

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Катарина Љ. Цветановић

ОПТИМИЗАЦИЈА МАТЕРИЈАЛА ЗА
ПОВЕЋАЊЕ ЕФИКАСНОСТИ СОЛАРНЕ
ЋЕЛИЈЕ СЕНЗИБИЛИЗОВАНЕ
ХИПЕРИЦИНОМ И ЊЕНА
ФИЗИЧКОХЕМИЈСКА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА

докторска дисертација

БЕОГРАД, 2021.

**UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY**

Katarina Lj. Cvetanović

**OPTIMIZATION OF MATERIALS FOR
EFFICIENCY IMPROVEMENT OF HYPERICIN
SENSITIZED SOLAR CELLS AND THEIR
PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION**

Doctoral Dissertation

BELGRADE, 2021.

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације

Ментори:

1. **др Драгомир Станисављев**, редовни професор Факултета за физичку хемију
Универзитета у Београду

2. **др Дана Васиљевић-Радовић**, научни саветник Института за хемију, технологију и
металургију Универзитета у Београду

Чланови комисије:

1. **др Јасмина Димитрић-Марковић**, редовни професор Факултета за физичку хемију
Универзитета у Београду

2. **др Урош Лачњевац**, научни саветник Института за мултидисциплинарна истраживања
Универзитета у Београду

3. **др Михајло Етински**, ванредни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у
Београду

Датум одбране:

Захвалница

Дисертација је урађена на Институту за хемију, технологију и металургију, у Центру за микроелектронске технологије Универзитета у Београду, као и на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. Средства су обезбеђена од стране пројеката МПНТР број TR 32008 и OI 172015, као и уговора о институционалном финансирању број 451-03-9/2021-14/200026 и 451-03-9/2021-14/200146.

Највећу захвалност дугујем својим менторима: др Драгомиру Станисављевићу, редовном професору Факултета за физичку хемију, који ме водио кроз ово дуго путовање и помагао ми при решавању свих проблема који су наилазили приликом израде ове дисертације, и др Дани Васиљевић-Радовић, научном саветнику Института за хемију, технологију и металургију, на неуморној подршци и практичним саветима за превазилажење потешкоћа.

Разноврсност резултата је последица сарадње са Др Дерком Шлетвајном са Института за примењену физику Универзитета Јустус Либих, Гизен, Немачка, као и са др Рафаелом Руесом, са истоименог института, чије су ми време и посвећеност много значили у стицању нових сазнања.

Имала сам срећу да сарађујем са Др Урошем Лачњевићем, научним саветником Института за мултидисциплинарна истраживања, без кога снимање методом импедансне спектроскопије и тумачење добијених резултата не би било могуће.

Квантно хемијски прорачуни су резултат сарадње са Др Михајлом Етинским, ванредним професором Факултета за физичку хемију, коме се овом приликом захваљујем.

Искрену захвалност дугујем др Зорану Јакишићу, научном саветнику Института за хемију, технологију и металургију за отварање врата области плазмонске резонанције и њене примене у соларним ћелијама. Захваљујем др Марку Обрадову, научном сараднику Института за хемију, технологију и металургију за практична сазнања о побољшањима рада соларних ћелија помоћу плазмонске резонанције.

Знање из области молекулских структура боја Др Јасмине Димитрић-Марковић, редовног професора Факултета за физичку хемију као и њен ентузијазам били су од велике помоћи приликом разматрања хиперицина као сензибилизатора за соларне ћелије.

Сматрам да имам велику срећу што имам прилику да радим у Центру за микроелектронске технологије Института за хемију, технологију и металургију и то не само због професионалног развоја, већ и што могу да своје Колеге из Центра назовем и пријатељима, јер су ми пружали велику подршку и лепим речима ми улепшавали дане и помогли да стигнем до циља.

Као круна, захваљујем се својој породици и пријатељима, који су имали море разумевања, подршке и љубави за мене током периода израде ове дисертације, и без којих сав овај труд не би имао смисла.

Оптимизација материјала за повећање ефикасности соларне ћелије сензибилизоване хиперицином и њена физикохемијска карактеризација

Сажетак

Соларне ћелије сензибилизоване природним бојама су еколошки чисто, брзо и економски незахтевно решење глобалног проблема дефицита енергије. У дисертацији је разматран утицај различитих компоненти које улазе у састав соларних ћелија сензибилизованих природним пигментом хиперицином на ефикасност ових ћелија. Хиперицин се, као фотосензибилизатор користи у медицини за фотодинамичку терапију, али је врло мало испитиван за примену у соларним ћелијама. Испитиване су карактеристике ћелија које имају различиту активну електроду и/или различит састав електролита. Снимљене су струјно-напонске карактеристике свих ћелија како би се добили основни параметри ћелија као што су: густина струје кратког споја, напон отвореног кола и ефикасност конверзије соларне енергије у електричну. Најбоље струјно-напонске карактеристике је показала ћелија са комерцијалном титанијум-диоксидном електродом, која је постигла ефикасност од 1,51 %. Покушана је оптимизација ћелија додавањем адитива (терц-бутил-пиридин, ТВР, 1-метил-3-пропилимидазолијум јодид, РМII) и коадсорбера (хенодезоксиколна киселина, CDCA), међутим, ни један од поменутих адитива није повољно утицао на ефикасност ћелија. Како би се боље разумео механизам преноса наелектрисања кроз ћелију примењена је и метода импедансне спектроскопије. Овом методом је утврђено да је време задржавања електрона у титанијум-диоксиду 12,0 ns и одређене су вредности отпора у овом електрохемијском систему. Уз поменуте, коришћене су и методе карактеризације као што су микроскопија атомских сила, скенирајућа електронска микроскопија и рендгеноструктурна анализа, како би се боље дефинисале карактеристике материјала који улазе у састав ћелија. Разматран је и утицај плазмонских ефеката на структуре које одговарају соларним ћелијама са сензибилизаторима. Утврђено је да соларна ћелија која садржи никл као плазмонски материјал може да доведе до интензивније апсорпције као и до проширења апсорпционог опсега, што за резултат може имати повећање ефикасности DSSC. Урађени су и теоријски прорачуни помоћу теорије функционала густине како би се разматрао распоред електронске густине у молекулу сензибилизатора, такође у сврху бољег разумевања механизма преноса наелектрисања. Из ових прорачуна је утврђено да се у побуђеном стању електрони налазе у центру молекула хиперицина, а не на месту везивања за титанијум-диоксид. Тиме је закључено да је пренос електрона са боје на полупроводник слаб, што доводи и до мање ефикасности у конверзији енергије.

Кључне речи: соларна енергија, соларне ћелије сензибилизоване бојом, хиперицин, ефикасност конверзије енергије

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија материјала, Физичка хемија – Електрохемија, Физичка хемија – квантна хемија

УДК број:

Optimization of materials for efficiency of solar cell sensitized with hypericin and its physicochemical characterization

Abstract

Dye sensitized solar cells (DSSC) are proposed as an ecologically clean, fast, and inexpensive solution for global energy deficiency. In this dissertation, the influences of assorted components integrated into DSSC with natural pigment hypericin were investigated. Hypericin, as a photosensitizer is well known in medicine for its application in photodynamic therapy, but has not yet been inspected enough for utilization in DSSC. The performance characteristics of DSSCs with different electrodes or different electrolyte solutions were examined. Basic current-voltage diagrams were analyzed to obtain parameters like short-circuit current density, open-circuit voltage, and photon-to-current efficiency. The best current-voltage diagrams were obtained with the cell that had a commercial TiO₂ photoanode and reached the efficiency of 1.51 %. Several additives (tert-Butylpyridine, TBP and 1-methyl-3-propylimidazolium iodide, PMII) and co-adsorbers (chenodeoxycholic acid, CDCA) were used for electrolyte optimization. Nevertheless, none of the additives or co-adsorbers were beneficial for cells' efficiencies. To get a deeper insight into the mechanism of electron transfer through the cell, the impedance spectroscopy method was applied. With this method, we estimated the lifetime of conduction band electrons in the TiO₂ film and gained the value of 12.0 ms. Various characterization methods including atomic force microscopy, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction were used for investigating the properties of cell component materials. The influence of plasmonic effects on DSSC-like structure was explored. Solar cells with nickel as plasmonic material were proposed. It was determined that this can lead to enhanced light absorption as well as broadening of the absorption spectrum, which can result in a higher efficiency of DSSCs. Theoretical calculations with Density Functional Theory were conducted to consider electron density in the sensitizer molecule and also to get a better understanding of charge transfer properties. These calculations showed that in the excited state, the electrons are localized in the center of the molecule of hypericin, not on the anchoring group that binds hypericin to titanium dioxide. It was concluded that the electron transfer from the dye to the semiconductor is weak, which resulted in low efficiency of hypericin-based DSSCs.

Keywords: solar energy, dye sensitized solar cell, hypericin, energy conversion efficiency

Scientific field: Physical chemistry

Scientific discipline: Physical chemistry of materials, Physical chemistry – Electrochemistry, Physical chemistry – Quantum chemistry

UDC number:

Садржај

1. Увод.....	1
2. Теоријски увод	2
2.1. О соларним ћелијама са сензибилизаторима и пратећи преглед литературе.....	2
2.1.1. Полупроводнички слој TiO_2	7
2.1.2. Електролит.....	9
2.1.3. Контра електрода	10
2.1.4. Сензибилизатори	10
2.2. Квантно-механички основ за ДФТ	21
2.3. Основи плазмонске резонанције	22
3. Методе коришћене у изради докторске дисертације.....	25
3.1. Електрохемијске методе испитивања.....	25
3.1.1. Волтаметрија са линеарном променом потенцијала (LSV).....	25
3.1.2. Импедансна спектроскопија (EIS)	25
3.2 Методе карактеризације материјала коришћених за израду ћелије.....	28
3.2.1. УЉ-ВИД спектроскопија (UV-VIS).....	28
3.2.2. Дифракција X зрачења (XRD)	28
3.2.3. Микроскопија атомских сила (AFM).....	29
3.2.4. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM).....	31
3.2.5. Теорија функционала густине (DFT)	33
3.3. Метод коначних елемената	34
4. Експериментални део	36
4.1. Припрема титанијум-диоксидне пасте	36
4.2. Израда фотоанода.....	36
4.3. Припрема раствора боје.....	37
4.4. Припрема Pt контраелектроде.....	37
4.5. Припрема електролита.....	38
4.6. Формирање ћелије.....	38
5. Резултати и дискусија.....	39
5.1. Резултати испитивања активног TiO_2 слоја.....	39
5.1.1. Анализа скенирајућом електронском микроскопијом (SEM).....	39
5.1.2. Рендгеноструктурна анализа (XRD)	39
5.2. Испитивање електрохемијских особина ћелија	40
5.2.1. Резултати добијени методом линеарне волтаметрије (LSV).....	41
5.2.2. Резултати добијени методом електрохемијске импедансне спектроскопије (EIS) ..	51
5.2.3. Резултати добијени мерењем зависности квантне ефикасности ћелије од таласне дужине (IPCE)	54

5.2.4. Упоредна анализа свих ћелија.....	55
5.3. Плазмонско побољшање соларних ћелија	59
5.3.1. Анализа хртавости различитих подлога применом микроскопије атомских сила (AFM).....	59
5.3.2. Резултати моделовања плазмонског побољшања методом коначних елемената (FEM)	60
5.4. Испитивање хиперицина	63
5.4.1. УЉ-ВИД спектроскопија (UV-VIS).....	63
5.3.2. Теорија функционала густине (DFT).....	64
6. Закључак	66
7. Литература.....	68
Биографија	75
Прилог 1.....	76
Прилог 2.....	77
Прилог 3.....	78

1. Увод

Начин живота модерног човека као и функционисање читавог друштва се ослања на производњу велике количине енергије. Како се индустрија и технологија развијају и како се у свакодневици користи све више направа за чије функционисање је неопходна енергија, постоји растућа потреба за новим изворима енергије. С обзиром да су резерве фосилних горива на минимуму, интензивирани су истраживања и развој у области обновљивих извора енергије. Као један од најдоступнијих намеће се енергија Сунца.

Соларне ћелије на бази силицијума су фотонапонски системи који, за сада, имају највећу постигнуту ефикасност у конверзији соларне енергије у електричну, од 26,7 %. Међутим, њихова производња је технолошки захтевна, неколкошка и цена финалног производа је висока. Из поменутих разлога, развијене су соларне ћелије сензибилизоване бојом (DSSC - Dye Sensitized Solar Cells), чија је израда технички и технолошки једноставнија, захвалнија са становишта животне средине, а цена им је приступачна. Највећа постигнута ефикасност у конверзији енергије ових ћелија је 12 %. У циљу максималног снижења цене, као и што мањег еколошког отиска, као сензибилизатори се у DSSC ћелијама користе природни пигменти. Ипак, услед осетљивости природних пигмената, максимално постигнута ефикасност ћелија са овим сензибилизаторима је свега 3,5 %.

Предмет ове дисертације је испитивање соларних ћелија сензибилизованих природним пигментом хиперицином. Хиперицин је фотосензитивни пигмент који се у природи налази у биљци *Hypericum perforatum*, познатијој као Кантарион. Из угла медицине, хиперицин је веома интересантан због својих фотодинамичких и фототерапеутских својстава. Ипак, до сада нема довољно података о примени овог пигмента у соларним ћелијама сензибилизованим бојом. Висок моларни апсорпциони коефицијент хиперицина, одлична адсорпција на површину титанијум-диоксида, оптималан распоред потенцијала електронских стања у односу на проводну зону титанијум-диоксида га чини потенцијално добрим фотосензибилизатором за соларне ћелије.

У овој дисертацији су примењени различити материјали како би се постигла најбоља могућа ефикасност ћелија са хиперицином као сензибилизатором. Дато је поређење, тумачење и објашњење добијених резултата и предложено нова структура са плазмонским материјалима, која би могла да доведе до повећане ефикасности ових ћелија.

2. Теоријски увод

2.1. О соларним ћелијама са сензибилизаторима и пратећи преглед литературе

За сваку нацију и државу на свету доступност добара као што су фосилна горива, а посебно нафте и гаса, веома је важан аспект економског развоја и просперитета. Како се популација планете полако повећава, захтеви за јефтиним обновљивим изворима енергије расту, јер се резерве фосилних горива рапидно смањују. Као алтернативе ограниченим и неколошким изворима енергије јављају се енергија ветра, сунца, воде, као и геотермална енергија. Анализом доступности поменутих извора чисте енергије закључује се да је сунчево зрачење најприступачније, с обзиром да су остали извори енергије одређени географијом простора на коме делују. Соларна енергија је бесплатна, доступна свима, трајна и лако уклопива у постојећи енергетски систем.

Према предвиђањима Интернационалне агенције за енергију, капацитети обновљивих извора енергије би требало да се повећају за 50 % у периоду од 2019-2024 (1200 GW), при чему би требало да предњаче соларне ћелије, са чак 60 % удела у предвиђеном повећању, те следе енергије ветра, биоенергија и на крају хидроелектране. [1]

Већина соларних фотонапонских уређаја се данас производи од монокристалног или поликристалног силицијума, и они представљају тзв. прву генерацију соларних ћелија. Ови уређаји имају највећу забележену ефикасност конверзије соларне енергије у електричну, (тренутно 26,7 %, уз теоријско ограничење на 29 %), али је њихова цена висока, јер користе силицијум високе чистоће. Осим тога, њихова производња обухвата низ компликованих процедура и коришћење софистицираних технологија. Технологија танких филмова, која је омогућила појаву соларних уређаја друге генерације, донела је побољшања у погледу неких перформанси и довела до смањења цене, али је фотоелектрична ефикасност значајно мања у односу на уређаје прве генерације.

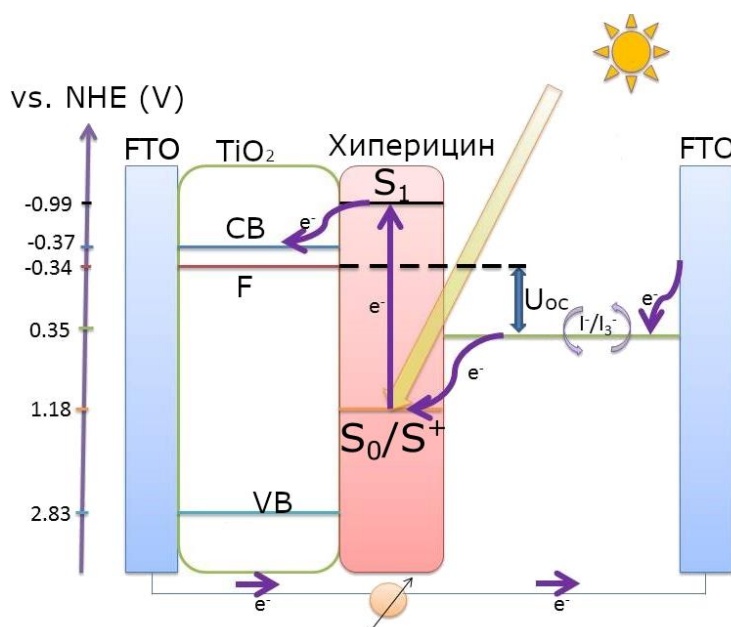
Соларне ћелије сензибилизоване бојом се израђују од релативно јефтних материјала, производња им је једноставнија и оне представљају уређаје треће генерације. Механизам конверзије соларне енергије у електричну у овој врсти соларних ћелија је налик процесу фотосинтезе. Пигмент у соларним ћелијама, као и у биљкама, има улогу апсорбера фотона и стварања пара електрон-позитивно наелектрисање (шупљина). У биљкама се добијени електрон користи за низ редокс процеса који доводе до прављења молекула у којима се складишти енергија (аденозин три фосфат- АТФ и никотинамид аденин динуклеотид фосфат- NADP⁺). Шупљина настала апсорпцијом фотона у биљкама користи се за оксидацију воде до кисеоника, који представља један од најзначајнијих продуката фотосинтезе за опстанак живог света. У соларним ћелијама се добијени електрон спроводи до аноде и са ње даље до спољашњег дела кола, где врши користан рад. Шупљина настала апсорпцијом фотона у соларним ћелијама низом оксидационих процеса долази до катоде, на којој се редукује електроном из спољашњег дела кола, чиме се коло затвара.

Постигнута ефикасност конверзије енергије је још увек на релативно ниском нивоу, али се последњих година интензивно ради на побољшању и велики број истраживача се бави овом темом. Међу њима је и група родоначелника DSSC, Мајкла Грецела (Michael Grätzel) у Политехничкој федералној школи у Лозани (École Polytechnique Fédérale de Lausanne - EPFL), група Брајана О'Регана (Brian O'Regan) са Лондонског краљевског колеџа (Imperial College London), група Вејна Кемпбела (Wayne M. Campbell) са Месеј Универзитета (Massey University) на Новом Зеланду, група Монишке Рите Нарајан (Monishka Rita Narayan) са Универзитета Чарлс Дарвин у Аустралији као и многе друге.

Кључни елемент за фотоелектричну ефикасност DSSC је боја која се користи као сензибилизатор. DSSC које користе рутенијумске комплексе достижу ефикасност у конверзији енергије од преко 10 % [2]. Међутим, због високе цене рутенијума, интензивирају истраживања за примену синтетичких боја које не садрже рутенијум, као што су безметалне органске боје и порфиринаске боје са металним комплексима. Коришћењем индолинских и порфиринаских боја добијене су конверзионе ефикасности од 9 [3] и 13 % [4], респективно.

Значајно побољшање ефикасности DSSC је постигао М. Грезел са својим сарадницима на Швајцарском Федералном Технолошком Институту (EPFL), 2013. године. Поменућа група је развила DSSC код којих су сви функционални делови направљени од материјала у чврстом агрегатном стању, под називом перовскитне соларне ћелије. Перовскитне соларне ћелије постижу ефикасност од рекордних 15 %, што их по ефикасности ставља у ранг соларних ћелија друге генерације.[5]

Природне боје су такође узете у разматрање за примену у класичним DSSC јер су значајно јефтиније од синтетичких боја а обезбеђују незанемарљиву ефикасност од 3,5 %.[6]



Слика 1. Шематски приказ рада соларне ћелије сензибилизоване хиперицином. Приказане вредности потенцијала су дате у односу на нормалну водоничну скалу (NHE). Основни делови: анода (TiO_2 [7, 8], на FTO супстрату са бојом, хиперицином), катода (Pt на FTO супстрату) и електролит (раствор I^-/I_3^-) [9]. Вредности потенцијала за електронска стања хиперицина S_0 и S_1 израчуната су нумерички.

Основни делови DSSC ћелија су: радна електрода (фотоанода - састоји се од супстрата - проводног стакла (FTO), полупроводничког слоја и боје), контра електрода (катода) и електролит, *слика 1*. Принцип рада соларних ћелија сензибилованих бојом може се увидети из следећег разматрања. Први корак је апсорпција фотона од стране молекула боје који се налази у електронском стању S_0 , што доводи до ексцитације тог молекула у електронско стање S_1 . Електрон са ексцитованог молекула боје прелази у проводну зону полупроводника (CB). Отпуштањем електрона у структури молекула боје се појављује шупљина (позитивно наелектрисање) и молекул прелази у оксидовано стање S^+ . Електрон из проводне зоне полупроводника преко проводне површине FTO стакла иде до спољашњег дела кола. У исто време, шупљине са молекула боје се низом редокс реакција преко електролита спроводе до

катоде. Електрични потенцијал између фотоанодe и катоде (U_{oc}) који доводи до кретања електрона у спољашњем колу је пропорционалан разлици Фермијевог нивоa полупроводника (F) и редокс потенцијала електролита. За добар рад соларних ћелија веома је важно ефикасно раздвајање наелектрисања (електрона и шупљина), како би се смањила њихова рекомбинација.

Основни услов за добро функционисање ћелије је међусобно усклађен распоред енергетских нивоа у материјалима које је чине. Оптималним распоредом енергетских нивоа обезбеђује се спонтани проток наелектрисања. Вредности потенцијала на *слици 1* дате су у односу на нормалну водоничну скалу (NHE). У разматрањима енергетских нивоа полупроводника често се користи вакуумска скала потенцијала. Приликом дефинисања вакуумске скале потенцијала претпостављено је да је потенцијал електрона који се налази на бесконачном растојању од посматране површине једнак нули. У соларним ћелијама се користи електрохемијска скала потенцијала, јер се у разматрањима узима у обзир и редокс потенцијал електролита. Електрохемијска скала потенцијала је дата у односу на нормалну водоничну электроду (NHE) [10]. Веза између вакуумске (E_{vakuum}) и NHE (E_{NHE}) скале потенцијала је дата изразом (1):

$$E_{NHE} = -4,44 \text{ V} - E_{vakuum} \quad (1)$$

Рад соларних ћелија заснива се на механизму раздвајања наелектрисања. У силицијумским соларним ћелијама долази до раздвајања наелектрисања стварањем парова електрона и шупљина у полупроводнику. У DSSC се овај механизам одиграва кинетичким путем, тако што се инјекција електрона са молекула боје у проводну зону полупроводника одиграва брже него рекомбинација електрона са побуђеног молекула боје са електролитом и одвија се у следећим корацима (*слика 2*) [5]:

- адсорбовани молекул боје апсорбује фотон, при чему сам прелази из основног у побуђено стање:



- као последица чињенице да је енергија побуђеног нивоа боје виша (има негативнију вредност потенцијала према NHE скали) од дна проводне зоне полупроводника електрони спонтано са побуђеног нивоа боје прелазе у проводну зону полупроводника. Као резултат овог процеса, долази до оксидације боје:



- електролит донира електроне боји, која се враћа у своје првобитно стање:



- оксидовани електролит затим дифундује до контра електроде, на којој долази до његове редукције примањем електрона из спољашњег кола:



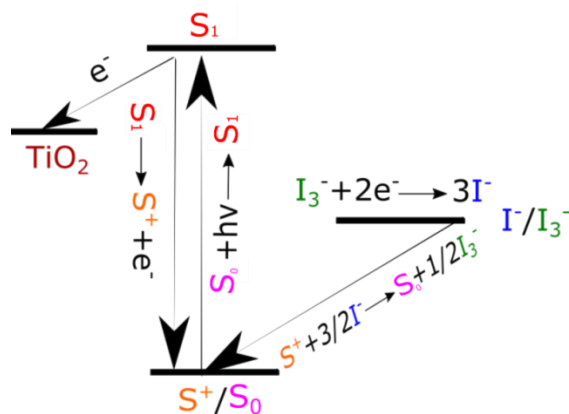
Упоредо са повољним, дешавају се и процеси који неповољно утичу на рад DSSC и који смањују њену ефикасност. У ове процесе спадају:

- пренос електрона од полупроводника ка оксидованој боји;
- рекомбинација инјектованих електрона са електролитом



- пренос електрона са боје у ексцитованом стању на боју у основном стању:





Слика 2. Механизам раздвајања наелектрисања у соларној ћелији

Како би се смањили ефекти процеса који неповољно утичу на ефикасност ћелије, неопходно је да буду испуњени следећи услови:

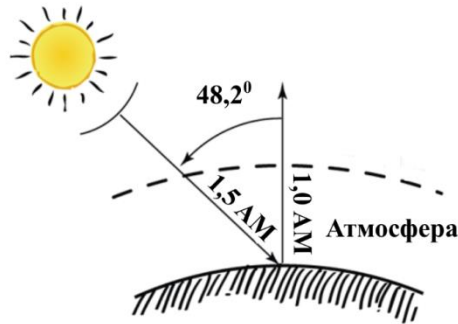
- најнижа непопуњена молекулска орбитала боје (S_1 -LUMO) мора имати негативнију вредност енергије од проводне зоне полупроводника, док највиша непопуњена молекулска орбитала боје (S_0 -HOMO) мора имати већу вредност енергије у односу на енергетски ниво редокс потенцијала електролита (слике 1 и 2);
- брзина инјектовања електрона на полупроводник мора бити већа од брзине враћања боје из побуђеног у основно стање.

Ниска ефикасност и мала стабилност у дужем временском периоду су највеће препреке за комерцијалну употребу DSSC уређаја. Како би се ове особине побољшале неопходно је да:

- се оптимизује морфологија полупроводника, како би се повећала специфична површина и омогућило адсорбовање веће количине боје, а самим тим и повећала апсорпција упадног зрачења.
- боје које врше улогу сензибилизатора не подлежу деградацији и апсорбују у блиској инфрацрвеној области, у којој је емисиони спектар сунца најинтензивнији
- се оптимизује састав електролита како би се повећао пренос наелектрисања и спречило његово испаравање при дужој употреби
- се оптимизује концентрација адитива за боје и електролите . [11]

У даљем тексту су детаљније описани саставни делови ћелије, као и величине које их квалитативно и квантитативно описују.

