge transfer and the distribution of semiconductor and electrolyte electronic energy levels in dye-sensitized solar cells by open-circuit photovoltage decay method. *Journal of the American Chemical Society*, 126(41), 13550–13559.

- [159] Mor, G. K., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K., & Grimes, C. A. (2006). Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells. *Nano letters*, 6(2), 215–218.
- [160] Zhao, D., Peng, T., Lu, L., Cai, P., Jiang, P., & Bian, Z. (2008). Effect of annealing temperature on the photoelectrochemical properties of dye-sensitized solar cells made with mesoporous TiO₂ nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(22), 8486–8494.
- [161] Alvar, M. S., Javadi, M., Abdi, Y., & Arzi, E. (2016). Enhancing the electron lifetime and diffusion coefficient in dye-sensitized solar cells by patterning the layer of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 119(11), 114302.
- [162] Martinson, A. B., Góes, M. S., Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Pellin, M. J., & Hupp, J. T. (2009). Electron transport in dye-sensitized solar cells based on ZnO nanotubes: evidence for highly efficient charge collection and exceptionally rapid dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(16), 4015–4021.

Biografija autora

Nikola Tasić je rođen 11. oktobra 1984. godine u Beogradu, gde je završio osnovnu školu i gimnaziju. Upisao se na Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu 2003. godine, smer Biotehnologija i biohemijsko inženjerstvo. Diplomirao je u oktobru 2009. godine i stekao zvanje diplomirani inženjer tehnologije.

Školske 2010/2011. godine je upisao doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, na studijskom programu Inženjerstvo materijala i položio je sve planom predviđene ispite. Od januara 2011. godine je zaposlen u Institutu za multidisciplinarna istraživanja. U zvanje istraživač-pripravnik je izabran u januaru 2011. godine, a u zvanje istraživač-saradnik u decembru 2012. godine. U decembru 2015. godine reizabran je zvanje istraživač-saradnik. Član je Društva za keramičke materijale Srbije. Aktivno se služi engleskim jezikom i poseduje osnovno znanje ruskog i francuskog jezika.

Nikola Tasić je od 2011. godine do danas angažovan na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja (broj projekta III 45007) pod nazivom „0-3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija i procesiranje“. Bio je učesnik bilateralnog projekta između Republike Srbije i Republike Slovenije, pod nazivom „Perovskiti prelaznih metala sa multiferoičnim svojstvima“, dok je trenutno učesnik bilateralnih projekata između Republike Srbije i Republike Hrvatske, pod nazivom „Sinteza i fotokatalitička svojstva nanostrukturnih materijala na bazi TiO₂“ i između Republike Srbije i Republike Italije, pod nazivom „N-dopirani TiO₂ i ZnO za primenu u fotonaponskim uređajima i fotokatalizi“. Nikola Tasić je 2015. godine pobedio na takmičenju mladih istraživača Društva za keramičke materijale Srbije, a potom predstavljao Srbiju na međunarodnom takmičenju mladih u organizaciji Evropskog keramičkog Društva u Toledu, Španija.

Nikola Tasić je 2016. godine dobio stipendiju Časopisa Evropskog Keramičkog Društva (eng. Journal of the European Ceramic Society) za učešće na konferenciji i radionici Američkog Keramičkog Društva u Orlando, Florida, a njegov rad je izabran za takmičenje mladih istraživača, na kojem je bio jedini predstavnik iz Evrope. Autor je i koautor pet radova objavljenih u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), jednog rada objavljenog u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), dva rada objavljena u međunarodnom časopisu (M23), jednog rada objavljenog u međunarodnom časopisu verifikovanom posebnom

odlukom Ministarstva (M24), i dvadeset radova saopštenih na skupovima međunarodnog značaja štampanih u izvodu (M34).

Dva rada objavljena u međunarodnim časopisima odnose se na problematiku izloženu u doktorskoj disertaciji:

1. **Tasić N.**, Marinković Stanojević Z., Branković Z., Lačnjevac U., Ribić V., Žunić M., Novaković T., Podlogar M., Branković G. (2016) Mesoporous films prepared from synthesized TiO₂ nanoparticles and their application in dye-sensitized solar cells (DSSCs), *Electrochimica Acta* 210: 606-614. IF(2015) = 4,803; ISSN: 0013-4686

2. **Tasić N.**, Branković Z., Marinković-Stanojević Z., Branković G. (2012) Effect of binder molecular weight on morphology of TiO₂ films prepared by tape casting and their photovoltaic performance. *Science of Sintering* 44: 365-372. IF(2012) = 0,278; ISSN: 0350-820X

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Никола Тасић

број индекса 4011/2010

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**Синтеза и процесирање наноструктурног титан(IV)-оксида за примену
у соларним ћелијама са фотоосетљивом бојом**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Никола Тасић

Број индекса: 4011/2010

Студијски програм: Инжењерство материјала

Наслов рада: **Синтеза и процесирање наноструктурног титан(IV)-оксида за примену у соларним ћелијама са фотоосетљивом бојом**

Ментори: др Горан Бранковић и проф. др Јелена Роган

Потписани: Никола Тасић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза и процесирање наноструктурног титан(IV)-оксида за примену у соларним хелијама са фотоосетљивом бојом

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.