Снимање се врши у мраку и на светлу, како би могао да се изолује допринос сунчевог зрачења на рад ћелије, као и да се добије информација о рекомбинацији оксидоване боје. С обзиром да се оксидовани облик боје појављује само у условима осветљења, струја снимљена у условима мрака је мера електрона који се крећу у супротном смеру од пожељног, од полупроводника ка оксидованој врсти редокс пара. Соларно зрачење које доспева на површину Земље мења се зависно од дужине пута кроз атмосферу. Стога је било неопходно установити стандард, који ће користити све лабораторије при испитивању ефикасности ћелија. Најчешће коришћени стандард је AM (*Air Mass*), при чему $1AM$ одговара оптичком путу кроз атмосферу када се Сунце налази у зениту. За потребе испитивања фотонапонских ћелија углавном се користе извори који обезбеђују светлост чија снага одговара вредности $1,5AM$. Овој вредности одговара однос дужина оптичког пута који зрак прође када се налази под углом од $48,2^\circ$ у односу на зенит и оптичког пута када се налази у зениту, и износи $100mW/cm^2$. Дефиниција стандарда $1,5 AM$ сликовито је приказан на слици 3.



Слика 3. Сликровити приказ проласка сунчевих зрака кроз 1,5 дебљину атмосфере [12]

Дијаграм зависности струје од напона је један од основних карактеристика по којима се пореде DSSC уређаји (слика 4). Величине од значаја су напон отвореног кола, U_{oc} , (напон између електрода када је проток струје једнак нули), јачина струје кратког споја, I_{sc} , (јачина струје када је напон између електрода једнак нула волти). Максимална снага, P_{max} , добијена на уређају се израчунава као производ максималних вредности струје и напона:

$$P_{max} = I_{mp} * U_{mp} \quad (8)$$

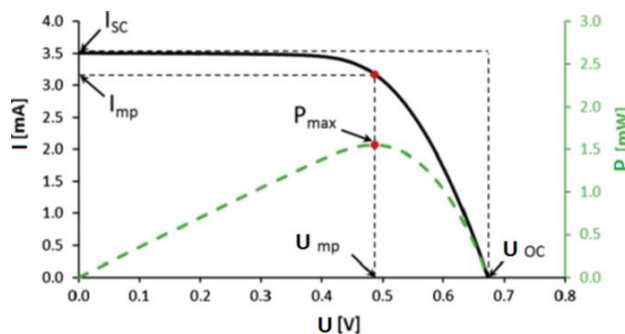
где су I_{mp} и U_{mp} максималне вредности струје и напона. Важан параметар је и густина струје, J , која представља јачину струје по јединици површине. [13]

Ефикасност конверзије сунчеве енергије у електричну, η , је једна од најбитнијих величина и израчунава се по једначини:

$$\eta = P_{max}/P_{in} = I_{mp} * U_{mp} / P_{in} = I_{sc} * V_{oc} * FF / P_{in} \quad (9)$$

Где је P_{in} - снага симулатора сунчевог зрачења и износи 100 mW/cm^2 .

Ефикасност може имати вредности између 0 и 100 %. FF фактор описује облик криве зависности струје од напона и може имати вредност од 0 до 1.



Слика 4. Приказ зависности фотострује и снаге од напона у DSSC ћелији. [13]

Квантни принос (ϕ) је однос броја електрона генерисаних у фотонапонској ћелији и броја упадних фотона:

$$\phi = \frac{en/s}{eN/s} = \frac{J_{sc}}{eN/s} \quad (10)$$

где је N - број упадних фотона, n - број генерисаних електрона, e - елементарно наелектрисање, S - површина електроде и J_{sc} - густина струје кратког споја.

Снага упадног зрачења једнака је производу броја фотона и енергије фотона,

$$P_{in} = N h \nu \quad (11)$$

где је h - Планкова константа, а ν – фреквенција упадног фотона.

Из претходног израза се може изразити број упадних фотона као:

$$N = \frac{P_{in}}{h \nu} = \frac{P_{in} \lambda}{h c} \quad (12)$$

где је c – брзина светлости у вакууму, а λ – таласна дужина упадног фотона. Увођењем једначине (12) у једначину (11) добија се једначина за квантни принос:

$$\phi = \frac{J_{sc}}{P_{in}/s} \frac{h c}{e} \frac{1}{\lambda} \quad (13)$$

Квантна ефикасност, која се означава и као IPCE (Incident Photon to Current Efficiency) је квантни принос изражен у процентима.

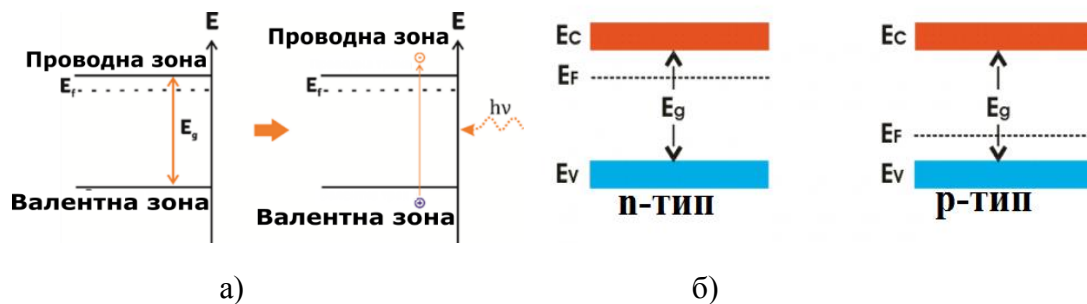
$$\text{IPCE}(\%) = \frac{J_{sc}}{P_{in}/s} \frac{1240}{\lambda} 100 \quad (14)$$

Константа 1240 добијена је множењем константи и свођењем на јединице које се најчешће користе у мерењима, као што су густина струје (A/cm^2), густина снаге (W/cm^2) и таласна дужина (nm).

2.1.1. Полупроводнички слој TiO_2

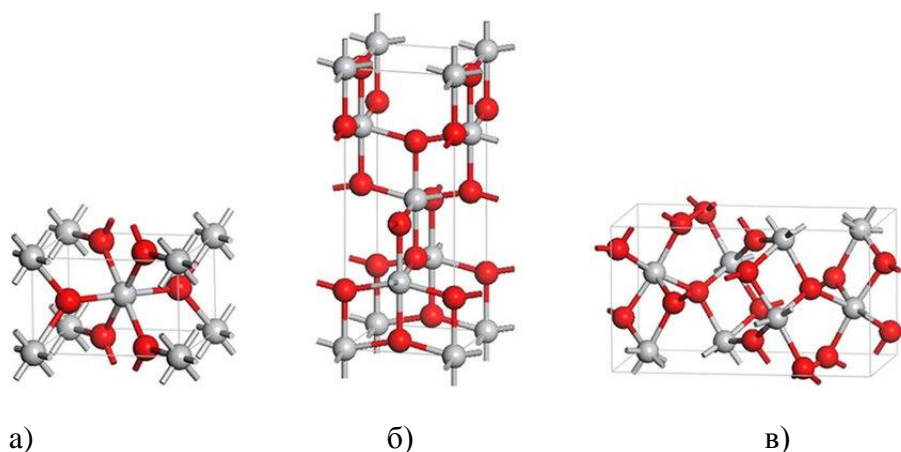
За израду DSSC ћелија користе се транспарентни супстрати на које се наносе танки полупроводнички слојеви, који представљају радну электроду. Исти супстрати се, са додатком платине, користе за прикупљање електрона, и обављају функцију контра електроде. Као супстрат се користи стакло допирано флуором, FTO (Fluorine doped tin oxide) или индијумом, ITO (Indium doped tin oxide). Супстрати морају имати високу транспаренцију (преко 80%), како не би значајно умањили интензитет светлости који стиже на радну электроду. Такође, електрична проводљивост супстрата би требало да буде висока, како би се обезбедио пренос наелектрисања без већих губитака. Две наведене карактеристике супстрата директно утичу на ефикасност DSSC. ITO супстрати имају транспарентност од преко 80 %, и површинску електричну отпорност од $18 \Omega/\square$, док FTO супстрати имају транспарентност од око 75 % у видљивом делу спектра, а површинска отпорност им је $8,5 \Omega/\square$. Поређењем ефикасности DSSC код којих су као супстрати коришћени ITO и FTO, при чему су све остале компоненте биле идентичне, уочено је да значајно већу ефикасност имају ћелије са FTO супстратима. Уз FTO као супстрат постигнута је ефикасност од 9,4 %, док је на ITO супстрату постигнута ефикасност од 2,4 %. [14]

Брзина преноса електрона, која зависи од параметара полупроводника (кристалне решетке, морфологије, као и специфичне површине), у значајној мери утиче на ефикасност DSSC. На слици 5 приказане су основне карактеристике полупроводника: проводна и валентна зона, Фермијев ниво (E_f), као и енергетски процеп (E_g). Фермијев ниво је највиши попуњени енергетски ниво на 0 K. Након апсорпције фотона ($h\nu$) долази до стварања пара електрон-шупљина, чиме се повећава проводљивост полупроводника. Допирањем полупроводника атомима који имају различит број електрона у валентној траци (у односу на полупроводник) могуће је померати Фермијев ниво ка проводној (n -тип) или ка валентној зони (p -тип).



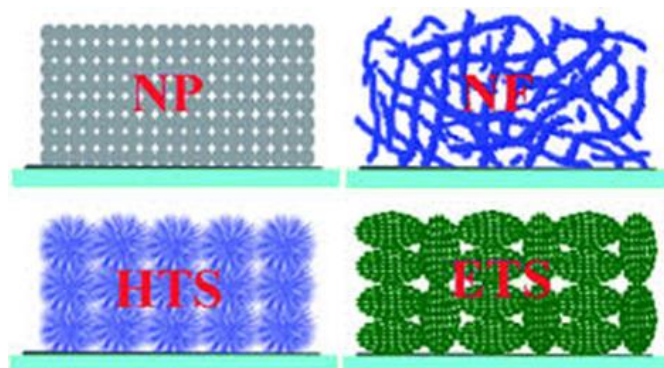
Слика 5. Шематски приказ енергетског дијаграма у полупроводнику: а) Основне карактеристике полупроводника: проводна и валентна зона, Фермијев ниво (E_f) и енергија процепа (E_g); Стварање пара електрон – шупљина апсорпцијом фотона; б) допирање полупроводника електронским или шупљинским донором, при чему долази до померања Фермијевог нивоа и стварања полупроводника n или p типа.

У DSSC се користе полупроводници који имају велики енергетски процеп, како би у процесу апсорпције фотона учествовала само боја. Као полупроводнички материјали обично се користе титанијум-диоксид (TiO_2), цинк-оксид (ZnO) и калај-оксид (SnO_2). Титанијум-диоксид има најбоље карактеристике за примену у фотонапонским ћелијама. Овај оксид се јавља у три кристална облика: анатас, рутил и брукит. За израду соларних ћелија се најчешће користе анатас и рутил (слика 6).



Слика 6. Тетрагоналне кристалне структуре а) рутила б) анатаса и тригонална структура в) брукита. Сиве куглице су атоми титанијума, црвене куглице су атоми кисеоника. [15]

Анатас има широк енергетски процеп (3,2 eV), што га чини фотохемијски стабилним. Брзина транспорта електрона кроз анатас је већа у односу на рутил. Из тог разлога DSSC на бази анатаса имају већу ефикасност, што је закључак студије у којој су испитиване ћелије идентичног састава, само са различитим фазама титанијум-диоксида [16]. Поред тога, испитиване су различите морфологије анатаса (слика 7), као што су наночестице, нановлакна, сфере, полусфере, нанотубе и хијерархичне (*hierarchical*) сфере са бојом N719 [17].



Слика 7. Шематски приказ различитих морфологија анатаса, NP- наночестице, NF- нановлакна, HTS- хијерархичне сфере велике специфичне површине, ETS- елипсоиди. [17]

Хијерархичне (HTS) сфере анатаса дају највећу ефикасност конверзије енергије у фотонапонској ћелији, 9,35 %. Системи са наночестицама, нановлакнима и елипсоидима имају ефикасност од 7,37 %, 8,15 % и 7,93 %, респективно. Већа ефикасност DSSC у којима су коришћене хијерархичне (HTS) сфере анатаса је последица веће количине адсорбоване боје. Долази и до већег расипања упадног зрачења, услед чега се повећава оптички пут зрачења кроз апсорпциони слој, што све заједно даје одличне резултате. [17]

2.1.2. Електролит

Функција електролита у DSSC је регенерација боје после инјектовања електрона у проводну зону полупроводника. Електролит се понаша као медијум за пренос електрона од контра електроде до боје. Дугорочна стабилност DSSC у великој мери зависи од особина електролита, па се у ту сврху користе супстанце које испуњавају следеће критеријуме:

- имају велику јонску проводљивост и малу вискозност, како би се обезбедила бржа дифузије компонената које учествују у преносу наелектрисања,
- не узрокују десорпцију боје са површине, нити њено разлагање,
- мало апсорбују у видљивој области.

Електролити који се користе у DSSC могу се сврстати у три типа: течне, чврсте и квазичврсте електролите. Течни електролити се даље деле на електролите са органским растварачем и јонске течне електролите. Компоненте органских електролита као што су редокс пар, растварач и адитиви, значајно утичу на особине и ефикасност DSSC. Најважнија компонента органских електролита је редокс пар. Испитиване су различите комбинације редокс парова, као што су Br^-/Br_3 , $\text{SCN}^-/(\text{SCN})_2$, $\text{SeCN}^-/(\text{SeCN})_2$, I_3^-/I^- . Најбољи резултати су добијени коришћењем I_3^-/I^- , због његове добре растворљивости, брзе регенерације боје, мале апсорпције светлости у видљивој области, одговарајућег редокс потенцијала и споре рекомбинационе кинетике између инјектованих електрона у полупроводник и тријодида, I_3^- .

Растварач је такође битна компонента течног електролита. Он је одговоран за дифузију и растварање јодидних и тријодидних јона. Од испитиваних органских растварача издвојили су се акрилонитрил, етиленкарбонат, пропилен карбонат, 3-метоксипропионитрил и N-метил пиридон. Карактеристике DSSC зависе од броја донора електрона у растварачу. Растварачи са високом концентрацијом донора електрона повећавају напон отвореног кола, посредно и ефикасност ћелија.

Значајан параметар је и концентрација редокс пара. Уколико је његова концентрација сувише ниска, електрична проводљивост неће бити довољно висока. Са друге стране, уколико је концентрација превише висока, онда може доћи до приметне апсорпције зрачења од стране редокс пара. Из тог разлога, концентрација редокс пара мора имати оптималну вредност [11].

Карактеристике DSSC се могу оптимизовати додатком специфичних адитива и коадсорбера. Најчешће коришћени адитиви су 4-терц-бутилпиридин, N-метилбензимидазол и гуанидинијум тиоцијанат.

Хетероциклично једињење које садржи азот, 4-терц-бутилпиридин (4-Tert-ButylPyridine, ТВР) има улогу да повећа напон отвореног кола. Луисова база, какав је ТВР има улогу да депротонује површину титанијум-диоксида, и на тај начин доведе до померања проводне зоне титанијум-диоксида ка негативнијим вредностима, чиме се повећава напон отвореног кола. Адитиви могу да смање и директан контакт између полупроводника и електролита чиме се умањује рекомбинација наелектрисања. [18, 19].

Кoadсорбери у електролитима се користе како би смањили агломерацију боја, и на тај начин довели до веће ефикасности искоришћења молекула боје. Хенодезоксиколна киселина (ChenoDeoxyCholic Acid, CDCA) је природан засићен полициклични молекул који се широко користи као коадсорбер откад су га Кеј (Кау) и сарадници користили за смањење агрегације, што је довело до ефикасније редукције боје и на тај начин остварили повећање ефикасности конверзије енергије [20]. Циснерос (Cisneros) и сарадници су показали да се услед постојања конкуренције у адсорпцији боје и коадсорбера, смањује апсорпциона моћ електроде, што може да има негативан утицај на ефикасност соларних ћелија [21]. Зато је важно одредити оптималан однос концентрација коадсорбера и боје..

2.1.3. Контра електрода

Улога контра електроде у DSSC је регенерација електролита. Оксидовани електролит дифундује ка контра електроди на којој прихвата електроне из спољашњег дела кола. Како би се убрзала реакција редукције неопходно је присуство катализатора. У ту сврху се најчешће користи платина, због добре каталитичке активности. Перформансе контра електроде зависе и од метода наношења слоја платине на супстрат (FTO). Неке од метода депозиције су термална декомпозиција хексахлороплатинске соли у изопропанолу, електрохемијско таложење, спатеровање, напаровање и „скрин принт“ техника. Потврђено је да се каталитичка активност платине смањује са временом у присуству редокс пара јодид/тријодида. Експерименти показују да су два фактора одговорна за деактивацију платинске помоћне електроде: промена електрокаталитичких особина платине и њено уклањање са супстрата. Препрека за коришћење платине је њена висока цена. Из тог разлога разматрана је могућност да се за израду контра електрода користе проводни полимери, али је њихова ефикасност значајно мања од ефикасности платинских електрода. [11]

2.1.4. Сензибилизатори

Као један од основних делова DSSC, боје (сензибилизатори) би требало да испуњавају следеће услове [22]:

- апсорпциони спектар боје би требало да покрива цео видљиви део спектра, чак и део блиске инфрацрвене области,
- боја би требало да садржи неку од група које омогућавају лакше везивање на површину полупроводника (-COOH, -H₂PO₃, -SO₃H, итд.),
- побуђено енергетско стање боје (НОМО) треба да има негативнију вредност енергије од проводне зоне полупроводника n-типа, како би био омогућен ефикасан пренос електрона са побуђеног стања у проводну зону. Уколико је полупроводник p-типа, НОМО ниво боје би требало да буде на позитивнијем потенцијалу од проводне зоне полупроводника,
- како би дошло до регенерације боје, енергетски ниво оксидованог стања боје би требало да буде позитивнији од редокс потенцијала електролита,

- агрегација боје на површини полупроводника би требало да се избегне оптимизацијом молекуларне структуре или додатком коадсорбера који је спречавају.

Поред поред поменутих карактеристика, за добру ефикасност ћелија потребно је да боје буду фотохемијски, електрохемијски и термички стабилне.

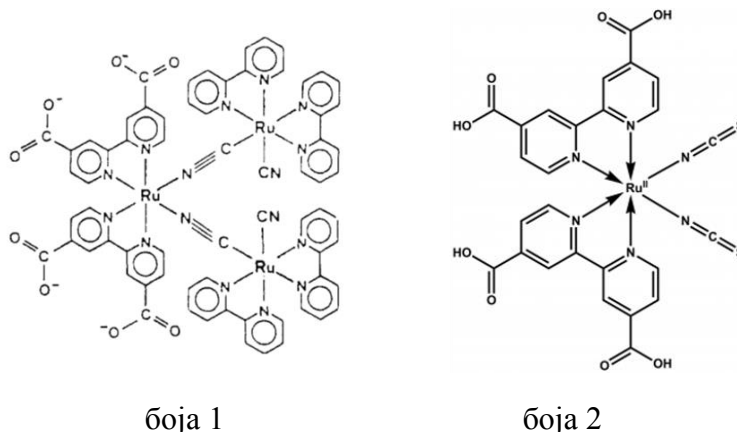
2.1.4.1. Неорганске боје – метални комплекси

Фотосензибилизатори са металним комплексима се састоје од централног металног јона са лигандима који имају бар једну „везујућу“ групу са којом се могу везати за површину полупроводника. Апсорпција зрачења из видљивог дела спектра доводи до преноса наелектрисања са метала на лиганд. Стога је централни метални јон најважнији део комплекса. Лиганди, обично бипиридини или терпиридини, се могу допунити различитим групама (акрилном, арилном, хетероцикличном) како би се измениле фотофизичке и електрохемијске особине комплекса, што доводи до побољшања фотонапонских особина. „Везујуће“ групе служе за повезивање боје са полупроводником и омогућавају лакше инјектовање електрона у проводну зону полупроводника. [22]

• Рутенијумски комплекси

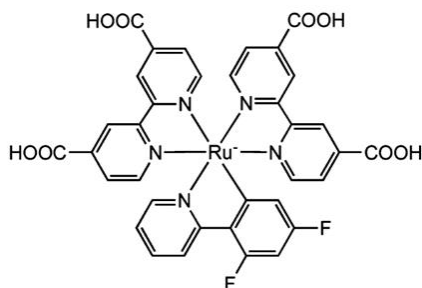
Ћелије са рутенијумским комплексима су показале најбоље фотонапонске карактеристике. Рутенијумски сензибилизатори имају широк апсорпциони спектар, оптималне вредности енергетских нивоа побуђеног и основног стања, релативно дуго време живота у побуђеном стању и добру електрохемијску стабилност. Неколико рутенијумских комплекса је коришћено у DSSC уређајима који су постигли ефикасност од преко 10 %, при стандардним условима [22].

О’Реган и Грезел [23] су 1991. године, користећи тринуклеарни рутенијумски комплекс Ru(2,2’-бипиридин(COO)2)34-(2,2’-бипиридин(COO)2 2’=4,4’-дикарбокси – 2,2’ – бипиридин) (боја 1, слика 7) и мезопорозну TiO₂ электроду, постигли ефикасност од 7,9 %. Назерудин (Nazerudin) са сарадницима је 1993. године [18] испитивао серију мононуклеарних рутенијумских комплекса, cis-(X)2bis(2,2’-бипиридил-4,4’-дикарбоксилат)рутенијум(II) где су X атоми Cl, Br, I или молекули CN, SCN. Тиоцијанатни дериват cis-(SCN)2bis(2,2’-бипиридил-4,4’-дикарбоксилат)рутенијум(II), под називом N3 (боја 2, слика 8) је због присуства четири карбоксилатне групе показао се као одличан материјал за сензибилизацију. Има широк апсорпциони спектар у видљивој области, довољно дуго време живота у побуђеном стању и јаку адсорпцију на површини полупроводника. Као резултат поменутих особина, ефикасност конверзије сунчеве светлости у електричну енергију је први пут достигла вредност од 10 % са N3 бојом.



Слика 8. Структурне формуле боје 1 [23] и боје 2 (N3) [18].

Тиоцијанатни лиганди су највише коришћени као електрон донорска група у рутенијумским бојама. Како је SCN слаб лиганд, рађена су многа истраживања како би се ова група заменила другим лигандом. Бесхуо (Bessho) и сарадници [24] су са новим рутенијумским комплексом (bis(4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин)2-(2,4-дифлуорофенил)пиридин Ru(II), (боја 3, слика 9) успели да постигну ефикасност од 10,1. Ово достигнуће отворило је многе могућности за оптимизацију рутенијумских сензибилизатора.



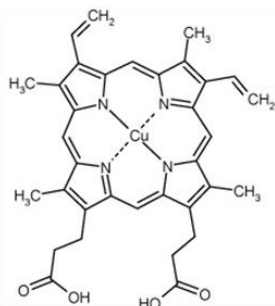
Слика 9. Структурна формула боје 3 [24].

Један од највећих проблема примене рутенијумских комплекса у DSSC је ограничена апсорпција у блиској инфрацрвеној области, у којој сунчева светлост има највећи интензитет. Додатни проблем је и токсичност рутенијумских боја. [25, 26] Порфирински и фталоцијанински молекули, на супрот рутенијумских, показују добре апсорпционе способности у поменутој области, добру хемијску, фотохемијску и термичку стабилност, што их чини одличним кандидатима за примену у DSSC уређајима. [22]

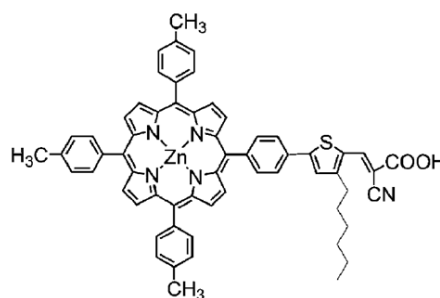
• Порфирини

Коришћење порфирина и хлорофила као фотосензибилизатора у DSSC уређајима је посебно интересантно због њихове примарне улоге у фотосинтези. Деривати порфирина, због повољног положаја HOMO и LUMO енергетских нивоа, као и интензивне апсорпције у области од 400-450 nm, могу бити одлични панхроматски (у поменутој области имају више активних хромофора) фотосензибилизатори.

У раду са мезопорфирин-IX бојом (боја 4, слика 9) Кеј (Кеј) и Грезел [20] су постигли ефикасност конверзије од 2,6 % и нагласили важност употребе коадсорбера. У истраживањима Лиу-а (Лиу) и сарадника [27] коришћено је неколико нових порфиринских боја са структуром: донор- π мост-акцептор. Порфирин је имао улогу донора а цијаноакрилна киселина улогу акцептора и “везујуће групе”. Различити деривати тиофена су имали улогу π моста, како би проширили апсорпциони спектар боје. Примена молекула боје 5 (слика 10), са хексилним ланцем је омогућила да се постигне ефикасност од 5,2%.



боја 4



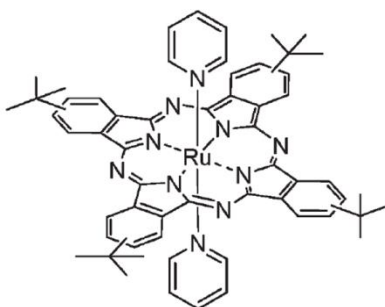
боја 5

Слика 10. Структурне формуле боје 4 [20] и боје 5 [27].

• Фталоцијанини

Фталоцијанини интензивно апсорбују у области око 700 nm, имају добре електрохемијске, фотохемијске и термалне карактеристике, што их чини интересантним фотосензибилизаторима. Растворљивост им је веома мала, али се то може побољшати структурном оптимизацијом. Други проблем са фталоцијанинима је њихова тенденција ка агрегацији на површини полупроводника, па је у ћелијама са овим бојама неопходно коришћење коадсорбера.

Први рад у коме су коришћени рутенијумски фталоцијанини објавио је Назерудин [28] (боја 6, слика 11) Овакав DSSC уређај није имао високу ефикасност, али су ова истраживања допринела открићу новог начина везивања фталоцијанина за површину полупроводника преко пиридинских лигананда.



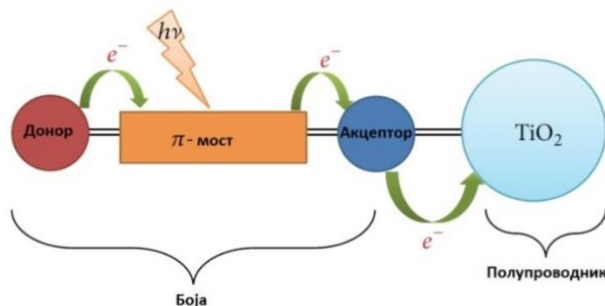
Слика 11. Структурна формула боје 6 [28].

2.1.4.2. Органске боје

Органске боје као алтернатива рутенијумским сензибилизаторима имају многе предности:

- молекулске структуре органских боја се лако могу дизајнирати и синтетисати,
- када се узму у обзир трошкови, као и очување животне средине, органске боје су боље од рутенијумских комплекса,
- моларни апсорпциони коефицијент органских боја је виши од оног у рутенијумским комплексима.

Уобичајена структура органских боја је донор- π мост-акцептор (слика 12). Дизајнирањем нових структура боја може се проширити апсорпциони спектар и фино подесити HOMO и LUMO нивои. Када боја апсорбује зрачење, дешава се интрамолекулски пренос наелектрисања са донора, преко π моста, до акцептора. За DSSC уређаје n -типа, ексцитована боја инјектује електрон у проводну зону полупроводника, док код DSSC уређаја p -типа ексцитована боја прима електрон из валентне зоне полупроводника. [22]



Слика 12. Механизам преноса наелектрисања у DSSC.[11]

С обзиром да у органске фотосензибилизаторе спада велики број једињења, она су разврстана по класама. Ефикасности ћелија са представницима органских боја је дат у *табели 1*.

Табела 1. Органски фотосензибилизатори

Класа органских фотосензибилизатора	Најбољи представник	η (%)	Реф.
Кумарини	NKX-2586	7,5	[29]
Индоли	D205	9,5	[30]
Тетрахидрохиноли	C2-2	4,5	[31]
Триариламини	D21L6	7,3	[32]
Трифениламини	C217	9,8	[33]
Хетероантрацени	T2-1	5,5	[34]
Карбазоли	MK-2	8,3	[35]
N,N-диалкиланили	NKX-2569	6,8	[36]
Хемицијанини	Dye3	6,3	[37]
Мероцијанини	Mc(18,1)	4,5	[38]

Као што се из *табеле 1*. може закључити, највеће постигнуте ефикасности конверзије соларне у електричну енергију, од преко 9 %, имају DSSC уређаји који користе трифениламинске и индолинске боје. Карактеристике ових ћелија су упоредиве са ћелијама које користе рутенијумске боје, које се узимају као стандард.

2.1.4.2.1. Природне боје (пигменти)

Табела 1. Врсте пигмената и њихових типова, као и приказ биљних врста које их садрже [39]

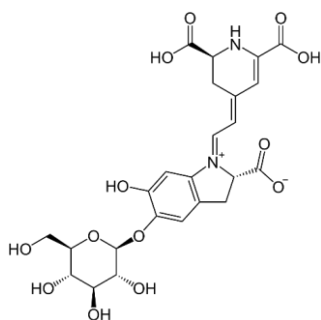
Пигменти	Уобичајени типови	Налажење
Беталаини	Бетацијанини, Бетаксантини	Клинчићолике биљке и неке гљиве
Каротеноиди	Каротен, Ксантин	Бактерије и биљке са функцијом фотосинтезе
Флавоноиди	Антоцијанини, Флавоноли, Проантоцијанини, Аурони, Халкони	Уобичајени у биљкама, укључујући скривеносеменице, голосеменице, папрати и маховине
Хлорофили	Хлорофил	Све биљке које врше фотосинтезу

Пигменти биљака су, у општем случају, једињења комплексне структуре који су одговорни за апсорпцију светлости у видљивој области. Могу се наћи у њиховим листовима, цветовима и стаблу. У односу на молекулску структуру, пигменти се разврставају у групе приказане у *табели 2*. [39]

- **Беталаини**

Беталаини су пигменти растворљиви у води који могу бити жути (бетаксантини) или љубичасти (бетацијанини). Они су деривати беталаминске киселине. Главни пигмент у црвеној репи, бетанин је најпознатији представник ове групе. Заједничка карактеристика свих беталаина је присуство хромофоре беталамиске киселине, коју чини дихидропиридинска група повезана са нитро– групом. Његова лимун жута боја (апсорпциони максимум на 424 nm) потиче од резонанције система која је проузрокована присуством три конјуговане двоструке везе. Бетаксантини се формирају кондензацијом аминокисенилина или амина са алдехидном групом беталаминске киселине. Оваква структура је одговорна за јаку жуту или жуто-наранџасту боју бетаксантина и максимум између 470 и 486 nm. Бетацијанини се формирају у реакцији беталаминске киселине молекула цикло-3-(3,4-дихидроксифенил)аланина. Ова ароматична структура је одговорна за тамно љубичасту боју бетацијанина и проузрокује јак батохромни померај од 60-70 nm (апсорпциони максимум у опсегу 534-554 nm).

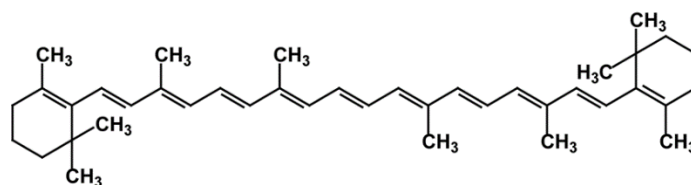
У црвеној репи је присутно више врста бетанина, а за тамно љубичасту боју ове биљке задужен је управо бетацијанин. Овај пигмент је коришћен и као сензибилизатор у соларним ћелијама. Калогеро (Calogero) и сарадници су са овим пигментом добили ефикасност конверзије енергије DSSC уређаја 1,70 %, на 470 nm. Сандквист (Sandquist) сарадници [40] су коришћењем бетацијанина из црвене репе и модификацијом ћелије додавањем рефлексионог слоја добили ефикасност од 2,71 %. Са истим пигментом, али уз модификацију активне површине, заменом титанијум-диоксидне електроде за мешавину титанијум-диоксид/церијум-диоксид, Упадхај (Upadhyay) са својом групом достигао ефикасност од чак 3,5 % [6]. Пигмент коришћени у поменутиим студијама приказан је на *слици 13*.



Слика 13. Структурна формула бетацијанина, пигмента из црвене репе коришћеног у студијама [6, 40, 41].

- **Каротеноиди**

Каротеноиди су веома распрострањена група биљних пигмената жуто-наранџасте боје. Име су добили од научника Цвета на основу велике заступљености у корену шаргарепе (кароте). По хемијском саставу то су алифатично-алицикличне структуре са три или више изопренских јединица (C_5H_8). С обзиром на велики број двоструких веза сврставају се у групу полиена па као такви имају изражену апсорпцију видљивог зрачења.



Слика 14. Структурна формула β каротена.

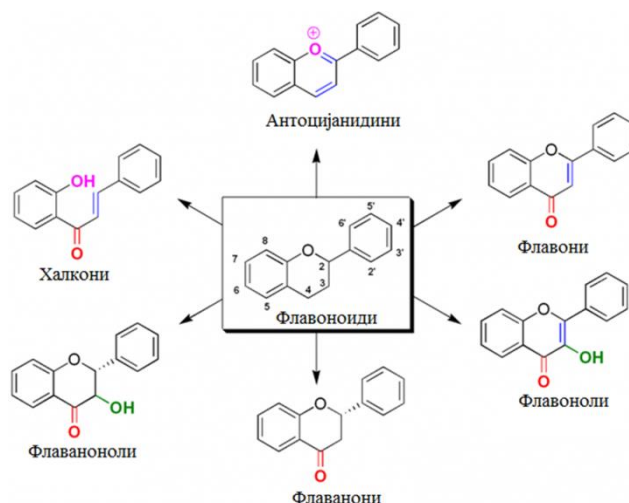
Каротеноиди апсорбују светлост у плавом делу видљивог спектра (422 – 491 nm) и делом у зеленом (492 - 550 nm) те у биљкама проширују спектар апсорпције фотосинтетичког апарата (слика 14).

Ипак, због неповољног положаја HOMO и LUMO орбитала у односу на проводну зону титанијум-диоксида, који се у DSSC најчешће користи као полупроводник, ефикасности добијене пигментима из ове групе су реда величине 10^{-4} %. [42, 43]

• Флавоноиди

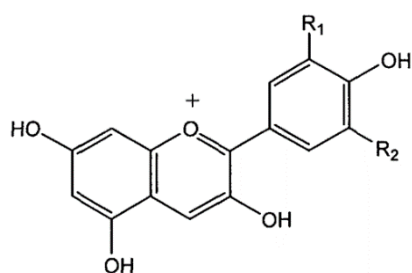
Флавоноиди представљају највећу групу биљних полифенола, широко распрострањених у биљном свету. Структура ових једињења заснована је на 2-фенилхромону (флаворону). Структура флаворона се састоји од два бензенска прстена, А и В, који су међусобно везани трочланним алифатичним низом.

Стехиометријски састав флавоноида даје се општом формулом: $C_6H_5(A) - C_3 - C_6H_5(B)$ где се ознаке А и В односе на бензенске прстенове, а ознака C3 на прстен γ -пирона. Различите класе флавоноидних једињења у оквиру ове групе, са истом основном структуром, настају променом оксидационог стања алифатичног низа односно хетероцикличног прстена С (слика 15). На основу степена оксидације C3 прстена флавоноиди се деле на: катехине, дихидроксихалконе, халконе, флаваноне, флаваноле, флавороне, изофлавороне, антоцијанидине, ауроне и флавороле, крећући од изразито редуковане структуре катехина до изразито оксидоване структуре флаворона. Халкони, аурони и још неки флавоноли су жуте боје, док црвена, плава и нијансе љубичасте боје потичу од антоцијанида односно њихових гликозидификованих и ацилованих облика.



Слика 15. Класе флавоноида.

Једињења унутар сваке класе флавоноида разликују се по броју и положају углавном хидроксилних и метоксилних функционалних група у бензенским прстеновима А и В.



	R ₁	R ₂
Пеларгонидин	H	H
Цијанидин	ОН	H
Пеонидин	OCH ₃	H
Делфинидин	ОН	ОН
Петунидин	OCH ₃	ОН
Малвидин	OCH ₃	OCH ₃

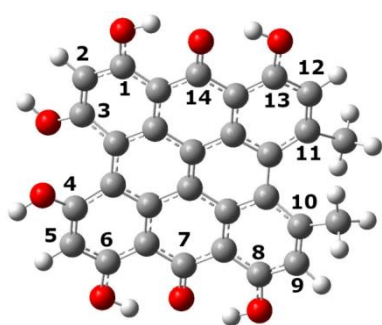
Слика 16. Општа структурна формула основних антоцијанидина.

Флавијумске соли супституисане ОН- групом у положају С-3 флавијумског скелета називају се антоцијанидини (слика 16). У основне антоцијанидине, нађене у природи, спадају: пеларгонидин, цијанидин, пеонидин, делфинидин, петунидин и малвидин. Основни антоцијанидини се међусобно разликују по супституентима у положајима 3' (R₁) и 5' (R₂).

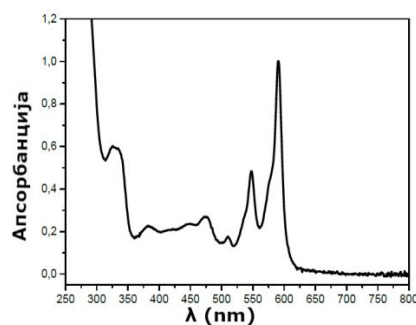
Из разлога апсорпције светлости у широком опсегу таласних дужина које припадају видљивом делу спектра антоцијанидини су нашли широку примену као сензибилизатори у DSSC уређајима. [44] Највећа измерена ефикасност из групе антоцијанидина добијена је из биљке *Hibiscus surattensis* и она износи 1,14 %. [45]

• Хиперицин

Хиперицин је нафтодиантрон, антракинони дериват црвене боје, фотосензитивни пигмент који је један од основних активних супстанци у биљци кантарион (*Hypericum perforatum*). Молекулска структура и апсорпциони спектар хиперицина су приказани на слици 17. Хиперицин као молекул је веома интересантан са медицинског и биолошког становишта и објављени су многи радови који описују његова фотодинамичка и фототерапеутска дејства, што га чини веома интересантним сензибилизатором. [46-48] Опсежно је испитиван и као антидепресив, а има и антибактеријска, антивирална и антиинфламаторна дејства. [49]



а)



б)

Слика 17. (а) Молекулска формула хиперицина (сивом бојом су обележени атоми угљеника, црвеном бојом атоми кисеоника, а белом атоми водоника); (б) апсорпциони спектар хиперицина

У погледу примене у фотонапонским ћелијама, хиперицин је врло мало испитиван, иако има висок моларни апсорпциони коефицијент ($4,37 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^{-1}$). Џонстон (Johnston) и сарадници [50] су једина група која је испитивала хиперицин у улози сензибилизатора у DSSC системима. Поменути аутори су користили титанијум-диоксидну фотоаноду, која је била припремљена тако што је нането неколико милилитара колоидног раствора TiO₂ на

проводно стакло, те је затим раствор раширен по површини стакленим штапићем. Као електролит је коришћен раствор LiI and I₂ у пропилен карбонату. Затим је снимљен IPCE ћелије и као резултат је добијена вредност од 0.1 % на 598 nm.

- Преглед ефикасности DSSC уређаја са природним пигментима

Табела 3. Ефикасност DSSC уређаја који за сензибилизаторе имају природне пигменте [44]

Природни сензибилизатор	Постигнута ефикасност η (%)	Референца
<i>Hibiscus sabdariffa</i>	0,37	
<i>Clitoria ternatea</i>	0,05	[51]
Помешани екстракти <i>Hibiscus sabdariffa</i> и <i>Clitoria ternatea</i>	0,15	
<i>Bixa Orellana</i> - Биксин	0,37	
<i>Bixa Orellana</i> - Анато	0,19	[52]
<i>Bixa Orellana</i> - Норбиксин	0,13	
<i>Hylocereus</i> - Питаја	0,22	[53]
<i>Punica granatum</i> - сок од нара	1,50	[54]
<i>Beta vulgaris rubra</i> – црвена репа	1,70	
<i>Opuntia engelmannii</i> var. <i>Lindhemeir</i>	1,19	[41]
<i>Opuntia ficus indica</i> , [L] Mill.	0,50	
<i>Bougainvillea</i>	0,36	
<i>Beta vulgaris</i> / рефлексциони слој	2,71	[40]
<i>Beta vulgaris</i> /TiO ₂ -CeO ₂	3,50	[6]
<i>Hibiscus surattensis</i>	1,14	
<i>Sesbania grandiflora</i>	1,02	
<i>Hibiscus rosasinesis</i>	1,02	
<i>Nerium olender</i>	0,59	[45]
<i>Ixora macrothyrsa</i>	0,30	
<i>Rhododendron arboretum zeylanium</i>	0,29	
<i>Begonia obliqua</i>	0,24	
<i>Fructus lyciia</i>	0,17	
<i>Calendula officinalis</i>	0,23	
<i>Perilla frutescens</i>	0,50	
<i>Herba artemisiae scopariae</i>	0,34	[55]
<i>Loropetalum chinense</i>	0,27	
<i>Bauhinia</i>	0,36	
<i>Petunia</i>	0,32	
<i>Rosaceae</i> – ружа	0,38	

Табела 2. (наставак) Ефикасност DSSC уређаја који за сензибилизаторе имају природне пигменте [44]

Природни сензибилизатор	Постигнута ефикасност η (%)	Референца
<i>Bougainvillea glabra</i> - љубичаста	0,31	
<i>Bougainvillea spectabilis</i> - црвена	0,48	[56]
<i>Bougainvillea spectabilis</i> - љубичаста	0,35	
<i>Spinacia oleracea</i> - спанаћ	0,13	
<i>Ipomoea</i>	0,28	[57]
<i>Bougainvillea brasiliensis</i>	0,45	
<i>Garcinia suubelliptica</i>	0,69	
<i>Ficus reusa</i>	1,18	[58]
<i>Rhoeo spathacea</i>	1,49	
<i>Perilla frutescens</i> - шисонин	1,01	
<i>Perilla frutescens</i> - шисонин и хлорофил	1,31	[59]
<i>Perilla frutescens</i> - хлорофил	0,59	
Крокетин	0,56	
Крокин	0,16	[60]

Природне боје, коришћене као сензибилизатори у DSSC уређајима, су екстраховане из природних материјала, као што су цветови, листови и плодови воћа. Према резултатима приказаним у *табели 3.*, најбоље карактеристике као фотосензибилизатор је показао беталаински пигмент из црвене репе [6, 40, 41]. У раду Калогеро-а (Calogero) и сарадника је приказана ефикасност конверзије енергије DSSC уређаја од 1,70 %, на 470 nm. Екстракт црвене репе добијен је потапањем ове биљке у 0,1M HCl преко ноћи. Сандквист (Sandqvist) сарадници [40] су коришћењем бетанина из црвене репе и модификацијом ћелије додавањем рефлексионог слоја добили ефикасност од 2,71 %. Уз модификацију активне површине, заменом титанијум-диоксидне електроде за мешавину титанијум-диоксид/циријум-диоксид, Упадхај (Upadhyay) је са својом групом достигао ефикасност од чак 3,5 % [6]. Коришћењем пигмената *Hibiscus surattensis* [45], који као главне пигменте садржи гликозиде делфинидина и неких флавонола, добијена је висока ефикасност од 1,14 %.

Ћелије са природним бојама имају мали напон отвореног кола, U_{oc} . Разлог томе може бити адсорпција протона које пигменти лако донирају TiO_2 . Адсорпција протона помера Фермијев ниво полупроводника ка позитивнијим вредностима (на NHE скали), што смањује напон отвореног кола.

Електрични отпор у систему TiO_2 /боја/електролит доводи до смањења густине струје кратког споја, J_{sc} . Због тога је неопходна оптимизација структуре природних боја увођењем функционалних група, као што је карбоксилна.

До слабог инјектовања електрона са молекула боје у проводну зону оксида може доћи и услед агрегације боје, услед смањене ефикасности апсорпције упадног зрачења.

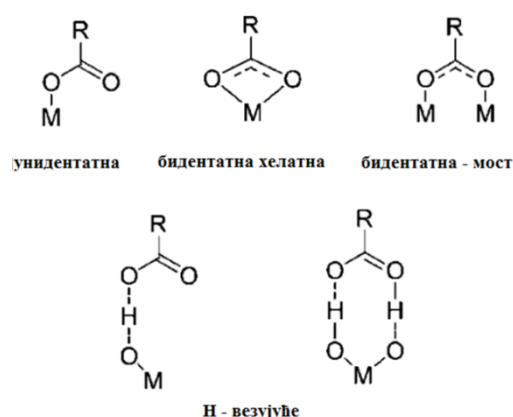
Соком од нара је постигнута ефикасност од 1,50 % [47]. Сок од нара углавном садржи деривате цијанина и постоји као флавилијум на природној рН. Флавилијум је црвене боје и јако се везује са Ti^{4+} јоном.

2.1.4.3. Везивање боје за површину оксида

Начини адсорпције боје на површини полупроводника се могу сврстати у шест група: а) формирање ковалентне везе, б) електростатичка интеракција, в) водонична веза, г) хидрофобна интеракција, д) физисорпција преко Ван дер Валсових сила, њ) оклузија у порама или шупљинама полупроводника. Начин адсорпције боје на површини полупроводника у великој мери утиче на ефикасност DSSC уређаја. [22]

Први поменути начин, ковалентно везивање, обезбеђује јаку везу између боје и полупроводника. Потребно је да боја има „везујућу“ групу, која ће реаговати са хидроксилном групом на површини полупроводника, услед чега долази до формирања хемијске везе. Уобичајена „везујућа“ група у бојама је карбоксилна група (-COOH). Деривати карбоксилних киселина, као што су естри, анхидриди киселина, карбоксилатне соли или амиди су такође испитивани. Рутенијумски комплекси са једном фосфатном групом се везују за површину TiO_2 80 пута јаче од боје N3, која има четири карбоксилне групе, и не десорбује се са површине полупроводника у присуству воде, за разлику од N3. Ипак, већина фотосензибилизатора користи карбоксилну групу као „везујућу“ због њене релативне стабилности као и релативно једноставне функционализације боје овом групом. Постоје различити начини везивања карбоксилних група за површину оксида (слика 18.).

Карбоксилна група се може везати за површину TiO_2 на три начина: преко унидентатног облика, хелатног и мост бидентатног облика. Снимањем инфрацрвених спектра са Фуријеовом трансформацијом могу се добити информације о вибрацијама молекула боје који је адсорбован на површину оксида. Применом Декон-Филипсових правила може се, израчунавањем разлике у фреквенцијама асиметричног и симетричног истежућег мода карбоксилне групе COO^- ($\Delta\nu = \nu_{as}(COO^-) - \nu_{s}(COO^-)$), одредити којем везујућем облику припада посматрана веза. Уколико је $\Delta\nu$ адсорбоване боје веће од $\Delta\nu$ боје у основном облику, може се претпоставити монодентатни мод. Уколико је $\Delta\nu$ има исту или мању вредност за боју у адсорбованом облику у односу на вредност у чистом облику, претпоставља се бидентатни мод. [22]



Слика 18. Облици веза карбоксилне групе и површине TiO_2 [22]

Везујући облици се могу одредити и на основу познавања молекулске структуре и адсорпционе околине. Бидентатне структуре су супериорне у односу на унидентатне у смислу стабилности везане боје чиме обезбеђују јачи контакт између боје и површине полупроводника. [22]

2.2. Квантно-механички основ за ДФТ

Квантно–хемијски прорачуни омогућавају анализу система у основном и у побуђеним електронским стањима. Помоћу њих се врши: оптимизација структуре, анализа вибрационих кретања молекула, израчунавање енергетских нивоа у молекулу, израчунавање и оптимизација молекулских орбитала, израчунавање јачине и типа веза, испитивање реакционих механизма, израчунавање топлотних ефеката који прате хемијске реакције, одређивање електричних и магнетних момената, као и поларизабилности. Темелј квантне хемије је Шредингерова једначина:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (15)$$

где је \hat{H} хамилтонијан система (оператор укупне енергије), док је Ψ таласна функција система. Шредингерова једначина се аналитички може решити за једноставне системе, док се за комплексније системе користе апроксимативне методе.

За систем који чине M језгара и N електрона, хамилтонијан у нерелативистичкој апроксимацији је облика (у атомским јединицама, у којима је $m_e=1$ и $e=1$):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{I=1}^M \frac{1}{M} \Delta_I - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \frac{1}{m_e} \Delta_i + \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} e^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} e^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} e^2 \quad (16)$$

Прва два члана са десне стране једначине представљају кинетичку енергију језгара и електрона (M_I је маса језгра I , а Δ је Лапласов оператор), трећи и четврти члан описују потенцијалну енергију одбијања језгара, односно електрона (Z_I је наелектрисање језгра I , \vec{R}_I и \vec{r}_i су вектори положаја језгра I и електрона i , респективно), док се последњим чланом описује потенцијална енергија привлачења језгара и електрона. Ради једноставности, коришћене су Хартријеве атомске јединице, у којима маса електрона m_e , наелектрисање електрона e , редукована Планкова константа $\hbar = \hbar/(2\pi)$ и Кулонова константа $1/(4\pi\epsilon_0)$ имају јединичну вредност. Јединицу дужине представља Боров радијус $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(m_e e^2)$, а јединицу енергије $E_h = m_e e^4/(4\pi\epsilon_0\hbar^2)$.

Како би било могуће решити Шредингерову једначину за комплексније системе, неопходно је увести одређене апроксимације. Основна апроксимација која се уводи је Борн-Опенхајмерова апроксимација. Она подразумева да се кретање електрона посматра као тренутно прилагођавање фиксираним језгрима, уколико је посматрани интервал краћи од периода вибрација. Тако се из укупног хамилтонијана може изузети члан који описује кинетичку енергију језгара, па се из (16) добија електронски хамилтонијан. За фиксирани положај језгра решава се електронска Шредингерова једначина:

$$\hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R})\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}(\vec{R})\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (17)$$

где је Ψ_{el} таласна функција електрона. Решавањем електронске Шредингерове једначине за различите положаје језгара добија се потенцијал у коме се крећу електрони $E_{el}(\vec{R})$. Уколико систем чини више атома, потенцијална енергија ће бити функција више променљивих, те ће се добити (хипер)површ потенцијалне енергије. Као што је већ речено, аналитичко решавање Шредингерове једначине онемогућава члан којим је описана интеракција електрона, услед чега се користе апроксимативне методе:

- *Ab initio* методе су апроксимативне квантно-хемијске методе, код којих се апроксимације односе на поједностављење таласне функције, тј. на коришћење једноставнијих математичких функција којима се приказује таласна функција. Ради се о методама заснованим на основним принципима квантне механике, без коришћења

било каквих емпиријских података. Најпознатија је Хартри-Фокова метода, у чијој је основи представљање вишеелектронске таласне функције као производа једноелектронских таласних функција.

- *Семи-емпиријске* методе се користе код система са великим бројем атома, као што је случај са биомолекулима. У овој методи се при прорачунима користе одређени параметри, чије се вредности експериментално одређују.
- *Теорија функционала густине (Density Functional Theory - DFT)* заснива се на рачунању величина од интереса на основу електронске густине, и о њој ће бити речи у поглављу 2.2.4. [61]

2.3. Основи плазмонске резонанције

У Максвеловој теорији електромагнетизма се слободни електрони метала третирају као слободан електронски гас. Електромагнетне особине метала су одређене управо колективним осцилацијама електронског гаса. Промене у густини наелектрисања које се јављају у проводнику услед осцилација електронског гаса називају се *плазмони*. Плазмони могу бити *површински* – у виду танког филма на површини (surface plasmons, SP) или *локализовани* – у наночестицама (particle plasmons, PP). Под одређеним условима долази до спрезања површинских плазмона и поларизованог електромагнетног таласа и стварања хибридног електромагнетног таласа, који се назива *површински плазмон поларитон (Surface Plasmon Polariton -SPP)*. [62, 63]

Карактеристике плазмонских материјала се могу описати Друдеовим (Drude) моделом, који објашњава кретање електрона кроз кристалну решетку метала.

Основне претпоставке Друдеовог модела су:

1. Интеракција електрона који се посматра са осталим електронима и јонима који га окружују је занемарљива. Електрон се унутар кристала креће у стохастички одређеним смеровима, а под утицајем спољашњег електричног поља подлеже Кулоновој интеракцији.
2. Судари мењају смер кретања електрона. Према овом моделу електрони се сударају са јонима, а расејање електрона са другим електронима се занемарује.
3. Претпоставља се да постоји време релаксације које се дефинише као средње слободно време између два судара, τ .
4. Електрони сударима постижу термалну равнотежу са околином.

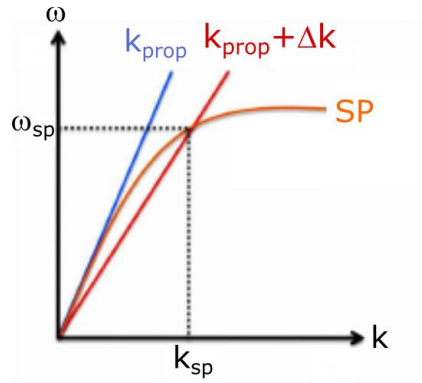
Када на слободне електроне у металу делује спољашње електромагнетно поље, са фреквенцијом осциловања ω , комплексна релативна електрична пермитивност метала са слободним електронима, $\epsilon_r(\omega)$ се може, према Друдеовом моделу, написати као:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (18)$$

Где је $\gamma = 1/\tau$, а i је имагинарна јединица, а ω_p је учестаност плазме.

Уколико су испуњени услови за спрезање упадног електромагнетног зрачења са површинским плазмонима, долази до формирања површинских плазмона поларитона са максималном фреквенцијом ω_{SPP} .

$$\omega_{SPP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d}} \quad (19)$$



Слика 19. Дисперзиона крива површинских плазмона SP у поређењу са упадним таласом. k_{prop} и $k_{prop} + \Delta k$ су таласни вектори упадног електромагнетног таласа и упадног таласа модификованог на дифракционој решетки, респективно, на истој вредности угаоне фреквенције, ω_{SP} .

Спрезање површинских плазмона и упадног електромагнетног зрачења је најлакше објаснити преко дисперзионих кривих приказаних на слици 19. Са k_{prop} је обележена дисперзиона крива упадног електромагнетног зрачења. Са SP обележена је дисперзиона крива површинских плазмона чији је таласни вектор k_{SP} . До спрезања може доћи само уколико се изврши прилагођење таласних вектора између упадне светлости и SP-а. Један од начина спрезања је преко дифракционе решетке константе a , која се налази на површини на коју пада упадни зрак E_{prop} . То значи да ће таласном вектору упадног таласа бити додата вредност Δk , како би могло да дође до спрезања са површинским плазмоном.

$$\vec{k}_{SPP} = \vec{k}_{prop} + \vec{\Delta k} \quad (20)$$

$$\vec{k}_{prop} = \omega c \sin \theta \quad (21)$$

У случају дифракционе решетке на површини на коју пада упадни електромагнетни талас, додатак Δk ће износити:

$$\Delta k = \pm n \frac{2\pi}{a} \quad (22)$$

А до спрезања упадног таласа са површинским плазмоном ће доћи уколико је испуњен услов:

$$\frac{\omega}{c} \sin \theta_0 + n \frac{2\pi}{a} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_M}{\epsilon_M + 1}} \quad (23)$$

При чему је $\epsilon_D = 1$, за ваздух, док је θ_0 угао под којим упада долазни талас.

На основу принципа спрезања површинских плазмона са упадним зрачењем на дифракционој решетки, у оквиру дисертације ће бити разматрано спрезање површинских плазмона и упадног таласа помоћу стохастички нахрапављених површина, где се оваква површина може посматрати као суперпозиција великог броја различитих дифракционих решетки, од којих свака има своју константу, a . Овакав приступ доводи до проширења корисног апсорпционог спектра, што за последицу има већу количину апсорбоване светлости, а у случају соларних хелија, и њихову већу ефикасност [64].

Употреба плазмонских материјала у полупроводницима може довести до побољшања у густини соларног зрачења у полупроводнику. Провидни проводни оксиди постају све

интересантнији плазмонски материјали [65]. Динг (Ding) и сарадници су фабриковали ћелије које имају рефлектујући слој од сребра које је направено на титанијум-диоксидну электроду, сензибилизовану бојом Z907 [66]. Њихова метода је резултовала повећањем ефикасности ћелија за 16 %. Побољшање рада ћелија се приписује повећању вредности густине струје кратког споја, која је последица интензивније апсорпције светлости, услед повећања густине упадне светлости. У другој студији Хванга (Hwang) и сарадника [67] испитиван је утицај сребрних плочица импрегнираних у титанијум-диоксидни слој, сензибилизован бојом N719. Уочено је повећање ефикасности за 26 %, које се такође објашњава повећањем апсорпције, а која је последица спрезања површинских плазмона сребра са упадном светлошћу. Установљено је и да је повећање апсорпције пропорционално броју металних плазмонских честица у титанијум-диоксидном филму.

3. Методе коришћене у изради докторске дисертације

3.1. Електрохемијске методе испитивања

Објекат испитивања електрохемијских метода је реакција оксидоредукције, која се у општем облику може написати:



у коме је O симбол оксидоване врсте, R симбол редуковане врсте, а n број електрона који се измењује.

Када кроз електроду не тече струја, она се налази на равнотежном потенцијалу који је одређен односом концентрација електроактивних врста O и R и стандардним редокс потенцијалом. Довођење вишка наелектрисања, тј. ток струје кроз електроду доводи до отклањања потенцијала од равнотежне вредности, што се назива поларизација. Квантитативна мера поларизације је наднапон, означава се са η и једнака је разлици потенцијала поларизоване и неполаризоване електроде. Ако се посредством спољашњег извора струје на електроду доводи вишак електрона (негативна поларизација), реакција ће тећи удесно, док одвођење електрона са електроде (позитивна поларизација) помера реакцију (24) улево.

Вредност наднапона који је потребно применити одређује кинетика реакције која се изучава. Што је реакција спорија, тј. што је константа брзине реакције мања, то је потребно применити већу поларизацију, тј. већи наднапон. Важи и обрнуто, што је константа брзине реакције већа, тј. што је реакција која се посматра бржа, то је потребно применити мањи наднапон. Број електрона који се измењује на одређеној електроди пропорционалан је струји која се на тој електроди може мерити. Најчешће се вредност струје изражава као густина струје, која представља јачину струје по јединици површине електроде (j).

3.1.1. Волтаметрија са линеарном променом потенцијала (LSV)

У волтаметрији са линеарном променом потенцијала, електрода се поларизује линеарно, растућим напонским сигналом, при чему се потенцијал мења задатом брзином $v=dE/dt$, а струја се бележи као функција примењеног потенцијала. Брзина поларизације која се у пракси примењује износи неколико mV/s, па до неколико стотина V/s, што зависи од процеса који се посматра. У случају соларних ћелија, пожељно је снимање довољно малом брзином, да ћелија стигне у стање равнотеже између промена потенцијала.

Типичан изглед волтамограма за фотонапонске ћелије дат је на *слици 3*. Као што је и објашњено у одељку 2.1.4., из података добијених волтаметријом са линеарном променом потенцијала добијају се основни параметри ћелије, по којима се оне упоређују.

3.1.2. Импедансна спектроскопија (EIS)

Електрохемијска импедансна спектроскопија се заснива на снимању и тумачењу одзива електроде на наизменичне струјне или напонске сигнале различитих фреквенција. То је недеструктивна метода која се примењује за испитивање електрохемијских система (испитивање реакција, као што су корозија и пасивизација метала и легура, одређивање кинетичких параметара електрохемијских реакција, испитивање физичких карактеристика материјала ...).

Применом наизменичног напона $u(t)$, са угаоном фреквенцијом $\omega=2\pi f$ (где је f фреквенција) као одзив ћемо добити наизменичну струју $i(t)$, која има исти облик као и примењени напон $u(t)$, са тим што може имати и фазну разлику (фазни померај или фазни угао), φ . Количник примењеног напона и добијене струје биће укупан отпор система, који се назива импеданса (Z) и која се може написати у облику:

$$Z = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{u_0 \sin \omega t}{i_0 \sin(\omega t + \varphi)} = |Z| \frac{\sin \omega t}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (25)$$

Применом Ојлерове релације импеданса добија облик комплексног броја :

$$Z = |Z|e^{i\varphi} = |Z|(\cos \varphi + i \sin \varphi) = Z' + jZ'' \quad (26)$$

где је i имагинарна јединица и једнака је $i = \sqrt{-1}$, а Z' и Z'' су резистанса и реактанса система, респективно. Фазни угао се може дефинисати као:

$$\varphi = \arctg \left(\frac{Z'}{Z''} \right) \quad (27)$$

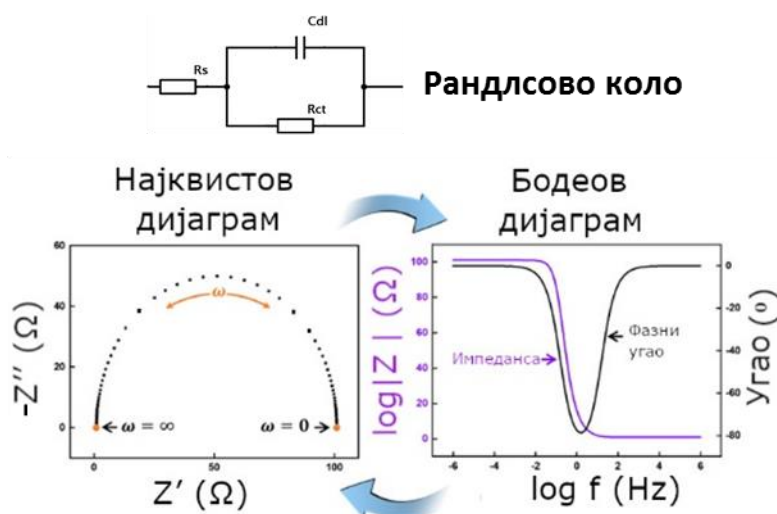
Из реалног дела импедансе, Z' добијамо информације о реалном отпору у систему, R , док из имагинарног дела, Z'' , добијамо информације о капацитивности, C , и индуктивности, L , система:

$$Z'' = \omega L + \frac{1}{\omega C} \quad (28)$$

Када се реални део импедансе (Z') припише x -оси, а имагинарни део (Z'') y -оси добијају се Најквистови дијаграми, као што је приказано на *слици 20*.

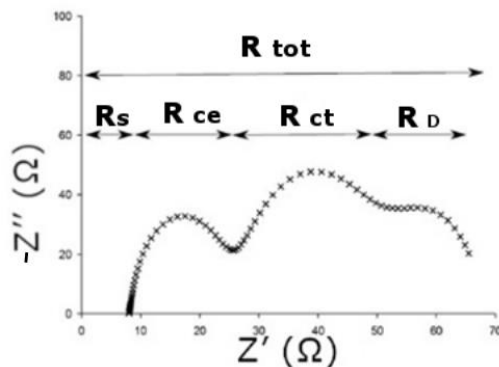
Најквистов (Nykvist) дијаграм представља низ тачака на различитим вредностима фреквенције f . Вредност имагинарне импедансе, Z'' , се приближава нули при бесконачно великој вредности фреквенције. Најквистови дијаграми су погодни за одређивање вредности импеданси одговарајућих процеса, али им је недостатак тај што се из оваквог начина приказивања не виде вредности задатих фреквенција. Зато се често се у пракси користе и Бодеоу (Bode) дијаграми, који представљају зависност логаритма модула импедансе од логаритма фреквенције. Овакав приказ је погодан за непосредно читавање вредности капацитивних делова еквивалентног кола.

Најједноставнији Најквистови дијаграми се добијају приказивањем имагинарног и реалног дела импедансе за *Рандлсово еквивалентно коло*. Рандлсово коло је систем који се састоји од R_s (омског отпора спољашњег дела кола и отпора електролита), отпора преносу наелектрисања R_{ct} и паралелно са њим капацитет двојног електричног слоја, C_{dl} . Пример једног таквог Најквистовог дијаграма за Рандлсово коло приказан је на *слици 20*.



Слика 20. Два начина представљања резултата- Најквистов и Бодеоу дијаграм за систем који се представља Рандлсовим колом. [68]

Код соларних ћелија сензибилизованих бојом први отпор који се може очитати на Најквистовом дијаграму је реалан, омски отпор R_s , који представља збирни отпор између проводног стакла и титанијум-диоксида, проводног стакла и контраелектроде, спољашњег дела кола и отпора електролита. Први полукруг обично представља отпор преносу наелектрисања на контраелектроди, R_{ce} .

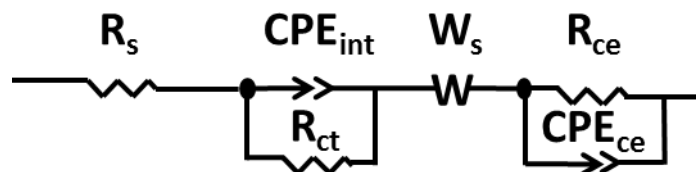


Слика 21. Отпори у двоелектродној ћелији. R_{tot} је укупан отпор који садржи: омски отпор R_s (отпор спољашњег дела кола и отпор електролита), отпор преносу наелектрисања на контраелектроди R_{ce} , отпор рекомбинације електрона у проводној зони титанијум-диоксида са редокс паром електролита R_{ct} и отпор кретања редокс пара у електролиту услед дифузије, R_D . [69]

Поменути отпор није уочљив на Најквистовом дијаграму уколико је површина контраелектроде *бесконечно* велика у односу на радну электроду, или уколико је површина радне и контраелектроде иста. Импеданса садржи и капацитивност двојног електричног слоја, који се појављује и на радној и на контра електроди. На радној електроди, електрони са молекула боје наелектришу површину негативно, и доводе до тога да позитивно наелектрисани јони из електролита буду привучени, чиме се ствара двојни електрични слој, којем одговара одређена вредност капацитета. На контра електроди се дешава аналогни процес. Други полукруг који се уочава на Најквистовом дијаграму је отпор рекомбинације електрона у проводној зони титанијум-диоксида са редокс паром електролита R_{ct} (на радној електроди) и који је пожељно да буде што већи (у мраку), јер је рекомбинација неповољан процес за рад ћелије. Трећи сегмент представља R_D , отпор у електролиту изазван дифузијом јона који учествују у редокс реакцијама. Из фреквенција које одговарају максимуму полукругова, f_{max} , могуће је израчунати време живота електрона:

$$\tau_{el} = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (29)$$

Колико је важно правилно снимити рад ћелије, толико је важно и урадити тачну интерпретацију добијених резултата. У импедансној спектроскопији експериментални подаци се интерпретирају претпостављањем одговарајућег модела еквивалентног кола система. Параметри еквивалентног кола добијају се „фитовањем“ претпостављеног модела и експерименталних података. За соларне ћелије сензибилизоване бојом најчешће се користи еквивалентно коло приказано на *слици 22*:



Слика 22. Еквивалентно коло које се најчешће користи у DSSC ћелијама

Еквивалентно коло за соларне ћелије сензибилизоване бојом садржи следеће елементе: R_s , R_{ce} (реални део импедансе на контраелектроди), R_{ct} (реални део импедансе на радној електроди), два елемента са константном фазом, CPE, за представљање капацитивности двојних електричних слојева електрода (CPE_{ce} за контра и CPE_{int} радну электроду) који су у паралелној вези са омским отпорима електрода. CPE се користи уместо капацитивности и узима у обзир нехомогеност електрода. У колу фигурише и Варбургов елемент W_s за описивање отпора насталог дифузијом. Користећи овај модел, добијају се квантитативне информације о систему који се испитује.

3.2 Методе карактеризације материјала коришћених за израду ћелије

3.2.1. УЉ-ВИД спектроскопија (UV-VIS)

УЉ-ВИД спектроскопија је техника мерења апсорбације у функцији таласне дужине. Узорак се озрачи одређеним интензитетом УЉ-ВИД делом електромагнетног спектра, па се затим мери смањење тог интензитета по проласку кроз узорак. Апсорбација се дефинише као:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (30)$$

где је I_0 интензитет светлости пре узорка, а I је интензитет светлости која је прошла кроз узорак и стигла на детектор. Што је већа апсорпција светлости од стране врста у узорку, мањи је интензитет светлости који ће стићи на детектор. Трансмисија је мера интензитета светлости која је пропуштена кроз узорак уместо да је апсорбована и дефинише се као:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (31)$$

За довољно ниске концентрације апсорбација је повезана са концентрацијом испитиване супстанце у узорку, C , моларним апсорпционим коефицијентом, a , који је константа за сваку врсту и растварач и дужином оптичког пута кроз узорак, b , преко Ламбер Беровог закона:

$$A = abC \quad (32)$$

Мерењем апсорбације раствора боје пре и након урањања титанијум-диоксидне електроде, уз познавање моларног апсорпционог коефицијента, могуће је одредити разлику у концентрацијама, тј одредити количину адсорбоване боје на електроди.

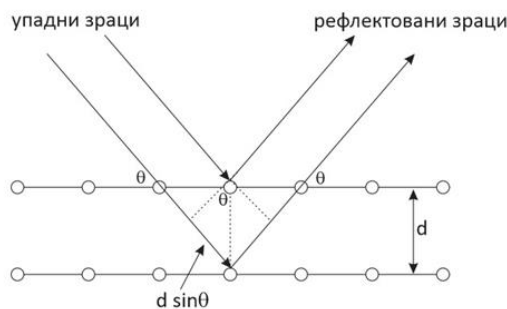
3.2.2. Дифракција X зрачења (XRD)

Кристална структура се проучава посредством дифракције фотона, неутрона и електрона. Угао за који се талас прелама на кристалу првенствено зависи од кристалне структуре и од таласне дужине зрачења.

Рендгенски или X-зраци су електромагнетни таласи чија се таласна дужина креће у опсегу од 0,01 nm до 10 nm, што одговара енергијама фотона од 1 keV до 100 keV. Добијају се у евакуисаним цевима у којима се насупрот катоду налази метална анода. Под дејством високог напона од неколико десетина хиљада волти који се успоставља у цеви електрони се јако убрзавају. Интеракција снопа брзих електрона, са атомима мете (аноду) доводи до успоравања електрона и до емисије континуалног (закочног) спектра X-зрачења. На

континуални спектар суперпонирано је неколико веома оштрих линија који одговарају спектралним линијама карактеристичног рендгенског зрачења материјала мете. Ово зрачење настаје уколико убрзани електрони имају енергију већу од енергије везе електрона са унутрашњих љуски атома мете. На тај начин долази до јонизације атома мете, тј. до избијања електрона са неког од унутрашњих нивоа (K, L,...). Настале шупљине на унутрашњим електронским нивоима атома мете попуњавају се прелазом електрона из виших енергетских нивоа на K, L или M ниво, при чему се емитује карактеристично X-зрачење.

Уколико снап монохроматског зрачења (слика 23.) пада на кристал под углом θ у односу на равни кристала, долази до рефлексије снопа од равни атома у кристалу при чему свака раван рефлектује само део упадног зрачења.



Слика 23. Брагов закон

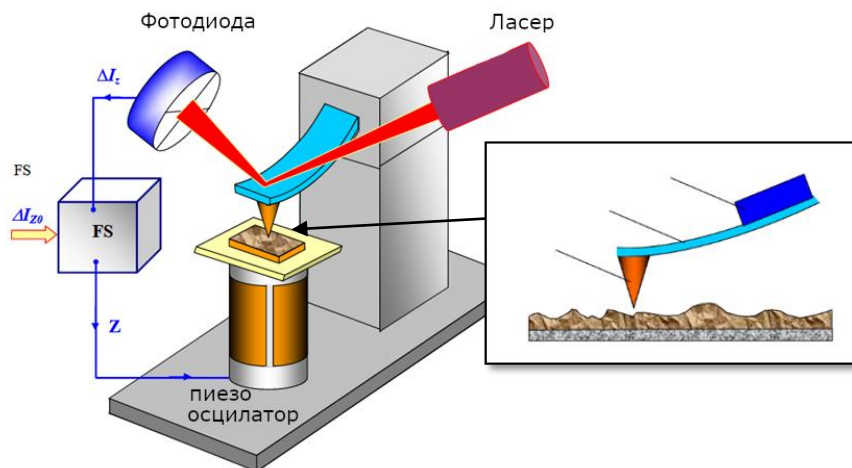
Ако је растојање између паралелних кристалографских равни једнако d , путна разлика зрака рефлектованих од суседних равни је једнака $2d \sin \theta$. Конструктивна интерференција зрачења, рефлектованог од узастопних равни се дешава када је путна разлика једнака целобројном умношку таласне дужине, λ . Тако да је услов конструктивне интерференције дат Браговим законом:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (33)$$

Из једначине (33) следи да се конструктивна интерференција зрачења рефлектованог равнима кристалне решетке може остварити мењањем или таласне дужине λ , или угла θ . [70]

3.2.3. Микроскопија атомских сила (AFM)

Микроскоп Атомских Сила (МАС) (engl. Atomic Force Microscope, AFM) или скенирајући микроскоп сила (engl. Scanning Force Microscope, SFM) је уређај који припада породици микроскопа са скенирајућом сондом (Scanning Probe Microscope - SPM). Микроскоп атомских сила се користи за карактеризацију површина материјала тако што се сонда (кантилевер, гредица) са прецизним врхом доводи веома близу површине узорка. Између врха сонде и површине узорка делују привлачне или одбојне силе у зависности од њиховог међусобног растојања. Услед те интеракције долази до савијања сонде које се детектује оптичком методом.

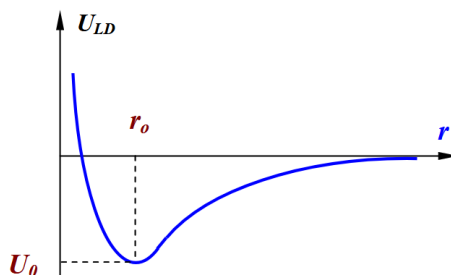


Слика 24. Принцип рада МАС [71]

Оптички систем МАС (слика 24) је подешен тако да упадни зрак који емитује диодни ласер буде фокусиран на тачку (обично златна) на сонди, а да зрак који се рефлектује са сонде пада на центар фотодетектора. Овим системом могу да се мере две величине - савијање и торзија сонде, које су последица привлачних и одбојних сила између сонде и узорка. Ове силе се (уколико нема других електростатичких сила) описују изразом за Ленард-Џонсов потенцијал:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right] \quad (34)$$

где је r растојање између врха гредице и површине узорка, r_0 је равнотежно растојање између атома које испитујемо, а U_0 је потенцијал у минимуму потенцијалне енергије. Први сабирак у загради описује привлачење дугог домета, обично дипол-дипол интеракцију, док други сабирак узима у обзир одбојне интеракције кратког домета (слика 25):

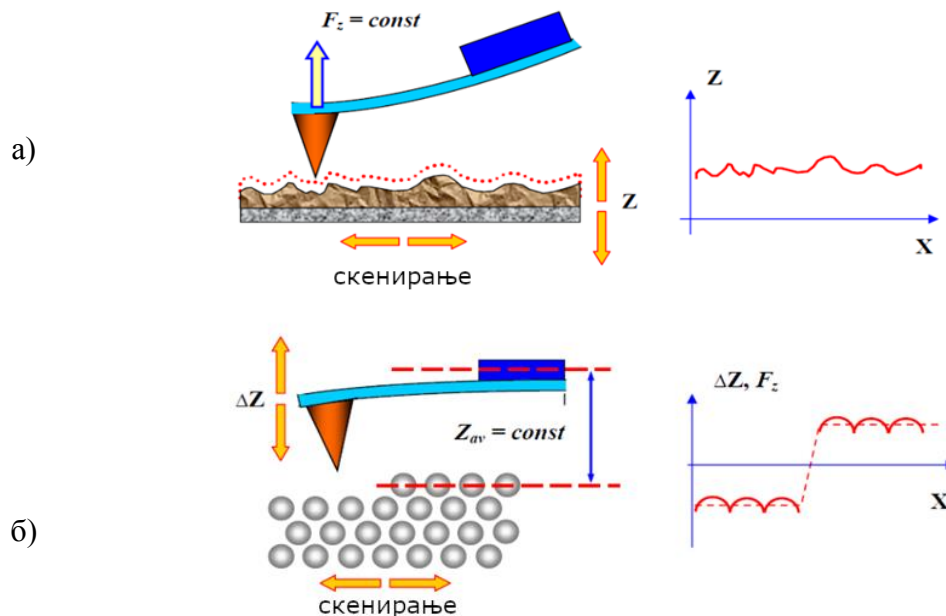


Слика 25. Квалитативни приказ Ленард-Џонсовог потенција

Ако у великом броју тачака на површини неког узорка извршимо мерење интензитета међумолекуларних сила, тада смо у могућности да, спајањем тих тачака, добијемо информацију о морфолошком изгледу те површине.

Разликују се два основна режима рада овог микроскопа: контактни (квази-статички) и бесконтактни (осцилаторни). У контактном режиму гредица прелази преко узорка и у том режиму је могуће држати силу константном ($F_z = \text{const}$), или средње растојање између сонде и узорка ($F_{av} = \text{const}$) (слика 26.). Лоша страна контактнoг режима рада је честа појава ломљења врха сонде. У бесконтактним режимима рада нема директног механичког контакта сонде врха са узорком. У овом режиму се сонди саопштавају принудне хармонијске осцилације помоћу пиезо-осцилатора, које сонду доводе у осцилаторни режим кретања. Приближавањем сонде узорку долази до промене у амплитуди осциловања сонде, коју бележи фотодетектор.

На овај начин је омогућено проширење могућности мерења и постигнута је резолуција снимања од неколико пикометара, чиме је омогућено снимање узорака у атомској резолуцији.



Слика 26. Добијање слике у контактном режиму: а) константна сила ($F_z=const$), б) константно средње растојање између врха сонде и узорка ($F_{av}=const$)[71]

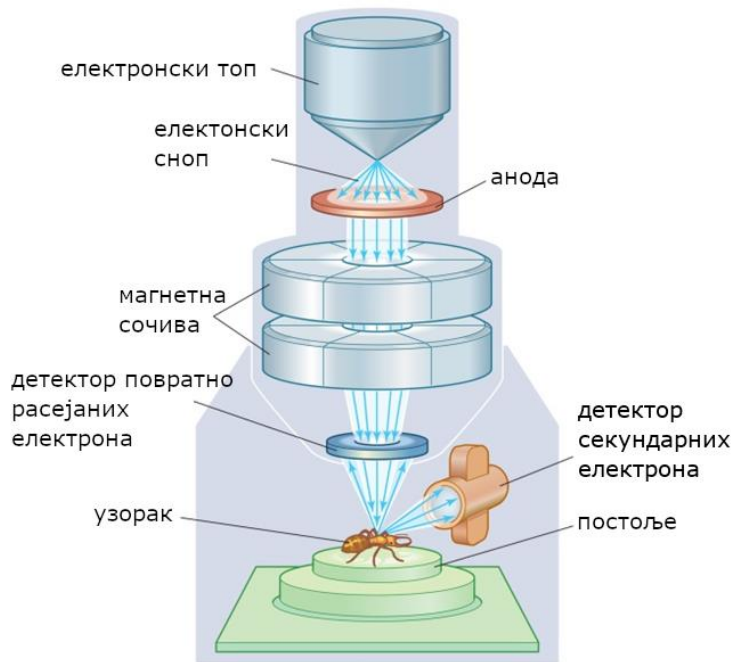
Због природе интеракције са узорком, која је механичка и није заснована на електромагнетном зрачењу (што је случај код оптичке и електронске микроскопије) могуће је извршити мерења како у условима стандардне атмосфере (289 K, 1 атм), тако и у условима вакуума, атмосфере различитих гасова и у течности. Све ове опције омогућују напредно испитивање узорака које није могуће оптичким и/или електронским микроскопом. [71]

3.2.4. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)

Електронска микроскопија је метода испитивања топографије површина чврстих, неиспарљивих материјала, директним посматрањем или проучавањем снимака објеката меморисаних у рачунару.

Електронски микроскоп служи за формирање увећане слике објекта дифракцијом високоенергетских електрона (10 kV) и њиме се могу посматрати објекти испод границе видљивости оптичких микроскопа. Ред величине увећања оптичког микроскопа је 10^3 , док је увећање електронског 10^6 пута.

Електронски микроскоп који формира лик објекта на бази рефлектованог снопа електрона, који се програмирано помера по одређеној површини зове се скенирајући електронски микроскоп (SEM). Шематски приказ SEM микроскопа приказан је на слици 27:



Слика 27. Шема SEM микроскопа [72]

Електронски сноп се формира помоћу електронског топа. Сноп се убрзава до константне енергије у опсегу од 5 до 50 keV. Помоћу система магнетних кондензаторских сочива и сочива објектива, електронски сноп се фокусира на површину чврстог узорка. Генератор правоугаоних напонских импулса служи да врши отклон електронског млаза, тако да он посматра сваку тачку одређеног правоугаоног дела површине узорка. Електронски мултипликатор са појачавачем служи као колектор електрона и служи за формирање слике објекта. Свакој посматраној тачки узорка додељује се једна тачка монитора. Рефлектовани електрони са површине узорка хватају се електронским мултипликатором, и у зависности од интензитета, тачка на монитору је тамнија или светлија.

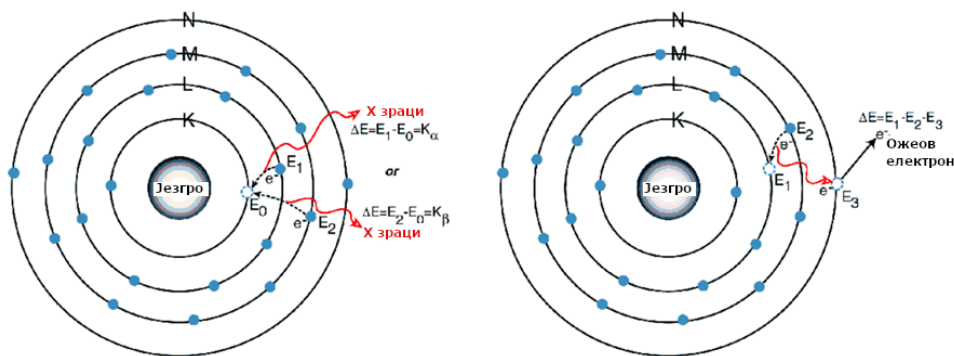


Слика 28. а) врсте електрона који се детектују код узорка и области из којих се добијају, б) врсте електрона који се детектују код танких узорка

На слици 28. приказане су врсте електрона који се детектују приликом интеракције упадног електронског снопа са узорком. *Секундарни електрони* се дефинишу као електрони који напуштају узорак са енергијом мањом од 50 eV, обично око 5 eV и то са саме површине узорка (дубине до 5 nm). Њихов принос се може повећати променом нагиба површине узорка, те се ова чињеница користи за испитивање топографије неког узорка. Ако при

кретању кроз узорак упадни електрон дође до језгра, уђе у „привремену“ орбиту око њега, одакле бива избачен под углом већим од 90° у односу на упадни правац, тај електрон се назива *повратно расејани* (back scattered) *електрон*. Ови електрони губе јако мало енергије, тако да се сви електрони са енергијом преко 50 eV сматрају повратно расејаним електронима. Угао скретања повратно расејаних електрона зависи од енергије упадних електрона и атомског броја атома који се посматра, Z , док њихов број зависи од врсте атома и упадног угла. Ова особина се користи за стварање топографске слике узорка, као и за његову квалитативну хемијску анализу. На местима где је хемијски састав узорка такав да има више атома са већим Z , добијена слика ће бити светлија.

Приликом интеракције упадног снопа електрона са узорком, може доћи и до нееластичних судара, при чему упадни електрон преда електрону атома узорка одређену енергију, а атом узорка бива јонизован. Електрон из вишег енергетског нивоа у атому узорка прелази на место избаченог електрона. Вишак енергије који се при томе појављује одговара разлици енергије између тих електронских нивоа и ослобађа се настанком карактеристичних X зрака или Ожеових електрона (слика 29). Када упадни електронски снап избије електрон из атома узорка са унутрашње, K љуске, настају *карактеристични X зраци*, који су карактеристика хемијског елемента.



Слика 29. Шематски приказ начина настанка а) карактеристичног X зрачења и б) Ожеових електрона

Вишак енергије коју поседује електрон који је прешао из вишег у нижи енергетски ниво у атому узорка он може предати неком другом електрону. Уколико је енергија коју други електрон прими већа од енергије љуске у којој се тај електрон налази, он ће напустити атом узорка.

Овако настали електрон се назива *Ожеов електрон* и његова енергија је такође карактеристика хемијског елемента. Ожеови електрони имају ниску енергију и узорак напуштају само они који се налазе у танком површинском слоју испитиваног узорка (испод 5 nm).

Упадни електрони се могу успорити и услед дејства Кулонове силе језгра атома узорка. Приликом ове интеракције се енергија коју упадни електрон изгуби одаје у виду X зрака. Настали X зрак може имати било коју вредност енергије, па је такво зрачење континуално, а назива се *закочно зрачење* или Брамштралунг (Bremsstrahlung). За снимање сваке од поменутих интеракција се користи засебан детектор и на основу њих се добијају различите информације о узорку. [70]

3.2.5. Теорија функционала густине (DFT)

Теорија функционала густине се заснива на одређивању величина од интереса коришћењем електронске густине. Галасна функција, која је за систем од N електрона функција $4N$ координата ($3N$ просторних и N спинских) замењује се електронском густином, која је

функција три просторне координате. Основе теорије функционала густине су поставили Хоенберг (Hohenberg) и Кон (Kohn). Према првој теореми, спољашњи потенцијал (потенцијална енергија услед интеракције језгара), а самим тим и укупна енергија система је јединствен функционал¹ електронске густине. То значи да постоји једнозначна веза између електронске густине и енергије система. Друга теорема каже да се енергија основног стања може израчунати коришћењем електронске густине, применом варијационе методе.

У општем случају прави облик функционала није познат те је потребно прибећи методама којима се он апроксимира. Функционали се угрубо могу поделити на неколико група:

- функционали који зависе само од електронске густине, апроксимација локалне густине (*Local Density Approximation - LDA*);
- функционали који зависе од електронске густине и спина електрона, апроксимација локалне спинске густине (*Local Spin Density Approximation - LSDA*);
- функционали који зависе од електронске густине и њеног извода, апроксимација градијента густине (*Generalized Gradient Approximation -GGA*);
- функционали који зависе од електронске густине, њеног извода и лапласијана (*meta-GGA*);
- хибридни функционали - функционали који зависе од електронске густине и њеног извода, и додатака који зависе од типа Хартри-Фокове измене.

Први задатак у анализи молекула теоријом функционала густине је формирање базног скупа. Базни скуп чине функције које се користе за представљање атомских орбитала, чијом се линеарном комбинацијом добијају молекулске орбитале. Егзактан облик атомских орбитала је познат само за атом водоника. За остале атоме се користе функције којима се приближно представљају атомске орбитале. Орбитале Слејтеровог типа се користе за приказивање атомских орбитала. Иако су оне једноставног облика, рачунање двоструких интеграла током решавања Шредингерове једначине је компјутационо изузетно захтевно. Из тог разлога се уместо њих уводи линеарна комбинација функција Гаусовог типа, чиме се знатно поједностављује рачунање.

Наредни задатак је оптимизација структуре молекула, тј налажење најстабилније конфигурације. Овој структури одговара глобални минимум на површи потенцијалне енергије. Након дефинисања почетне геометрије система, налази се енергија те конфигурације. У следећем кораку се промене геометријски параметри система (угао, дужина везе), иза чега се поново рачуна енергија. Овај циклус се понавља све док се не добије конфигурација којој одговара минимална вредност енергије. [61]

Када је позната оптимизована конфигурација молекула, могуће је одредити и енергију адсорпције, растварања, фазних прелаза, топлотних ефеката и многих других процеса.

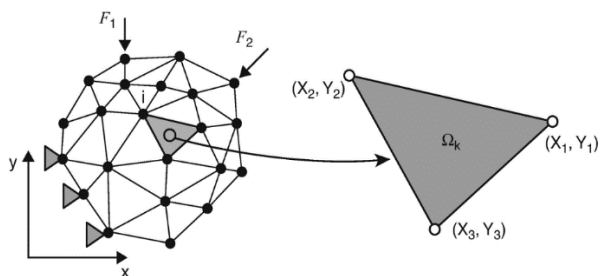
3.3. Метод коначних елемената

Метод коначних елемената је нумерички поступак решавања проблема којим се врши моделовање и анализа физичкохемијских система. Овом методом се могу квантитативно одредити физичке величине од интереса, као што су: електрична, механичка, оптичка и магнетна својства материјала, као и одзив система на различите спољашње утицаје (притисак, температура, електромагнетни таласи).

У највећем броју случајева анализирани систем има сложену геометрију, израђену од више материјала на коју могу деловати различите физичке и хемијске величине. Моделовање се

¹ Функционал је функција функције - енергија је функција електронске густине која је функција просторних координата

састоји од дискретизације тела или структуре, који се састоји од коначних елемената (поддомена), међу собом повезаних чворовима, граничним заједничким линијама или заједничким површинама (слика 30). Избор елемената који се користе у анализи методом коначних елемената зависи од проблема који се решава и задовољавајуће тачности резултата. У зависности од тога да ли је проблем једно-, дво- или тродимензионалан, користе се линијски, равански или тродимензионални елементи.



Слика 30. Дискретизација структуре

Физичка величина за коју се решава систем се апроксимативно представља линеарном комбинацијом једноставних функција (развој у базис) на нивоу поддомена. Користећи ову апроксимацију пишу се једначине за сваки чвор, уз одговарајуће граничне услове. Тако почетне диференцијалне једначине постају линеарне, лакше за израчунавање. Када се овај поступак понови по целој структури система добија се систем повезаних једначина који се може написати у матричном облику. Тако се добија матрица која има вишедијагоналну форму тј. на сваки чвор (елемент матрице на главној дијагонали) утичу чворови са којима је директно повезан (елементи матрице на споредним дијагоналама). Својствене вредности ове матрице заправо представљају коефицијенте из којих се даље рачунају величине од значаја. Сваки комплексан систем се на овај начин може разделити на велики број једноставних подсистема, чиме се комплексан проблем разлаже на коначан број једноставних, лако решивих проблема. Из решења једноставних проблема реконструише се укупно решење сложеног система (прављење мозаика).

За израчунавање оптичких својстава стохастичких површина за побољшање соларних ћелија, које је предложено у дисертацији, изабран је програмски пакет *COMSOL Multiphysics* и његов *RF* модул. Интеракција упадног електромагнетног таласа са системом описује се преко параметара расејања, тј. коефицијената трансмисије и рефлексије и просторне расподеле електромагнетног поља.[62]

4. Експериментални део

4.1. Припрема титанијум-диоксидне пасте

Титанијум-диоксидна паста је припремљена по упутству из рада Ито-а (Ito) и сарадника [73] тако што је у ахатни аван пренешено 2,4 g титанијум-диоксидног праха, P25 (Sigma Aldrich), величине честица 20 nm. Затим је додато 0,4 ml сирћетне киселине, и мешано 5 минута. Након тога је додато 0,4 ml дејонизоване воде и мешано један минут. Поступак додавања 0,4 ml дејонизоване воде и мешања од једног минута је поновљен 6 пута. Након додавања воде, додато је 0,4 ml етанола, и мешано један минут. Поступак додавања воде и мешања од једног минута је понављан 15 пута. На крају је следио поступак додавања 1 ml етанола, уз мешање од једног минута, који је поновљен 6 пута. Поступним додавањем 40 ml етанола смеша је пренесена у дубљу чашу. Магнетним штапићем је вршено мешање 1 минут (300 rpm). Користећи ултразвучну сонду смеша је третирана 120 s у пулсном режиму - 2 s рада, 2 s одмора. Након тога додато је 8 g терпинеола, па је третман са ултразвучном сондом поновљен. Затим је додато још 12 g мешавине етил-целулозе, након чега су процедура мешања магнетним штапићем током једног минута и третман ултразвучном сондом поновљени три пута. Смеша у чаши је пребачена у вакуумски ексикатор, како би се након испаравања додатих растварача добила паста.

4.2. Израда фотоанода

За израду TiO_2 фотоанода коришћено је FTO стакло димензија 4x4 cm, слојне отпорности 8 Ω/\square , произвођача Солароникс (Solaronix). FTO су опрана раствором детерџента у ултразвучној кади у трајању од 15 минута. Затим су испрана дестилованом и дејонизованом водом, као и етанолом. Након тога су третирана УЉ лампом у трајању од 18 минута. Важан корак је био третман свежим воденим раствором 40 mM титанијум хлорида (TiCl_4), јер се на тај начин обезбеђује потпуна покривеност површине проводног стакла TiO_2 , чиме се инхибира продирање електролита директно до проводног стакла и прављење кратког споја у ћелији. Након третмана у раствору TiCl_4 , електроде су испране водом и етанолом и тиме су спремљене за наношење пасте.

На претходно припремљено проводно стакло скрин-принт техником (електроде су пречника 1,92 cm) је нанесен један слој TiO_2 пасте. Након тога је држано под стакленим звоном 3 минута а затим сушено 6 минута на 125°C. Следило је наношење другог слоја. За жељену дебљину наноса од 15 μm [73] било је потребно сукцесивно нанети 8 слојева. Фотоаноде су затим стављене у пећ и вршено је постепено загревање према програму који је приказан у *табели 4*:

Табела 4. Програм синтеровања титанијум-диоксидне пасте од собне до крајњих температура од 500 и од 600 °C

T (°C)	325	375	450	500	600
t↑ (min)	60	30	30	20	20
t→ (min)	5	5	15	15	30

Симболом t↑ обележено је време за које се постиже одређена температура од претходно задате температуре, док је симболом t→ обележено време задржавања на датој температури. Почетна температура је собна. Контролно мерење температуре на месту на коме се налази узорак вршено је термомпаром К типа, Ni/NiCr.

Након хлађења, измерена је дебљина слојева коришћењем компаратера Iskra NP37 (15 μm). Затим је поново извршен третман у раствору TiCl_4 , након чега су електроде испране дејонизованом водом и етанолом.

Такође, ради провере квалитета TiO_2 пасте коришћене су и комерцијалне фотоанодне фирме Солароникс (Solaronix), које су фабрички припремљене скрин-принт техником коришћењем комерцијалне пасте (Ti-Nanoxide T/SP) али са рефлектујућим металним слојем, ради бољег искоришћења упадне светлости (Ti-Nanoxide R/SP). Активна површина ових електрода је $6 \times 6 \text{ mm}^2$.

Поред описаних електрода, у сврхе истраживања хиперицина као сензибилизатора коришћене су и цинк оксидне електроде, које су добијене поступком електрохемијског таложења и које су имале пречник 6 mm и дебљину слоја од $5 \text{ }\mu\text{m}$.

За израду ZnO фотоанода коришћено је FTO стакло димензија $2 \times 2 \text{ cm}$, слојне отпорности $15 \text{ }\Omega/\square$, произвођача Зухаи Каиво (Zuhai Kaivo). FTO стакла су опрана раствором детерџента у ултразвучној кади током 15 минута. Процес прања у ултразвучној кади, такође у трајању од 15 минута је поновљен и у ацетону и у изопропанолу. За активацију површине чиста FTO стакла уроњена су у водени раствор $0,5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ KMnO}_4$ (Roth) и $0,25 \text{ wt\%}$ n-бутанола (Roth), чија је температура одржавана на 85°C током 20 минута. Затим су FTO стакла испрана дејонизованом водом и потопљена у ултразвучну каду са дејонизованом водом током 2 мин.

Приликом израде цинк оксидних електрода важно је присуство компактног слоја који треба да обезбеди потпуну покривеност површине и на тај начин спречи директан контакт електролита са проводним стаклом. Из тог разлога коришћен је троелектродни систем са воденим раствором $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ (Aldrich) и $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$ (Merck) као електролитом. Кроз систем је обезбеђен континуалан проток O_2 , а температура на којој се реакција изводи је одржавана на 70°C . Као радна електрода коришћена је Ag/AgCl електрода (REF210 Red Rod, Radiometer analytical) у засићеном раствору KCl ($+0,20 \text{ V}$, NHE скала), а као контра електрода коришћена је платинска жица. Такође, као радна електрода коришћена су FTO стакла са активираним површином која су причвршћена на ротирајућу диск электроду (BELLTEC). Брзина ротирања радне електроде била је 500 rpm . Како би дошло до електрохемијског таложења, између радне и референтне електроде одржаван је константни потенцијал од $-1,06 \text{ V}$ током 10 минута. Описаном процедуром добијен је компактан слој цинк оксида од 600 nm .

Мезопорозни слој цинк оксида је електрохемијским таложењем нанесен преко компактног слоја цинк оксида. У идентичан троелектродни систем који је описан у претходном поступку додато је $50 \text{ }\mu\text{mol dm}^{-3}$ комплекса Eosin Y (Chemplex), у електролит. Потенцијал који је примењен током 20 минута између радне и референтне електроде износио је $0,96 \text{ V}$. Фотоанодне су затим охлађене до собне температуре и уроњене у водени раствор KOH ($\text{pH}=10,5$) и држане у њему током ноћи, како би се уклонио комплекс Eosin Y из наноса цинк оксида. Описаном процедуром добијен је мезопорозни слој цинк оксида.

4.3. Припрема раствора боје

Раствор природне боје хиперицина (Atkin Chemicals, China) је направљен у ацетону у концентрацији $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Фотоанодне су одгреване током 15 минута на 450°C и након хлађења до 80°C (што је температура до које је хиперицин стабилан) уроњене су у раствор боје и држане 20 сати.

4.4. Припрема Pt контраелектроде

На проводном стаклу су пробушене две рупе за улаз електролита. Стакло је затим опрано детерџентом, дестилованом и дејонизованом водом и испрано $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ раствором HCl -а у етанолу. Затим је третирано у ултразвучној кади у ацетону, 10 минута. Стакла су загревана у пећи у атмосфери ваздуха на 400°C и држана на тој температури 15 минута. Кап раствора H_2PtCl_6 киселине (2 mg у 1 ml етанола) је нанета на стакло, па је поновљен поступак загревања на 400°C . Након хлађења, контраелектрода је била спремна за формирање хелије.

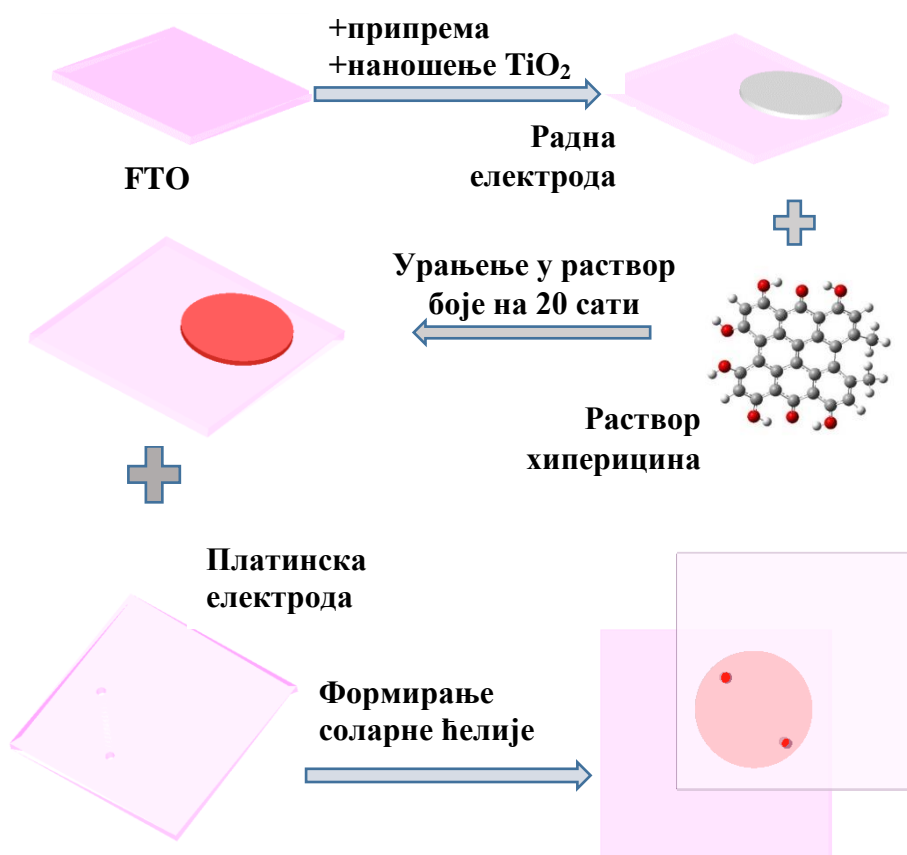
4.5. Припрема електролита

Као електролит коришћен је раствор $0,05 \text{ I}_2 \text{ mol dm}^{-3}$ и $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiI}$ у ацетонитрилу. Неке од ћелија су снимане без присуства адитива, како би се упоредили резултати са радом Џонстонове (Johnston) и сарадника [50]. Остале ћелије су снимане са додатком адитива, како би се проверио њихов утицај на ефикасност ћелија. Од адитива коришћени су РМШ (1-метил-3-пропилимидазолијум јодид), ТВР (4-терц-бутилпиридин) и CDCA (хенодезоксиколна киселина).

4.6. Формирање ћелије

Фотоанодe сензибилизоване хиперицином и контраелектроде су формиране у ћелију сендвич типа топивом траком фирме Солароникс (Meltonix, дебљине $60 \mu\text{m}$). На рупу на контра електроди је стављена кап електролита, а затим је ћелија унешена у вакуумску комору ради ефикаснијег пуњења електролитом. Коначно, рупе на проводном стаклу су затопљене топивом фолијом. Контакти за фотоаноду, као и за контраелектроду су израђени коришћењем сребрне пасте. Скица процеса формирања ћелије дата је на *слици 31*.

Додатни експерименти су вршени на Универзитету „Јустус Либих“ у Гизену, Немачка, (Justus Liebig University, Giessen) на Институту за примењену физику, у групи Професора Др Дерка Шлетвајна (prof. Dr. Derck Schlettwein). За испитивање су коришћене готове, комерцијалне електроде (Solaronix), које су направљене скрин-принт техником наношењем њихове оригиналне пасте (Ti-Nanoxide T/SP) са рефлективним слојем (Ti-Nanoxide R/SP) на FTO проводно стакло. Активна површина је димензија $6 \times 6 \text{ mm}$. Циљ експеримената је било испитивање утицаја адитива на карактеристике ћелија са хиперицином, као и тестирање рада хиперицинских ћелија када се уместо титанијум-диоксида као активне површине користи цинк-оксид.



Слика 31. Скица процеса формирања соларне ћелије са хиперицином као сензибилизатором

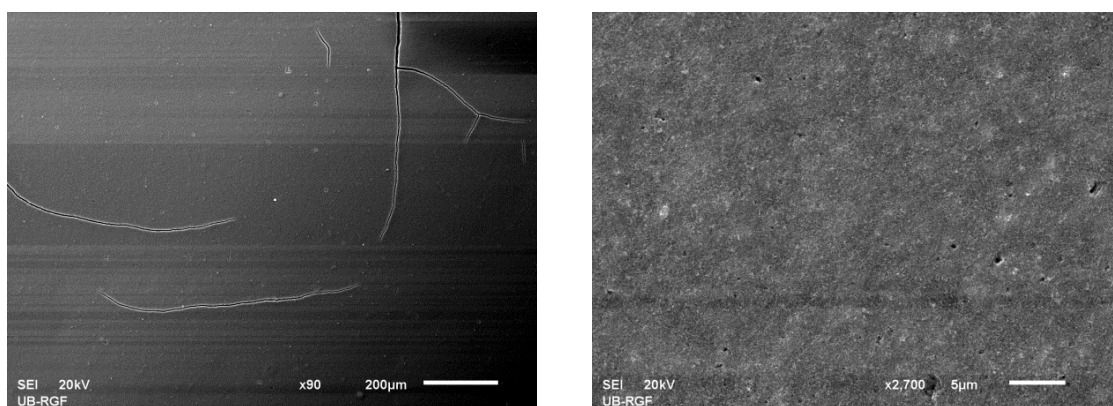
5. Резултати и дискусија

5.1. Резултати испитивања активног TiO₂ слоја

5.1.1. Анализа скенирајућом електронском микроскопијом (SEM)

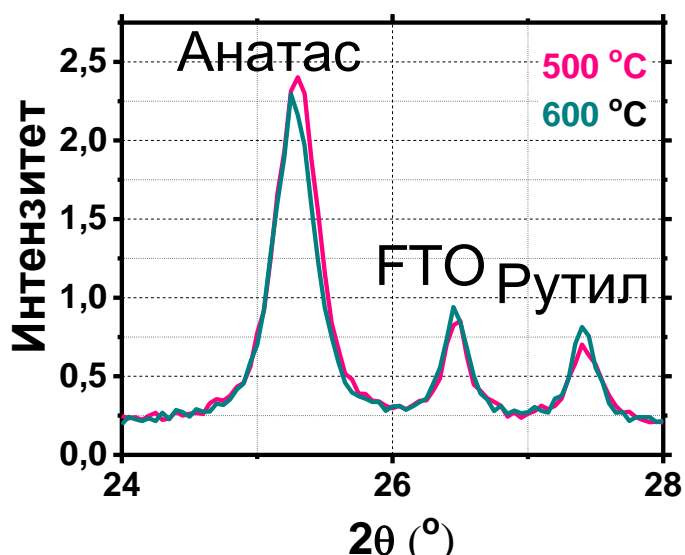
TiO₂ слој је припремљен као што је описано у одељку 4.1. Његова површина испитивана је методама скенирајуће електронске микроскопије. Снимање скенирајућим електронским микроскопом извршено је моделом SEM JEOL JSM-6610LV, U=20 kV, при увећању 90 и 2700 пута.

Као што се види на *слици 32 а*), при увећању од 90 пута, површина је веома глатка. Пукотине које се јављају су последица испаравања растварача. Управо се из тог разлога инсистира на кораку потапања у свеж раствор TiCl₄, како не би дошло до директног контакта између електролита и проводног стакла и до појаве кратког споја у ћелији. На *слици 32 б*) увећање је било 2700 пута, те се види зрнаста структура слоја, али је и даље површина уједначена и глатка.



Слика 32. SEM микрографи површине TiO₂: а) увећање 90 пута б) увећање 2700 пута

5.1.2. Рендгеноструктурна анализа (XRD)



Слика 33. Дифрактограм TiO₂ слоја припреман на температури од 500 и 600°C. Са слике се види да није дошло до промене у уделима саставних фаза (анатаса и рутила), као и да је присутан дифракциони максимум од подлоге на коју је слој нанесен (проводно стакло, FTO)

Дифракцијом X зрака испитиван је удео фаза у TiO_2 слоју који су синтеровани на различитим температурама. Помоћу инструмента Rigaku Ultima IV снимљени су дифрактограми, како би се одредио састав и удео фаза у припремљеним TiO_2 фотоанодама. Снимање је вршено пре корака другог третмана електрода раствором TiCl_4 . Снимање је вршено са упадним углом $0,5^\circ$, користећи Ni филтер са $\text{CuK}\alpha$ зрачењем ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Добијени резултати интерпретирани су PDXL 2 софтвером.

У литератури је предложен опсег температура ($420\text{-}500^\circ\text{C}$) до којих је анатас фаза стабилна и при којима не долази до преласка у рутил.[74-76] С обзиром на намену TiO_2 слоја, ради бољег међусобног контакта TiO_2 сфера од којих је слој састављен, а самим тим и побољшања транспорта електрона кроз электроду, примењиване су и температуре које су веће од препоручених. *Слика 33.* показује стабилност у односу фаза и на температури од 600°C . На дифрактограму је, такође, уочљив и дифракциони максимум који потиче од подлоге (калај оксида) на коју је TiO_2 паста нанесена, што је у овом случају проводно стакло (FTO).

5.2. Испитивање електрохемијских особина ћелија

У Дисертацији су приказани резултати анализе ћелија којима су систематично мењане градивне компоненте како би се одредили њихови појединачни, као и узајамни утицаји на релевантне параметре ћелије. У сврху лакшег праћења резултата, ћелијама су додељене ознаке које су доследно коришћене у даљем приказу резултата .

Ћелије које су прве испитиване израђене су од титанијум-диоксидних електрода, хиперицина као сензибилизатора и I^-/I_3^- електролита. Радна електрода која улази у састав ових ћелија израђена је од титанијум-диоксидне пасте припремљене по процедури датој у одељку 4.1. Електролит који је коришћен описан је у одељку 4.5. Ове ћелије су обележене са **DC**, а у зависности од тога да ли су радне електроде синтероване на 500 или на 600°C , обележене су са **DC_500** и **DC_600**. Имајући у виду да се у неким серијама налази више ћелија идентичних саставних делова, које су израђене у сврху провере поновљивости израде и параметара ћелија, у ознаке су уведена и слова абецете **a, b, c, d,...** Како би се проверио утицај хиперицина на фотострују израђена је и ћелија у којој је ово једињење изостављено. Ознака ове ћелије је **DC_Blank**.

Ћелијама које као радну электроду користе комерцијалну титанијум-диоксидну электроду, а сензибилизоване су хиперицином (поменуто у одељку 4.2.) додељена је ознака **КС**. И у овом случају је коришћен електролит дат у одељку 4.5. Провера поновљивости израде ћелија извршена је и у овом случају. Номенклатура ћелија извршена је по узору на претходну серију експеримената, те су ћелијама додељени симболи **a, b, c, d,...** Снимљена је и ћелија са комерцијалном бојом D149 (Aldrich) која је коришћена као референтна. Ова ћелија је обележена као **КС_D149**. Како би се испитала стабилност у времену, поједине ћелије су снимљене и након неколико дана стајања. Ћелије које су поново снимане након извесног времена обележене су додатним бројем **1, 2, 3,...** у којима број у називу ћелије одговара броју дана протеклих од припреме те ћелије.

Ознака **C_ZnO** је додељена ћелији која као фотоаноду има електрохемијски нанесен цинк-оксидни слој, а која је припремљена као што је описано у одељку 4.2.

Табела 5. приказује главне конституенте ћелија и њихове ознаке изведене из претходно описане номенклатуре.

Табела 5. Ознаке ћелија и њихови саставни делови.

Ознака ћелије	Радна Електрода	Сензибилизатор
DC_500	TiO ₂ 500°C	хиперицин
DC_600	TiO ₂ 600°C	хиперицин
DC_Blank	TiO ₂ 500°C	/
KC	TiO ₂ Solaronix	хиперицин
KC_D149	TiO ₂ Solaronix	D149
C_ZnO	ZnO	хиперицин

Приликом испитивања ћелија са комерцијалном радном електродом и хиперицином као сензибилизатором анализиран је и утицај три адитива за електролит: РМП (1-метил-3-пропилимидазолијум јодид), ТВР (4-терц-бутилпиридин) и CDCA (хенодезоксиколна киселина).

Табела 6. Ознаке ћелија са комерцијалом TiO₂ електродом, хиперицином као сензибилизатором и променљивим саставом електролита.

Ознака ћелије	LiI (mol/dm ³)	I ₂ (mol/dm ³)	РМП (mol/dm ³)	ТВР (mol/dm ³)	CDCA (mol/dm ³)
KC_РМП_А	0,1	0,05	0,4	/	/
KC_РМП_В	0,1	0,05	0,9	/	/
KC_РМП_С	/	0,05	0,5	/	/
KC_ТВР	0,1	0,05	0,9	0,1	/
KC_CDCA	0,5	0,05	/	/	0,1

Адитиви би, по литератури, требало позитивно да утичу на параметре ћелије што би се манифестовало повећањем ефикасности ћелија. Назив адитива који улази у састав електролита испитиваних ћелија придодат је ознаци за ћелије са комерцијалном електродом, **KC_РМП**, **KC_ТВР** и **KC_CDCA**. Утицај адитива РМП је испитиван за три концентрације, које су у називу ћелија описане као **А**, **В**, **С**,... Ознаке ћелија са променљивим саставом електролита приказане су у *табели 6*.

5.2.1. Резултати добијени методом линеарне волтаметрије (LSV)

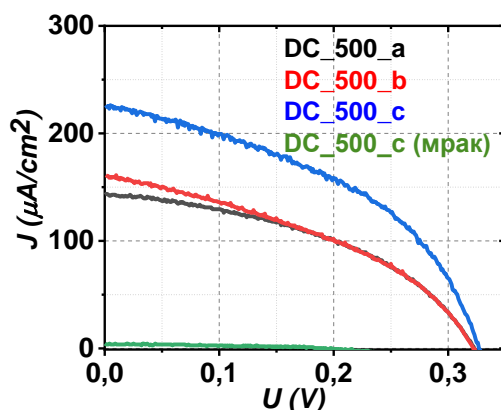
Фотонапонске карактеристике ћелија су испитиване помоћу соларног симулатора марке Abet, LS series у условима 1,5 АМ на 23°C. Температура је контролисана термостатом Julabo F12. За све ћелије је снимана и струјно-напонска карактеристика и у условима без осветљења. Као пример карактеристика ћелије у мраку дата је крива ћелије **DC_500_c**, на *слици 34*. Остале криве снимљене у мраку нису приказане на графицима из разлога прегледности резултата, али су узети у разматрање приликом провере да ли је фотоструја ћелија у мраку стварно једнака нули.

Мерења која су изведена на комерцијалним електродама, у Гизену, Немачка, су рађена такође у условима осветљености 1,5 АМ, са LOT Oriel 150 W Xenon лампом и Zahner IM6 потенциостатом.

Ћелије са радном електродом од припремљене пасте, хиперицином као сензибилизатором и стандардним електролитом

Формиране су три ћелије са титанијум диоксидним анодама синтерованим на 500°C и испитиване су тако што им је снимана струјно-напонска карактеристика коришћењем соларног симулатора, применом снаге од 100 mW cm⁻² (1,5 АМ). Слика 34. приказује фотонапонске карактеристике ћелија обележених са DC_500_a, DC_500_b и DC_500_c. Најважнији параметри ћелија дати су у табели 7.

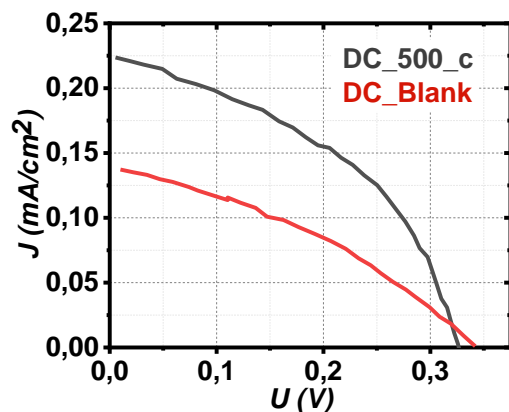
На основу струјно-напонске карактеристике приказане на слици 34. можемо закључити да ћелија DC_500_c има најбоље карактеристике - густину струје кратког споја од 0,227 mA cm⁻² и напон отвореног кола 0,327 V. Средња вредност ефикасности ћелија DC_500_a, DC_500_b и DC_500_c је 0,0245 %. Ефикасности неоптимизованих ћелија са хиперицином као сензибилизатором су упоредиве са ефикасностима многих других DSSC ћелија са природним пигментима, које су показале ефикасност од 0,013 до 3,50 %. [77]



Слика 34. Струјно-напонске карактеристике ћелија DC_500_a, DC_500_b и DC_500_c, снимане под идентичним осветљењем, 1,5 АМ и 100 mW cm⁻², као и карактеристика ћелије DC_500_c снимљена у мраку.

Табела 7. Параметри добијени снимањем линеарном волтаметријом за ћелије DC_500_a, DC_500_b, DC_500_c и DC_600

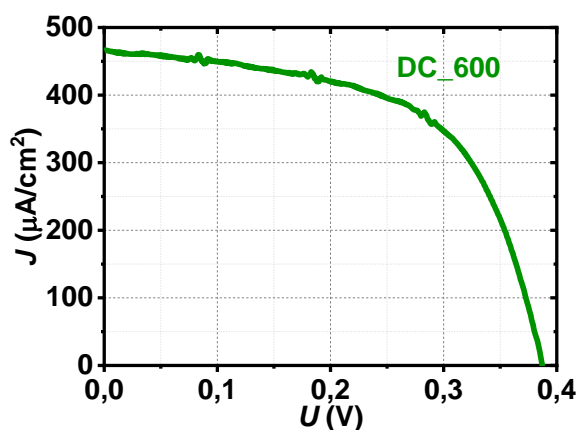
Ознака ћелије	J_{SC} (μA/cm ²)	U_{OC} (V)	FF	P_{max} (μW/cm ²)	η (%)
DC_500_a	143	0,323	0,439	20,3	0,0203
DC_500_b	162	0,322	0,391	20,4	0,0204
DC_500_c	227	0,327	0,441	32,7	0,0327
DC_600	468	0,387	0,586	106,1	0,1060



Слика 35. Струјно-напонске карактеристике ћелија са (**DC_500_c**) и без хиперицина (**DC_Blank**), снимане под осветљењем соларним симулатором, 1,5 АМ и 100 mW cm^{-2}

Како би се испитао утицај површинских стања титанијум-диоксида и могућих дефеката у његовој структури који могу да утичу на смањење енергетског процепа и апсорпцију упадне светлости, мерења су извршена на ћелији без хиперицина **DC_Blank** (слика 35). Упоредивањем усредњених вредности за све три ћелије са и без хиперицина добија се потврда о фотоактивности хиперицина, с обзиром на то да су за ћелије са пигментом добијене вредности за J_{SC} биле за 49 % веће.

На слици 36. приказана је струјно-напонска карактеристика ћелије чија је анода синтерована на 600°C (**DC_600**). Упоредјујући карактеристике из табеле 7, уочава се да ћелија чија је анода синтерована на већој температури има далеко боље карактеристике (веће вредности за густину струје кратког споја, J_{SC} , као и напон отвореног кола, U_{OC}).



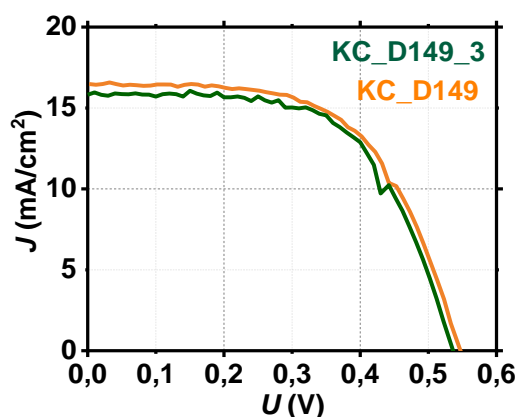
Слика 36. Струјно-напонске карактеристике ћелије чије су аноде синтероване на 600°C , нотиране као **DC_600** снимане под осветљењем соларним симулатором, 1,5 АМ и 100 mW cm^{-2}

Ћелије са комерцијалном радном електродом и променљивим саставом електролита

Испитивање ћелија са комерцијалним електродама марке Солароникс, вршено је како би се провериле карактеристике израђене пасте и како би се испитао утицај коадсорбера у електролиту на карактеристике ћелија. У циљу провере стабилности ћелија у времену, ћелије су снимане и са неколико дана размака.

- Референтна ћелија са индолинском **D149** бојом и стандардним електролитом

Снимљена је ћелија **KC_D149** са референтном индолинском бојом D149, са стандардним електролитом ($0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiI}$ и $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ I}_2$ у ацетонитрилу) и платинском контраелектродом, како би се упоређивањем утврдио утицај хиперицина на перформансе уређаја. Иста ћелија је снимљена и након 3 дана, како би се проверила стабилност у времену (**KC_D149_3**). Струјно напонске карактеристике су приказане на *слици 37*, док су главни параметри представљени у *табели 8*.



Слика 37. Струјно-напонске карактеристике ћелија са референтном бојом D149, снимане под осветљењем соларним симулатором, одмах (**KC_D149**) и након 3 дана стајања (**KC_D149_3**), при $1,5 \text{ AM}$ и 100 mW cm^{-2} .

Табела 8. Параметри за ћелије са референтном бојом бојом D149, одмах по састављању (**KC_D149**), као и након 3 дана стајања (**KC_D149_3**).

Ознака ћелија	$J_{sc} (\mu\text{A/cm}^2)$	$U_{oc} (\text{V})$	$P_{max} (\mu\text{W/cm}^2)$	FF	$\eta (\%)$
KC_D149	16480	0,553	5327	0,585	5,33
KC_D149_3	15820	0,543	5153	0,600	5,15

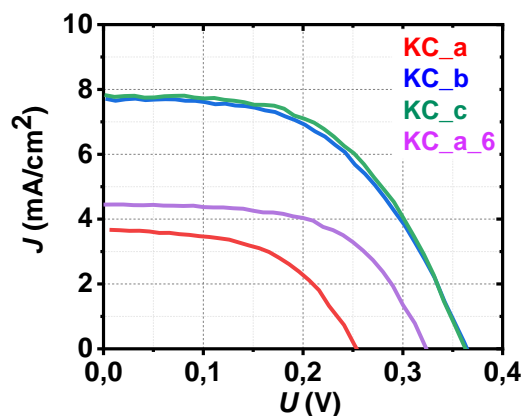
Ефикасност референтне ћелије **KC_D149** је израчуната и она износи 5,33 %, што је у складу са литературним подацима [78], док је након 3 дана стајања у ћелији **KC_D149_3** уочено смањење ефикасности на 5,15 %. Добијена вредност за напон отвореног кола износи 0,5 V, док је густина струје кратког споја 16 mA. Све величине показују благо смањење након стајања.

- Ћелије са хиперицином као сензибилизатором и стандардним електролитом

Анализирани су параметри три ћелије са хиперицином, стандардним електролитом ($0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiI}$ и $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ I}_2$ у ацетонитрилу) и платинском контраелектродом (**KC_a**, **KC_b** и **KC_c**). Једна од ћелија је снимана поново након 6 дана (**KC_a_6**) како би се утврдила стабилност у времену. Карактеристике ћелија су приказане на *слици 38.*, и у *табели 9*.

У овој серији мерења најбоље карактеристике има ћелија **KC_c**, јер има највећу ефикасност конверзије соларне енергије која износи 1,51 %. Одступања у карактеристикама ћелија **KC_a**, **KC_b** и **KC_c** у серији из истог дана могу се приписати варијацијама насталим услед

склапања ћелија и могућем губитку електролита. Из овог разлога су и формиране три ћелије за испитивање. Упоредивањем експерименталних резултата и израчунатих вредности примећује се значајно побољшање ћелија са комерцијалним електродама (са рефлектујућим слојем) у односу на ћелије које су фабриковане са некомерцијалним електродама. Након 6 дана стајања уочава се побољшавање карактеристике ћелије **КС_а_6**, у односу на ћелију **КС_а**, што се објашњава позитивним утицајем Γ/I_3^- јона на хиперицин.



Слика 38. Струјно-напонске карактеристике ћелија са хиперицином, снимане у под осветљењем соларним симулатором, одмах (**КС_а**, **КС_б** и **КС_с**) и након 6 дана стајања (**КС_а_6**) 1,5 АМ и 100 mW cm⁻²

Табела 9. Параметри за ћелије са хиперицином, одмах по састављању (**КС_а**, **КС_б** и **КС_с**), након 6 дана стајања (**КС_а_6**)

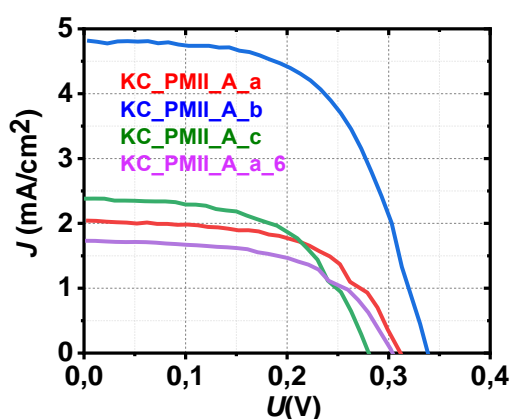
Ознака ћелија	J_{SC} ($\mu A/cm^2$)	U_{OC} (V)	P_{max} ($\mu W/cm^2$)	FF	η (%)
КС_а	2986	0,251	495,7	0,535	0,496
КС_б	7714	0,361	1467	0,527	1,47
КС_с	7828	0,364	1514	0,531	1,51
КС_а_6	4447	0,322	842,1	0,588	0,842

У посебном експерименту разматран је утицај Γ/I_3^- јона на хиперицин. Измерена је концентрација хиперицина из УЉ-ВИД спектра, непосредно по додавању у стандардни раствор електролита, као и након 10 дана. Установљено је да се стајањем апсорбанција раствора на 590 nm (апсорпциони максимум хиперицина) повећава. То се може објаснити утицајем Γ/I_3^- на смањење агрегације хиперицина, чему су склони природни пигменти.

- **Ћелије са хиперицином као сензибилизатором и стандардним електролитом са додатком 0,4 mol dm⁻³ РМII**

У циљу испитивања утицаја адитива на карактеристике ћелија, припремљене су три ћелије са хиперицином, стандардном контраелектродом и електролитом у чијем саставу има и 0,4 mol dm⁻³ адитива РМII (1-метил-3-пропилимидазолијум јодид). Улога РМII адитива је смањење рекомбинације електрона из проводне зоне титанијум-диоксида са електролитом [79].

Фабриковане ћелије су обележене као **КС_РМШ_А_а**, **КС_РМШ_А_б** и **КС_РМШ_А_с**. Након 6 дана стајања, проверене су карактеристике ћелије **КС_РМШ_А_а**, те су ови резултати приказани под ознаком **КС_РМШ_А_а_6**. Као што се види у *табели 10* вредност густине струје кратког споја је у ћелији **КС_РМШ_А_а_6** значајно мања него код ћелија које су снимане непосредно после припремања. Струјно-напонске карактеристике ћелија са додатком адитива РМШ су лошије него код ћелија из серије **КС**. Неочекивани пад вредности ефикасности ћелија са додатком РМШ може бити последица повећања вискозности електролита, чиме се повећава отпор дифузији јона кроз електролит.[80] Најбоље карактеристике показала је ћелија са ознаком **КС_РМШ_А_б**, која има ефикасност од 0,948 %.



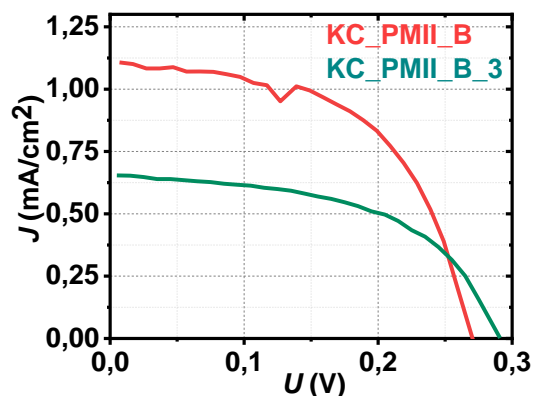
Слика 39. Струјно-напонске карактеристике ћелија са хиперицином, уз додатак $0,4 \text{ mol dm}^{-3}$ адитива РМШ, снимане под осветљењем соларним симулатором, одмах (**КС_РМШ_А_а**, **КС_РМШ_А_б** и **КС_РМШ_А_с**) и након 6 дана стајања (**КС_РМШ_А_а_6**) $1,5 \text{ AM}$ и 100 mW cm^{-2}

Табела 10. Параметри за ћелије са хиперицином, уз додатак $0,4 \text{ mol dm}^{-3}$ адитива РМШ, одмах по састављању (**КС_РМШ_А_а**, **КС_РМШ_А_б** и **КС_РМШ_А_с**), након 6 дана стајања (**КС_РМШ_А_а_6**)

Ознака ћелија	$J_{SC} (\mu\text{A/cm}^2)$	$U_{OC} (\text{V})$	$P_{max} (\mu\text{W/cm}^2)$	FF	$\eta (\%)$
КС_РМШ_А_а	2044	0,312	367,6	0,577	0,368
КС_РМШ_А_б	4819	0,343	947,5	0,573	0,948
КС_РМШ_А_с	3034	0,283	476	0,554	0,476
КС_РМШ_А_а_6	1814	0,321	352	0,605	0,352

- **Ћелија са хиперицином као сензибилизатором и стандардним електролитом са додатком $0,9 \text{ mol dm}^{-3}$ РМШ**

Испитиван је утицај повећане концентрације адитива **РМШ** на карактеристике ћелије. Припремљена је ћелија са хиперицином, стандардном контраелектродом и електролитом у чијем саставу (поред I^-/I_3^- редокс пара) има и $0,9 \text{ mol dm}^{-3}$ адитива РМШ, која је обележена као **КС_РМШ_В**.



Слика 40. Струјно-напонска карактеристика ћелије са хиперицином, уз додатак $0,9 \text{ mol dm}^{-3}$ адитива РМИИ, снимане под осветљењем соларним симулатором, одмах **KC_PMII_B** и након 3 дана стајања **KC_PMII_B_3**, $1,5 \text{ AM}$ и 100 mW cm^{-2}

Са додатком веће концентрације РМИИ ($0,9 \text{ mol dm}^{-3}$) примећује се да је измерена вредности ефикасности конверзије енергије само $0,1 \%$. Додатно смањење ефикасности ћелије **KC_PMII_B** у односу на ћелије из серије **KC_PMII_A** може се објаснити повећањем вискозности електролита и смањеном дифузијом јона кроз електролит. Од битних карактеристика, значајно је смањена вредност густине струје кратког споја у односу на ћелије без адитива из *табеле 9*. Измерене вредности након 3 дана стајања су још мање.

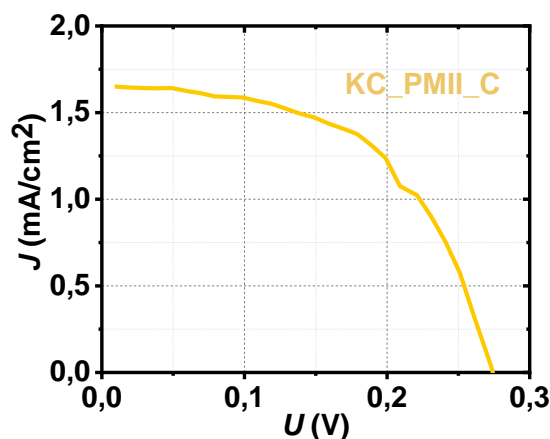
Табела 11. Параметри за ћелију са хиперицином, уз додатак $0,9 \text{ mol dm}^{-3}$ адитива РМИИ, одмах по састављању **KC_PMII_B**, као и након 3 дана стајања **KC_PMII_B_3**

Ознака ћелија	$J_{SC} (\mu\text{A/cm}^2)$	$U_{OC} (\text{V})$	$P_{max} (\mu\text{W/cm}^2)$	FF	$\eta (\%)$
KC_PMII_B	1106	0,272	165,8	0,551	0,166
KC_PMII_B_3	653,9	0,291	101,9	0,535	0,102

- **Ћелија са хиперицином као сензибилизатором и електролитом са $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ I}_2$ без LiI и са додатком $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ РМИИ**

Постоји претпоставка да литијум може имати и негативне ефекте на рад ћелије, јер са растварачем (ацетонитрилом) формира кластере и има тенденцију везивања за адитиве који се додају ради бољег функционисања ћелије. [79]

Како би се испитао утицај литијума присутног у електролиту, направљена је ћелија у којој су извор Γ јона били I_2 и јонска течност, РМИИ.



Слика 41. Струјно-напонске карактеристике ћелија са хиперицином, без LiI, уз додатак 0,5 mol dm⁻³ PMII, снимане под осветљењем соларним симулатором **KC_PMII_C** 1,5 AM и 100 mW cm⁻²

Табела 12. Параметри за ћелије са хиперицином, без LiI, уз додатак 0,5 mol dm⁻³ PMII, **KC_PMII_C**

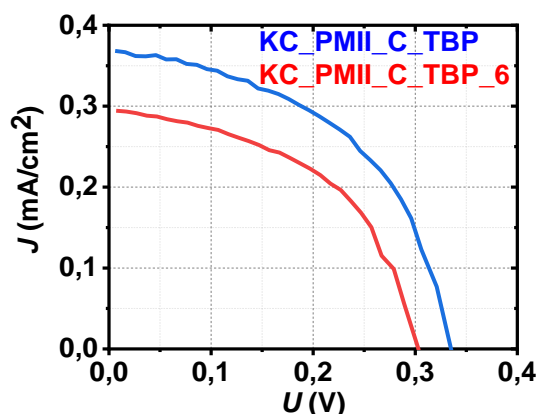
Ознака ћелије	J_{SC} (μA/cm ²)	U_{OC} (V)	P_{max} (μW/cm ²)	FF	η (%)
KC_PMII_C	1635	0,273	248	0,555	0,248

Ипак, као што се види са *слике 41* и *табеле 12*, вредност густине струје кратког споја је значајно мања у односу на вредности исте величине у ћелијама са хиперицином и стандардним електролитом (*табела 9*). То значи да коришћење PMII није дало очекиване резултате у смислу повећања струје кратког споја, што је као крајњи резултат утицало на то да ћелија има ефикасност од свега 0,248 %. Узрок може бити смањена концентрација Г јона, јер у састав електролита ћелије **KC_PMII_C** не улази LiI, што доводи до спорије регенерације боје.

- **Ћелија са хиперицином као сензибилизатором и електролитом са 0,05 mol dm⁻³ I₂ и 0,1 mol dm⁻³ LiI са додатком 0,9 mol dm⁻³ PMII и 0,1 mol dm⁻³ ТВР**

У литератури је познат позитиван утицај додавања ТВР јер доводи до повећања вредности напона отвореног кола. Хуанг и сарадници су правили ћелије у којима је титанијум-диоксидна анода била сензибилизована рутенијумским бојама и испитивали су утицај пиридинских деривата на вредност напона отвореног кола. Уочили су повећање вредности ефикасности конверзије енергије са 5,8 % на 7,5 % након додатка ТВР. Повећање напона отвореног кола који обезбеђује овај адитив се одиграва услед боље покривености површине полупроводника овим адитивом. Тиме се обезбеђује да електролит не долази у директан контакт са полупроводником, чиме се спречава рекомбинација електрона из полупроводника са електролитом. [19, 81].

У циљу повећања вредности напона отвореног кола, направљена је и ћелија са хиперицином, платинском контра електродом и стандардним електролитом са додатком 4-терц-бутил пиридина, која је означена са **KC_PMII_C_ТВР**. Иста ћелија је снимана и након 6 дана, како би се утврдила евентуална стабилност током времена и карактеристике ове ћелије су приказане под ознаком **KC_PMII_C_ТВР_6**.



Слика 42. Струјно-напонске карактеристике ћелија са хиперицином, уз додатак $0,9 \text{ mol dm}^{-3}$ адитива РМII као и $0,1 \text{ M}$ ТВР, снимане под осветљењем соларним симулатором, одмах (KC_PMII_C_TBP) и након 6 дана стајања (KC_PMII_C_TBP_6) $1,5 \text{ AM}$ и 100

mW cm^{-2}

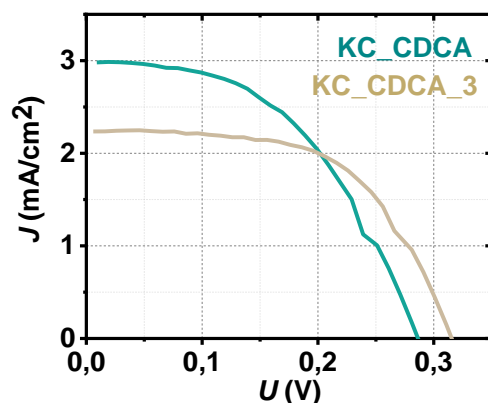
Као што је приказано и на слици 42 и у табели 13, ефикасност конверзије енергије код ћелија KC_PMII_C_TBP је још мања него код ћелија KC_PMII_C, које у свом саставу немају ТВР. Напон отвореног кола је задржао вредност од око $0,3 \text{ V}$ у односу на серију KC (табела 9), али је струја кратког споја најмања измерена од свих ћелија и износи $300 \mu\text{A/cm}^2$. Смањена ефикасност у ћелијама са додатком ТВР се тумачи тиме да је на активна места за адсорпцију хиперицина заправо везан ТВР, те да је смањена количина фотоактивне супстанце у ћелији. Смањењем броја молекула који апсорбују фотоне смањује се и густина измерене струје. Ни овај уобичајени адитив није поправио карактеристике ћелије.

Табела 13. Параметри за ћелије са хиперицином, уз додатак $0,9 \text{ mol dm}^{-3}$ адитива РМII и $0,1 \text{ M}$ ТВР, одмах по састављању KC_PMII_C_TBP, као и након 6 дана стајања KC_PMII_C_TBP_6.

Ознака ћелија	$J_{SC} (\mu\text{A/cm}^2)$	$U_{OC} (\text{V})$	$P_{max} (\mu\text{W/cm}^2)$	FF	$\eta (\%)$
KC_PMII_C_TBP	297,5	0,303	44,61	0,495	0,0446
KC_PMII_C_TBP_6	373,3	0,331	61,86	0,501	0,0619

- **Ћелија са хиперицином као сензибилизатором и стандардним електролитом са додатком $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ CDCA**

Фабрикована је ћелија са хиперицином, платинском контра електродом и стандардним електролитом уз додатак $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ коадсорбера CDCA, у циљу испитивања његовог утицаја на параметре ћелије. Очекивани утицај је повећање струје кратког споја, с обзиром да је улога адитива CDCA спречавање агрегације боје, па посредно и повећање струје кратког споја. [21]



Слика 43. Струјно-напонске карактеристике ћелија са хиперицином, уз додатак $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ CDCA, снимане под осветљењем соларним симулатором, одмах (**KC_CDCA**) и након 3 дана стајања (**KC_CDCA_3**) $1,5 \text{ AM}$ и 100 mW cm^{-2}

На слици 43 и у табели 14. приказане су карактеристике ћелија са додатком коадсорбера CDCA. Није примећен очекивани пораст струје кратког споја. То се може објаснити конкурентном адсорпцијом коадсорбера CDCA са молекулама хиперицина, те да је мања концентрација фотоактивне врсте, а самим тим и искоришћених фотона и саме ефикасности ћелије.

Табела 14. Параметри за ћелије са хиперицином, уз додатак $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ CDCA, одмах по састављању (**KC_CDCA**), као и након 3 дана стајања (**KC_CDCA_3**).

Ознака ћелија	$J_{SC} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$U_{OC} (\text{V})$	$P_{max} (\mu\text{W}/\text{cm}^2)$	FF	$\eta (\%)$
KC_CDCA	3815	0,291	529,7	0,477	0,53
KC_CDCA_3	2865	0,311	521,8	0,586	0,522

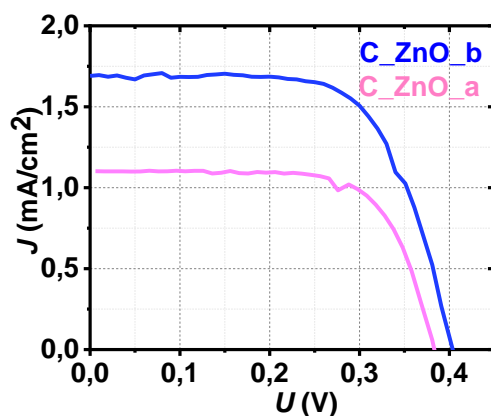
Као што се може уочити са слике 43, као и табеле 14, ефикасност ћелија са коадсорбером је два пута мања од ефикасности ћелија са стандардним електролитом (табела 9). Напон отвореног кола је задовољавајући и стабилан у времену, док је струја кратког споја значајно мања.

- **Ћелије са хиперицином као сензибилизатором, стандардним електролитом радном електродом од ZnO**

Вршена су мерења и ћелија са хиперицином код којих је, уместо титанијум-диоксидне, коришћена цинк-оксидна анода (**C_ZnO**). Циљ ових мерења је био да се изврши упоредна анализа соларних ћелија сензибилизаних истом бојом, са истим електролитом ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ LiI и $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ I₂), али са различитим полупроводником.

Табела 15. Параметри за ћелије са хиперицином на цинк оксиду, (C_ZnO_a и C_ZnO_b)

Ознака ћелија	J_{SC} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	U_{oc} (V)	P_{max} ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	FF	η (%)
C_ZnO_a	1404	0,381	375,9	0,703	0,3
C_ZnO_b	2153	0,404	575,7	0,662	0,576



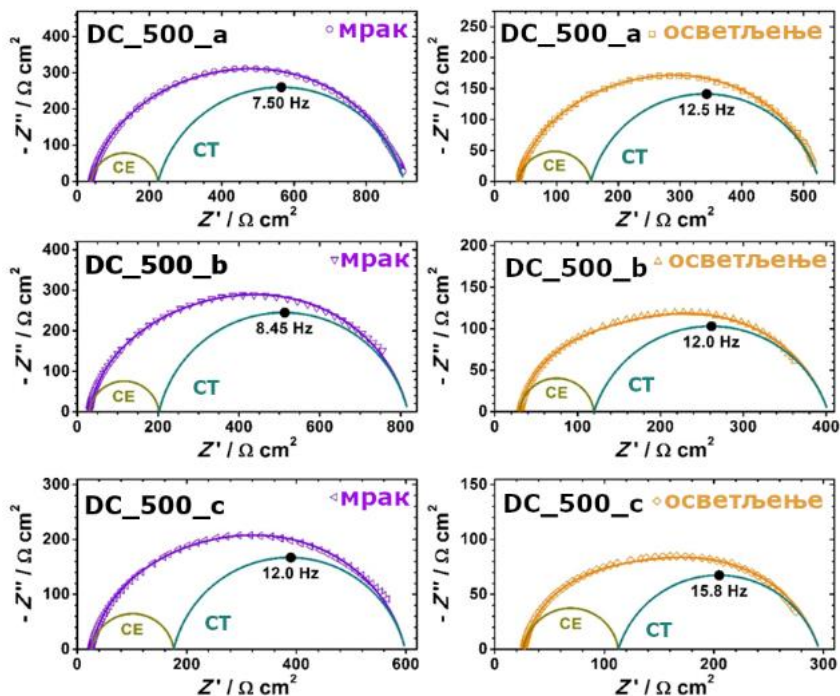
Слика 44. Струјно-напонске карактеристике ћелија са хиперицином на цинк оксиду, снимане под осветљењем соларним симулатором (C_ZnO_a и C_ZnO_b) 1,5 AM и 100 mW cm^{-2}

Из добијених резултата, приказаних у *табели 15*, може се закључити да је ћелија C_ZnO_b значајно боља, у односу на ћелију C_ZnO_a. Сви параметри су јој побољшани, иако су састављене на потпуно исти начин. Разлика може потицати од разлике у структури самог полупроводничког филма који је израђен применом електрохемијског таложења, па може постојати разлика у дебљини слоја, као и у његовој порозности. У литератури је установљено да је цинк-оксид као активни материјал за DSSC мање ефикасан од титанијум-диоксида [82], али је извесно да су реакције рекомбинације на овом материјалу далеко мање од истих реакција на титанијум-диоксиду, те је тестиран и овај алтернативни материјал. Највећа вредност напона отвореног кола од свих анализираних ћелија у овој дисертацији је измерена на ћелијама са хиперицином код којих је као анода коришћен цинк-оксид и та вредност износи 0,404 V. Већа вредност напона отвореног кола се може тумачити повољнијим положајем Фермијевог нивоа цинк оксида у односу на титанијум-диоксид.

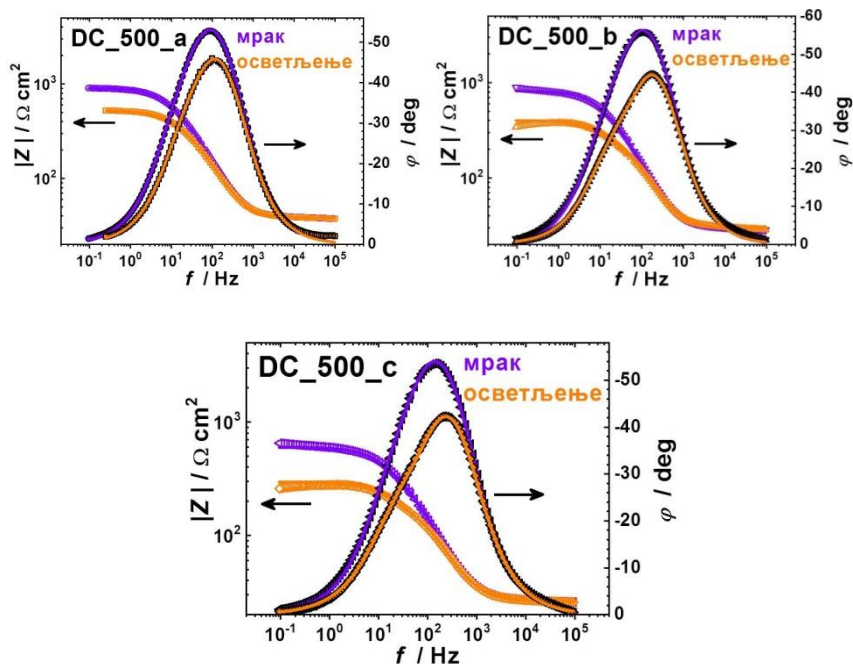
5.2.2. Резултати добијени методом електрохемијске импедансне спектроскопије (EIS) Фотонапонске карактеристике и мерења импедансном спектроскопијом су извођена коришћењем GamrySeries G 300 потенциостата. Криве су снимане при брзини од 10 mV/s у напонском опсегу од 0,5 до -0,05 V. Импедансни спектри су у мраку добијени примењујући наизменичну струју амплитуде 10 mV RMS у фреквентном опсегу од 100 kHz до 100 MHz, са 20 тачака по декади. Комплексан нелинеарни метод најмањег квадрата је примењен за обраду резултата добијених методом импедансне спектроскопије, у софтверу GamryEchemAnalyst, верзија 6.25. Сви параметри еквивалентног кола су нормализовани у односу на геометрију активне површине радне (аноде) и контраелектроде ($3,0 \text{ cm}^2$). Овом методом су испитиване ћелије DC_500_a, DC_500_b и DC_500_c.

Измерени и моделовани Најквистови дијаграми приказани су на *слици 45*. Све Најквистове криве су добијене у условима осветљености и мрака, а састоје се од два делимично

преклопљена полукруга, и они одговарају карактеристичним пиковима који су регистровани на 200 и 10 Hz на Бодевом фазном дијаграму. Прикази Бодевих дијаграма добијени импедансном спектроскопијом представљени су на слици 46, док су резултати фитовања еквивалентног кола дати у *табели 16*.

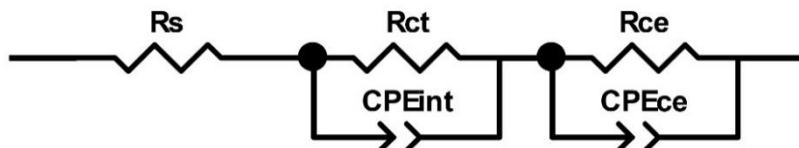


Слика 45. Најквистови дијаграми ћелија DC_500_a, DC_500_b и DC_500_c добијени импедансном спектроскопијом



Слика 46. Бодеве дијаграме за ћелије ћелија DC_500_a, DC_500_b и DC_500_c добијени импедансном спектроскопијом

Полукругови и на високим и на нижим фреквенцијама (и у условима осветљености и у условима мрака) одговарају преносу наелектрисања на електроди контраелектрода/електролит и TiO_2 /хиперицин/електролит, респективно. Импедансни спектри су симулирани коришћењем једноставаног еквивалентног кола са 2 елемента са константном фазом (CPE), који су састављени од отпора у паралели $R_{ce}||\text{CPE}_{ce}$ и $R_{ct}||\text{CPE}_{int}$, где су R_{ct} и R_{ce} отпор преноса наелектрисања на радној и помоћној електроди, респективно, као и еквивалентног серијског отпора R_s (слика 47).



Слика 47. Еквивалентно коло

Параметри кола који су проистекли из фитовања су приказани у *табели 16*. Може се уочити да се R_{ct} смањује око 2 пута по осветљавању ћелије. С обзиром да R_{ct} представља отпор редукације тријодида до јодидних јона електронима из проводне зоне TiO_2 , посматрано убрзавање рекомбинације електрона може бити повезано са порастом локалне концентрације I_3^- у непосредној близини TiO_2 површине, што произилази из регенерације фото-екситованог хиперицина и пратеће оксидације Γ до I_3^- . [83-85]

Табела 16. Параметри кола за испитиване ћелије у условима осветљења, као и у мраку, добијени фитовањем импедансног спектра по моделу приказаном на слици 45.

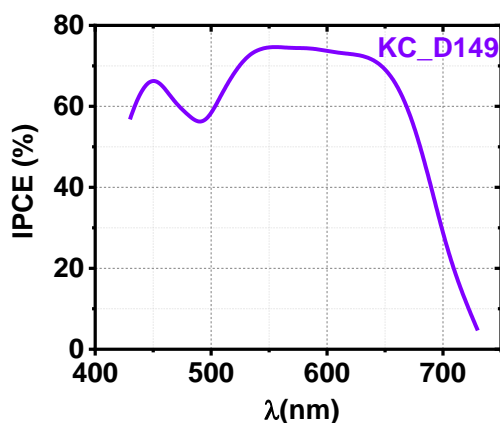
Услови	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ce} ($\Omega \text{ cm}^2$)	f_{\max} (Hz)	τ_{el} (ms)
DC_500_a					
Осветљење	38,1	370	118	12,5	12,7
Мрак	38,1	680	186	7,50	21,2
DC_500_b					
Осветљење	29,7	283	90,0	12,0	13,3
Мрак	29,7	616	173	8,45	18,8
DC_500_c					
Осветљење	26,1	183	86,7	15,8	10,1
Мрак	26,2	422	150	12,0	13,3

Узимајући у обзир да карактеристичне фреквенције одговарају максимуму $R_{ct}||\text{CPE}_{int}$ полукругова, f_{\max} , израчунато је време живота електрона у проводној траци TiO_2 , τ_{el} , по једначини $\tau_{el} = 1/(2 \cdot \pi \cdot f_{\max})$ [86][87]. У сагласности са променом R_{ct} , и просечна вредност за време живота електрона у проводној траци титанијум-диоксида се смањује са 17,8 ms у мраку на 12,0 ms у условима осветљења. Ипак, израчуната времена живота електрона на

фотоаноде са хиперицином-модификованим титанијум-диоксидом имају релативно велику вредност у поређењу са ћелијама чије су титанијум-диоксидне фотоаноде сензибилизоване бојама на бази рутенијума (1,0-3,0 ms) [84, 86-91]. Добијени резултати показују да је рекомбинација електрона из проводне зоне са електролитом истог реда величине као и код општепознатих ћелија са рутенијумом, и да она не би требало да буде главни разлог лоше ефикасности конверзије енергије.

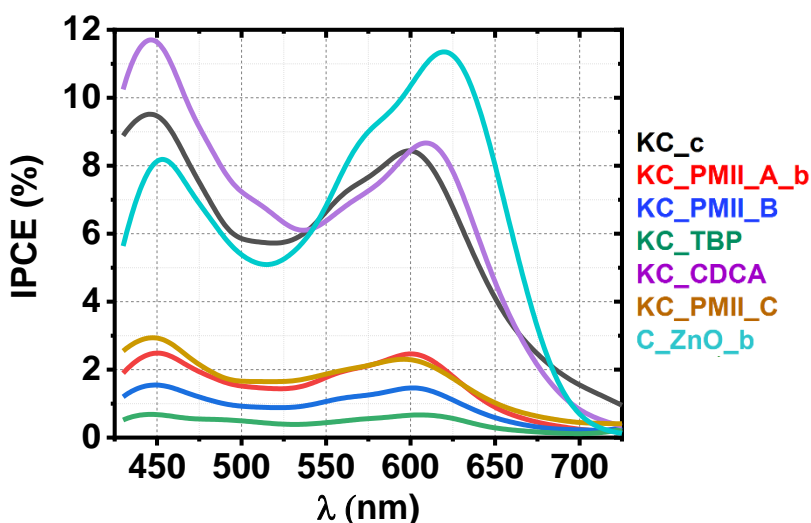
5.2.3. Резултати добијени мерењем зависности квантне ефикасности ћелије од таласне дужине (IPCE)

Мерења која су изведена на комерцијалним електродама, у Гизену, Немачка, су рађена у условима осветљености 1,5 АМ, са LOT Oriel 150 W Xenon лампом и Zahner IM6 потенциостатом.



Слика 48. Квантна ефикасност ћелије са референтном бојом D149 (KC_D149) у зависности од таласне дужине

На графику зависности квантне ефикасности ћелије од таласне дужине ћелије *KC_D149*, уочава се висока искоришћеност у опсегу од 550-650 nm од чак 70 %. Добијена крива је у сагласности са литературним подацима, у којима је приказана квантна ефикасност ћелија са D149 бојом [92].



Слика 49. Квантна ефикасност ћелије са хиперицином као сензибилизатором и различитим саставом електролита у зависности од таласне дужине

На слици 49 приказана је квантна ефикасност у зависности од таласне дужине, за све ћелије снимане са комерцијалном електродом. У таласном опсегу од 550 до 650 nm, што је опсег

највеће моларне апсорпције хиперицина, највишу квантну ефикасност има ћелија са цинк-оксидном електродом, **C_ZnO_b**. Цинк-оксид има бољу квантну ефикасност од титанијум-диоксида јер, иако има сличан енергетски процеп као и титанијум-диоксид (3,37 eV) [93], ипак апсорбује више фотона, што се може тумачити разликом у расподели површинских стања унутар валентне и проводне зоне [94] Следе ћелије са стандардним електролитом, **КС_c** и са додатком CDCA, **КС_CDCA**, чије су квантне ефикасности 8,3 % и 8,4 %, респективно. Остале ћелије су имале квантну ефикасност испод 3 % што је значајно боље у поређењу са подацима из литературе, где је наведен податак да за ћелију са хиперицином као сензибилизатор IPCE износи испод 0,1 %.[50] Приказани резултати показују значајан помак у односу на литературу, па је оправдано даље истраживање могућности за проширење апсорпционог спектра ћелија са хиперицином као сензибилизатором.

5.2.4. Упоредна анализа свих ћелија

Табела 17. Параметри свих снимљених ћелија

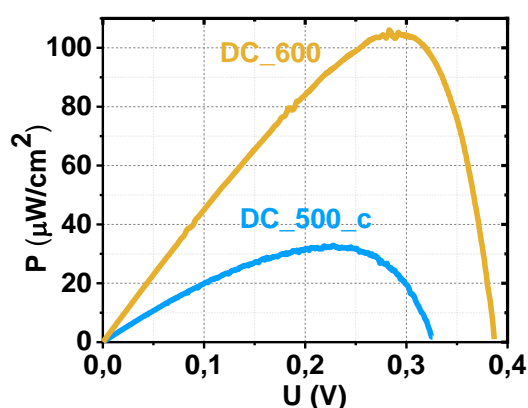
Ћелија	$J_{SC} / \mu A \text{ cm}^{-2}$	U_{OC} / V	$P_{max} / \mu W \text{ cm}^{-2}$	FF	$\eta / \%$
DC_500_a	143	0,323	20,3	0,439	0,0203
DC_500_b	162	0,322	20,4	0,391	0,0204
DC_500_c	227	0,327	32,7	0,441	0,0327
DC_600	468	0,387	106,1	58,6	0,106
КС D149	16480	0,553	5327	0,585	5,33
КС D149_3	15820	0,543	5153	0,6	5,15
КС_a	2986	0,251	495,7	0,535	0,496
КС_b	7714	0,361	1467	0,527	1,47
КС_c	7828	0,364	1514	0,531	1,51
КС_a_6	4447	0,322	842,1	0,588	0,842
КС_РМЦ_A_a	2044	0,312	367,6	0,577	0,368
КС_РМЦ_A_b	4819	0,343	947,5	0,573	0,948
КС_РМЦ_A_c	3034	0,283	476	0,554	0,476
КС_РМЦ_A_a_6	1814	0,321	352	0,605	0,352
КС_РМЦ_B	1106	0,272	165,8	0,551	0,166
КС_РМЦ_B_6	653.9	0,291	101,9	0,535	0,102
КС_РМЦ_C	1635	0,273	248	0,555	0,248
КС_РМЦ_C_TBP	297.5	0,303	44,61	0,495	0,0446
КС_РМЦ_C_TBP	373.3	0,331	61,86	0,501	0,0619
КС_CDCA	3815	0,291	529,7	0,477	0,53
КС_CDCA_3	2865	0,311	521,8	0,586	0,522
C_ZnO_a	1404	0,381	375,9	0,703	0,3
C_ZnO_b	2153	0,404	575,7	0,662	0,576

- Утицај температуре синтеровања на ефикасност ћелија

Испитиван је утицај температуре синтеровања TiO_2 слоја на карактеристике соларних ћелија сензибилизираних хиперицином. У ту сврху су састављене две идентичне ћелије, при чему је у једној ћелији коришћена анода синтерована на 500°C , **DC_500_c**, док је у другој ћелији коришћена анода синтерована на 600°C , **DC_600**.

Као што је показано у одељку 5.1.2, XRD методом је показано да се кристална структура и удео фаза TiO_2 се не разликује за поменуте две температуре синтеровања, и у оба случаја је већи удео анатас фазе, која је доказано бољи избор за фотоаноду.

Уочава се разлика између густина снаге за ове две ћелије, као што је приказано на *слици 50*. Може се приметити да је вредност максималне снаге ћелије **DC_600** четири пута већа од ћелије **DC_500_c**.

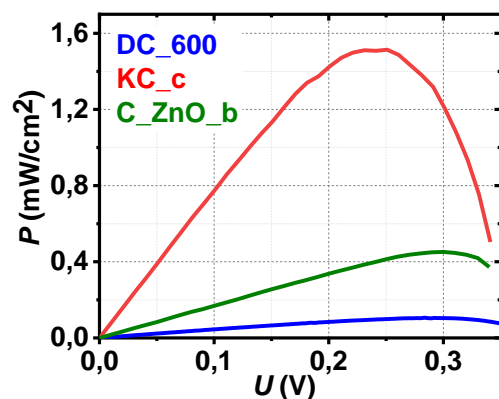


Слика 50. Густине снаге у зависности од напона осветљене ћелије чије су аноде синтероване на 500 и 600°C , **DC_500_c** и **DC_600** снимане под осветљењем соларним симулатором, $1,5$ АМ и 100 mW cm^{-2} .

Из приложеног се може закључити да повећање температуре синтеровања значајно утиче на побољшање карактеристика ћелије. Изведени закључак се може објаснити тиме да се са повећањем температуре побољшава контакт између сфера титанијум-диоксида, и на тај начин се побољшава пренос наелектрисања кроз слој, што за последицу има бољу ефикасност уређаја, већу густину снаге, већу вредност напона отвореног кола, као и већу вредност густине струје кратког споја.

- Утицај избора електроде (некомерцијална титанијум-диоксидна, некомерцијална цинк-оксидна и комерцијална-Солароникс) на ефикасност ћелија

Упоређивањем карактеристика ћелија, са истим сензибилизатором (хиперицином) које су израђене са некомерцијалном **DC_600** и **C_ZnO_b** и комерцијалном радном електродом произвођача Солароникс, **КС_c**, може се доћи до закључка о карактеристикама радних електрода (анода). Вредност ефикасности конверзије енергије ћелије **КС_c** износи $1,51 \%$, ћелије **C_ZnO_b** износи $0,576 \%$, а ћелије **DC_600** износи $0,106 \%$. Вредност напона отвореног кола је приближно иста за све три ћелије, али се вредности струје кратког споја разликују.

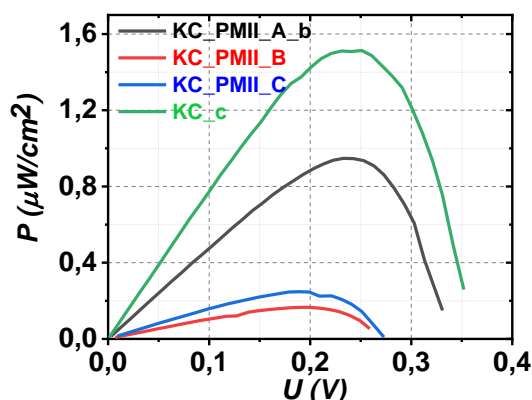


Слика 51. Густине снаге у зависности од напона осветљене ћелије чије су аноде некомерцијалне, **DC_600** и комерцијалне, **KC_c**, снимане под осветљењем соларним симулатором, 1,5 АМ и 100 mW cm^{-2} .

На слици 51 су приказане густине снаге ћелија **DC_600**, **C_ZnO_b** и **KC_c**, које на свом максимуму износе $0,106 \text{ mW/cm}^2$, $0,576 \text{ mW/cm}^2$ и $1,514 \text{ mW/cm}^2$, респективно. Вишеструко већа густина снаге се може објаснити тиме што комерцијалне електроде садрже, поред титанијум-диоксидне пасте и рефлектујући слој, који помаже у искоришћењу упадног зрачења.

- Утицај адитива РМII на ефикасност ћелија

Упоредиване су и карактеристике ћелија које имају различите концентрације адитива РМII у електролиту. Најбоље карактеристике, густину снаге од $0,947 \text{ mW/cm}^2$ има ћелија која садржи најмању концентрацију адитива **KC_PMII_A_b**. Најлошије карактеристике показала је ћелија са највећим садржајем РМII. У ћелијама **KC_PMII_A_b** и **KC_PMII_B** је, у односу на стандардни електролит, смањена концентрација LiI (0,1 M), док у ћелији **KC_PMII_C** уопште није присутан. Све три наведене ћелије: **KC_PMII_A**, **KC_PMII_B** и **KC_PMII_C**, имају лошије карактеристике него основне ћелија **KC** (нпр. **KC_c**), што указује на то да је адитив РМII негативно утицао на карактеристике ћелије.



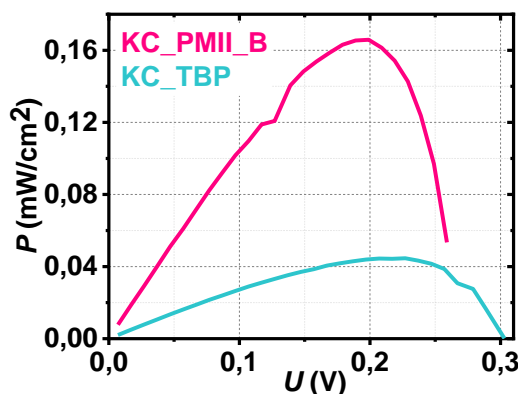
Слика 52. Густине снаге у зависности од напона осветљене ћелије са различитом концентрацијом адитива РМII у електролиту, **KC_PMII_A_b**, **KC_PMII_B**, **KC_PMII_C** и **KC_c** снимане под осветљењем соларним симулатором, 1,5 АМ и 100 mW cm^{-2} .

Најлошије карактеристике ћелије **KC_PMII_C** се могу објаснити управо одсуством LiI. Смањена концентрација LiI доводи до смањења концентрације Γ јона у раствору, што доводи

до спорије регенерације боје, јер је јон Г одговоран за редукцију оксидованог облика боје у основно стање.

- Утицај адитива ТВР на ефикасност ћелија

Како би се испитао утицај адитива ТВР, упоређене су ћелије са истим саставом електролита (**КС_РМЦ_В** и **КС_ТВР**) са том разликом што у ћелији **КС_ТВР** има и $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ адитива ТВР. Са *слике 53* се може уочити значајна разлика у густини снаге. Ћелија без адитива има четири пута већу вредност густине снаге од ћелије која садржи ТВР.



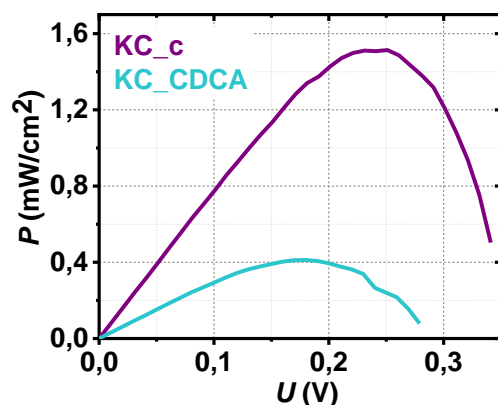
Слика 53. Густине снаге у зависности од напона осветљене ћелије са истим електролитом и различитом концентрацијом адитива ТВР у електролиту, **КС_РМЦ_В** и **КС_ТВР** снимане под осветљењем соларним симулатором, $1,5 \text{ AM}$ и 100 mW cm^{-2} .

Ћелија **КС_ТВР** има већу вредност напона отвореног кола од ћелије **КС_РМЦ_В**, што значи да је адитив ТВР оправдао своју улогу, али је струја кратког споја четвороструко већа у ћелији без додатог ТВР адитива, од чега и потиче овако значајна разлика у вредности густине снаге, чак четири пута. Смањена густина снаге се може објаснити смањеном количином адсорбоване боје, с обзиром да са присуством ТВР долази до компетитивне адсорпције молекула адитива и молекула који је одговоран за апсорпцију светлости, молекула сензибилизатора.

Може се закључити да овај адитив има неповољан утицај на ћелије са хиперицином као сензибилизатором.

- Утицај адитива CDCA на ефикасност ћелија

Како би се испитао утицај коадсорбера CDCA упоређене су ћелије које се међу собом разликују само по присуству/одсуству овог коадсорбера (**КС_CDCA/ КС_с**). Као што је у литератури познато, коадсорбери се понашају као блокатори између молекула боје и побољшавају процес њене редукције [13, 21, 95]. Ипак, присуство хенодезоксиколне киселине може довести и до разградње или десорпције молекула боје са титанијум-диоксидне електроде. То даље доводи до смањене апсорпције у целом апсорпционом опсегу [21], а даље и до лошијих параметара ћелије, као што је у то случај са ћелијама које садрже хиперицин.



Слика 54. Густине снаге у зависности од напона осветљене ћелије са истим електролитом и различитом концентрацијом коадсорбера CDCA у електролиту, **KC_c** и **KC_CDCA** снимане под осветљењем соларним симулатором, 1,5 AM и 100 mW cm^{-2} .

Вредност густине снаге ћелије без коадсорбера је четири пута већа од исте величине у ћелији која има тај коадсорбер у свом електролиту. Није дошло до очекиваног повећања струје кратког споја, већ је, напротив, и ова величина duplo већа код ћелије **KC_c**. Објашњење се може тражити у компетитивној адсорпцији адсорбера CDCA и хиперицина или у недовољној концентрацији CDCA.

5.3. Плазмонско побољшање соларних ћелија

5.3.1. Анализа храпавости различитих подлога применом микроскопије атомских сила (AFM)

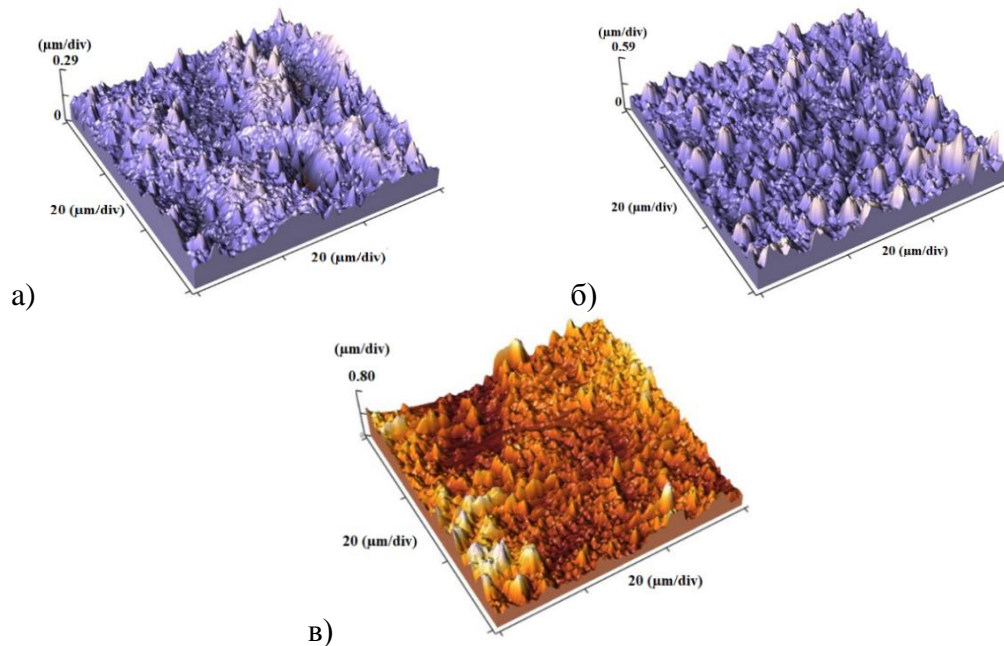
Снимање храпавости површине вршено је микроскопом атомских сила Thermomicroscopes AutoProbe CP у контактном моду.

Испитиване су економичне и ефективне методе за стохастичко храпављење површина никла и стакла. Никл је прелазни материјал који има феромагнетске способности, као и могућност за резонанцију површинских плазмона, те је као такав интересантан и за испитивање за примену у соларним ћелијама [96, 97].

Танак слој никла је добијен електрохемијским наношењем. Као електролит је коришћен водени раствор $1,2 \text{ mol dm}^{-3}$ никл (II) сулфамата, $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ (Aldrich), са $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ никл хлорида, NiCl_2 (Aldrich), $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ борне киселине, H_3BO_3 (Aldrich), $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ сахарином, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ (Aldrich). pH вредност електролита је дотерана помоћу NaOH и HCl на 4,2. Као анода је коришћена бакарна фолија квадратног облика (5x5). Као катода је коришћена електрода Mesing B36 (K&S Engineering). Растојање између аноде и катоде је било 2 cm. Електролит је одржаван на температури од 50°C и мешан магнетном мешалицом брзином од 200 rpm. Коришћена густина струје је била 50 mA/cm^2 .

Површина танког слоја никла је нахрапављена применом поступка влажног хемијског нагризања у хлороводоничној киселини, као и механичким третманом SiC прахом, док је храпављење површине стакла вршено само применом поступка влажног хемијског нагризања у флуороводоничној киселини. Слој никла је електрохемијски исталожан на подлогу од бакра. Мерења микроскопијом атомских сила су вршена у контактном моду. На слици 55 дати су 3Д прикази нахрапљених површина никла и стакла за посматрану површину $60 \times 60 \text{ }\mu\text{m}$. Применом софтверског пакета SPMLab (SPMLab NT Ver. 6.0.2.), анализирана је вредност храпавости преко параметра R_a (средња вредност апсолутне храпавости), као и преко параметра h_{max} (максимална вредност висине по z-оси).

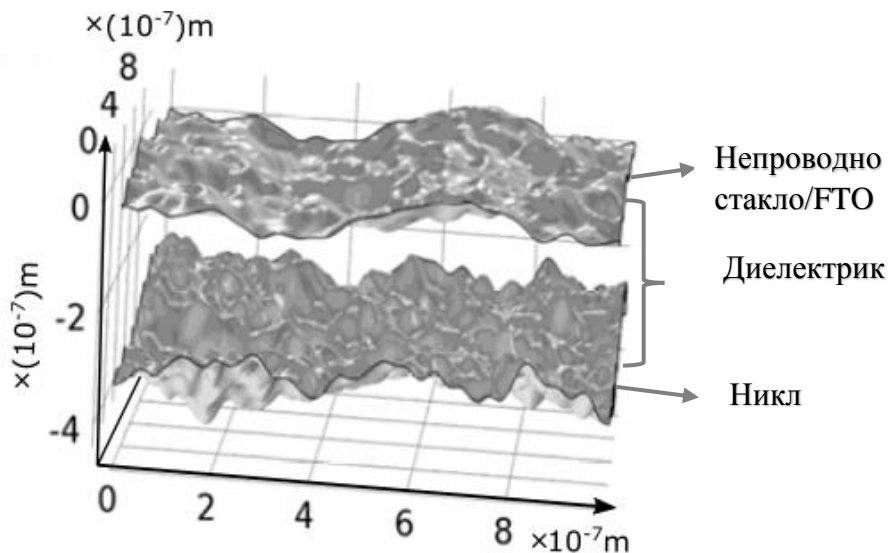
Анализом добијених вредности за R_a утврђено је да механички третман даје боје резултате у погледу храпављења на никлу од влажног хемијског нагризања, док је за стакло применом поступка влажног хемијског нагризања добијен висок степен храпавости. Највећи пикови добијени механичким храпављењем никла износе $0,59 \mu\text{m}$, док су влажним хемијским нагризањем достигли вредност од $0,29 \mu\text{m}$. Влажним нагризањем стакла добијени су пикови висине до $0,8 \mu\text{m}$.



Слика 55. Површине никла (а - након влажног хемијског нагризања, б – након механичког третмана) и стакла (в – након влажног хемијског нагризања) нахрапављене различитим методама, снимљене коришћењем микроскопија атомских сила.

5.3.2. Резултати моделовања плазмонског побољшања методом коначних елемената (FEM)

Како би се испитала оправданост коришћења плазмонских материјала у соларним ћелијама сензибилизованим бојом, у програмском пакету Comsol Multiphysics моделоване су две структуре. Структуре су сендвич типа и састоје се од слоја метала и слоја стакла између којих је слој диелектрика. И метал и стакло су стохастички нахрапављени. У првом случају разматрана је структура са проводним стаклом (FTO), а у другом случају је непроводно борсиликатно стакло.



Слика 56. Модел стохастички нахрапављених површина моделованих као суперпозиција дифракционих решетки

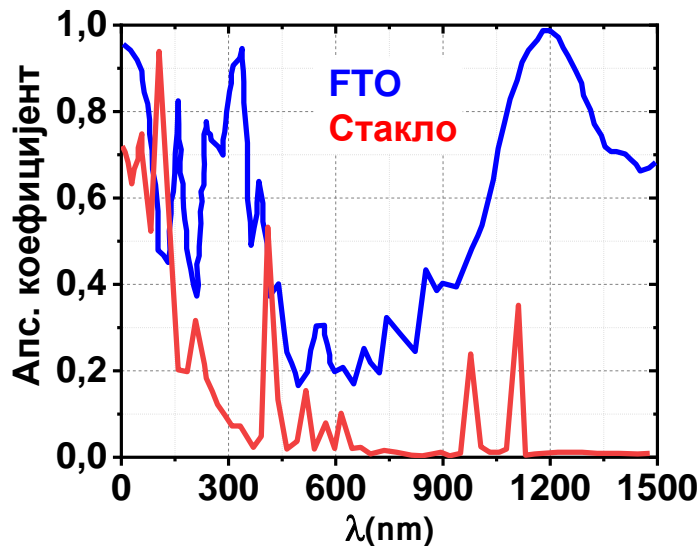
Структуре су моделоване као јединичне ћелије које имају димензије највеће коришћене дифракционе решетке ($a=1 \mu\text{m}$), као што је приказано на слици 56. Обе приказане површине су генерисане по истој процедури, коришћењем насумичних амплитуда и фазних помераја. Укупан број решетки по правцу је $N=20$, што значи да је најмање растојање у решетки $a = 50 \text{ nm}$. Просечна вредност дебљине FTO/непроводно стакло је 100 nm , средња вредност дебљине слоја диелектрика је 300 nm и средња вредност дебљине слоја никла је 200 nm .

Методом коначних елемената и програмским пакетом Comsol Multiphysics моделована је стохастички нахрапављена површина. Површина је моделована као коначна сума тј. суперпозиција великог броја дифракционих решетки, чије константе решетки чине хармонијски низ. Стохастичка природа површине постигнута је псеудо случајним генератором бројева са нормалном (Гаусовом) расподелом $g(n,m)$ (модулација амплитуде) и униформном расподелом $u(n,m)$ (модулација фазе), где су n и m индекси по x и y правцу. Храпавост је дефинисана бројем решетки, $N=20$:

$$f(x, y) = \sum_{n=-N}^N \sum_{m=-N}^N g(n, m) \cos(\Delta k(n)x + \Delta k(m)y + u(n, m)), n, m \neq 0 \quad (35)$$

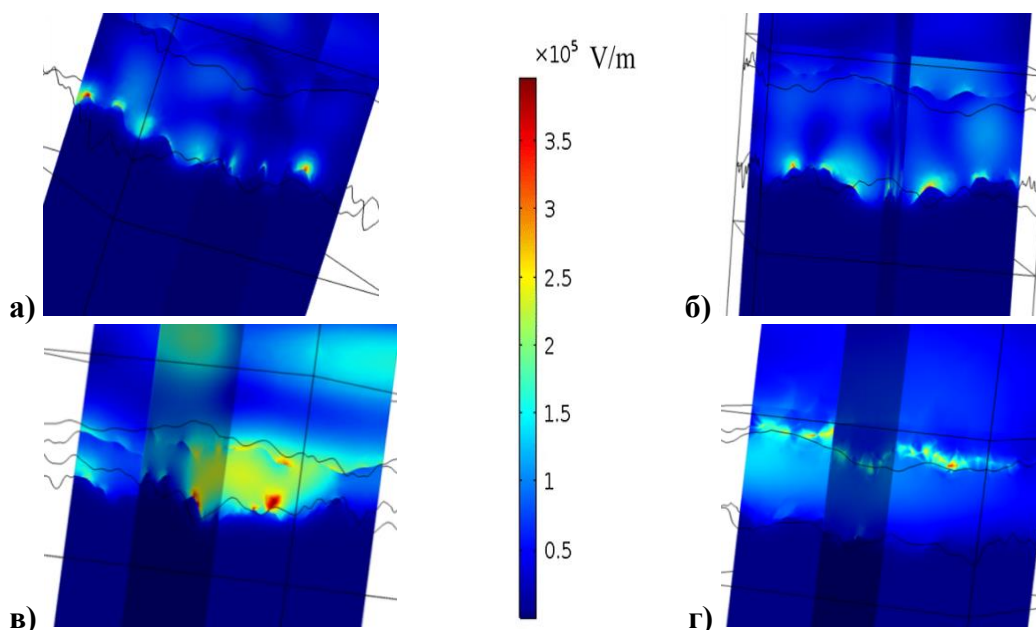
Где је Δk додатак таласном броју упадног зрачења из једначине 22.

RF модулом у програмском пакету Comsol Multiphysics су нумерички моделоване оптичке карактеристике површине. Друдеов модел је коришћен за описивање електромагнетних способности плазмонских материјала (метала и проводног стакла). За изабрани метал (Ni) параметри Друдеовог модела су узети из литературе. Индекси преламања проводног стакла и диелектричног слоја су 1,4 и 1,2, респективно. [98] За проводно стакло коришћен је Друдеов модел са фреквенцијом плазме која има црвени померај (померај ка нижим таласним фреквенцијама) у односу на већину метала на $\lambda=675\text{nm}$, који се најчешће користи [99].



Слика 57. Израчунати апсорпциони спектар нормалног упадног зрачења на стохастички нахрапављен систем са слике 56, у зависности од тога да ли се као горњи слој користи проводно или непроводно стакло.

Резултати нумеричког моделовања су приказани на *сликама 57 и 58*. Прво је за сваку предложу структуру израчуната вредност коефицијената укупне рефлексије, R и трансмисије, T . С обзиром да је метални слој на дну, може се закључити да практично не постоји трансмисија кроз структуру, док је рефлексија високо дисперзивна, што зависи од спрезања упадне светлости са површинским плазмонима структуре. *Слика 4.3.3.* приказује израчунати апсорпциони спектар $A=1-R-T$ у зависности од тога шта је слој на који пада светлост, FTO или стакло. Геометријске карактеристике површине првог слоја и целе структуре су идентичне и за FTO и за непроводно стакло (*слика 57*), са чиме је постигнуто да у оптичком одговору фигуришу само карактеристике материјала. Спрезање упадног зрачења са решеткама у слојевима има за резултат високу локализацију зрачења у диелектричном слоју, те се структура понаша као суперасорбер. [100, 101]. Обе предложене могућности дају добре резултате у области нижих таласних дужина видљивог спектра. Ипак, због својих дисперзивних способности, систем са FTO као горњим слојем приказује спрезање у скоро целом видљивом делу спектра. Систем са стаклом као горњим слојем има плазмонско појачање само због метала који садржи на дну [43]. Систем са FTO као горњим слојем користи и FTO за плазмонско побољшање у делу спектра са вишим вредностима таласних дужина, што доводи до ширења апсорпционог спектра ка инфрацрвеном делу. Поменути тврдња је приказана на *слици 58*, на којој је приказана просторна дистрибуција електричног поља. На нижим вредностима таласних дужина (видљиви део спектра на *слици 57*), локализација упадног зрачења је везана за доњи метални слој, што се манифестује као подталасне области са повећаним интензитетом електричног поља у околини шиљака и у процепима, као што је приказано на *слици 58 а) и б)*. Ипак, као што је претходно поменуто, на већим таласним дужинама (инфрацрвени део на *слици 57*), електромагнетне карактеристике FTO прелазе из диелектричних у металне. Тако и у горњем слоју, у самом FTO, долази до плазмонског спрезања, које доводи до појачања поља, које је приказано на *слици 58 г)*. Такође, локализација светлости у диелектричном слоју може додатно побољшати. Смањењем дебљине диелектричног слоја и долази до јачег спрезања између горњег и доњег слоја, као што је приказано на *слици 58 в)*.



Слика 58. Просторна дистрибуција електричног поља за структуру FTO-диелектрик-никл на различитим таласним дужинама и за различите вредности дебљине диелектричног слоја: а) 480 nm, 300 nm дебљине; б) 580 nm, 300 nm дебљине; в) 650 nm, 150 nm дебљине; г) 1280 nm, 300 nm дебљине. Сви прорачунати су рађени за јединичне ћелије приказане на слици 56.

Предложена структура се може користити за побољшање искоришћења упадне светлости за све соларне ћелије, без обзира на тип. Мало растојање између филмова осигурава да практично цела површина између метала и FTO буде место појачаног поља, што би могло да доведе до побољшане апсорпције у самој соларној ћелији дуж целе области видљивог као и инфрацрвеног дела спектра.

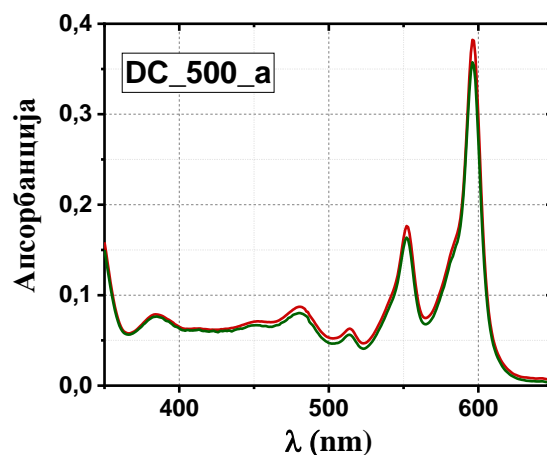
5.4. Испитивање хиперицина

5.4.1. УЉ- ВИД спектроскопија (UV-VIS)

Апсорпциони спектри раствора хиперицина су мерени на УЉ-ВИД спектрометру Agilent 8453 пре и након третирања фотоанодe.

УЉ-ВИД спектри раствора хиперицина су снимани како би се пратила промена концентрације раствора пре и након потапања електрода у раствор. На тај начин је одређена количина хиперицина која се адсорбовала по ћелији. Пример снимљених спектра дат је на слици 59.

График зависности апсорбанције од таласне дужине, приказан на слици 59 добијен је снимањем раствора хиперицина непосредно пре и након урањања аноде из ћелије DC_500_a. Како би се снимање вршило у оптималном опсегу вредности апсорбанција, раствори су разблажени 20 пута. Из разлике апсорбанција израчуната је разлика у концентрацијама, а онда и у маси хиперицина присутног у растворима. Разлика у масама хиперицина пре и након потапања електроде у раствор је маса хиперицина која је адсорбована на електроди. Та маса износи $1,14 \cdot 10^{-5}$ g хиперицина по електроди.



Слика 59. Пример снимљених УЉ-ВИД спектра са којих се види промена концентрације раствора хиперицина, а на основу којих је израчуната маса адсорбованог хиперицина по једној електроди

5.3.2. Теорија функционала густине (DFT)

Квантнохемијски рачуни су извођени у Turbomole програмском пакету [102]. У теорији функционала густине коришћен је функционал M06-2X [103] за израчунавања електронске структуре. Геометријска оптимизација и енергије вертикалних прелаза рачунати су помоћу SV(P) [104] и TZVP [105] базних сетова, респективно. Електронске енергије су израчунате коришћењем COSMO [106] модела, како би се урачунао солватациони ефекат ацетонитрила.

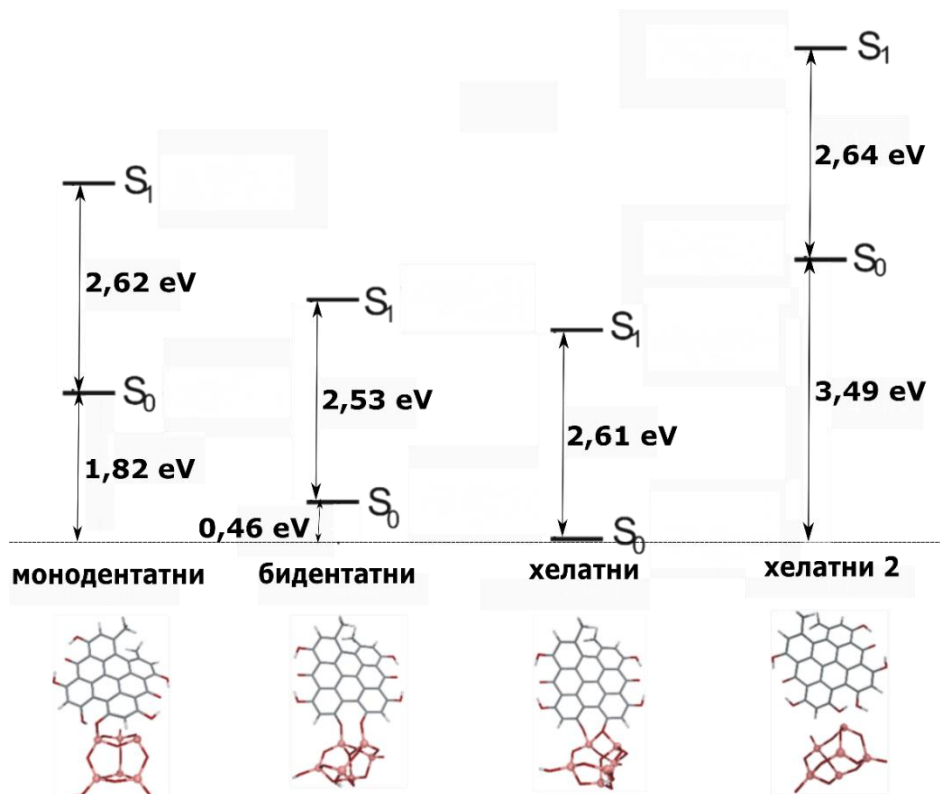
Као што су претходно установили Фриман (Freeman) и сарадници, [107] везујућа група хиперицина за TiO₂ површину је највероватније јако кисела –ОН група на атому С3 (слика 16). Како би се испитао везујући мод хиперицина за површину TiO₂ као и енергије побуђених стања које су са тим повезане, проучаване су четири различите структурне комбинације, коришћењем титанијум-диоксид кластерног модела [108]. Овај кластер има неутралну стехиометрију у гасној фази и облика је (TiO₂)₆. Протони настали депротонацијом –ОН група у хиперицину се везују за крајњи атом кисеоника у кластеру. Посматрани су монодентатни, бидентатни и две хелатна начина везивања (слика 60)

Апсолутне вредности S₀ и S₁ енергија за хелатни начин везивања хиперицина за титанијум-диоксид су приказане на слици 1. Ове вредности износе -0,99 eV за S₁ и +2,83 eV за S₀ ниво, у односу на NHE скалу. На слици 1 се уочава повољан узајамни распоред енергетских нивоа хиперицина, титанијум-диоксида и редокс потенцијала електролита. Положај S₁ нивоа хиперицина се налази изнад проводне зоне титанијум-диоксида, што омогућава спонтани прелаз електрона са побуђеног молекула боје у проводну зону полупроводника. S₀ енергетски ниво хиперицина се налази испод редокс потенцијала електролита (+0,35 eV), што омогућава спонтану редукцију оксидованог молекула хиперицина S⁺.

Одсуство нове траке у апсорпционом спектру хиперицина након адсорпције на TiO₂ површину указује да се пренос наелектрисања са хиперицина на TiO₂ врши индиректним механизмом. Најпре долази до фотоексцитације хиперицина у побуђено стање, па након тога долази до трансфера електрона у проводну зону TiO₂ [109-111].

Прво побуђено синглетно стање хиперицина S₁ (LUMO) за све предложене начине везивања израчунато је применом временски зависне теорије функционала густине и M06-2X функционала (слика 60). Побуђивање на S₁ стање је локализовано, у централном делу молекула, у коме се налази конјуговани π електронски систем. Само у случају бидентатног везивања хиперицина долази до малог преноса наелектрисања на TiO₂. Рачун је показао и да

је електронска густина на местима везивања веома мала и да се велики део електрона налази у централном делу молекула, у конјугованом π електронском систему.



Слика 60. Различити начини везивања хиперицина за површину титанијум-диоксида – монодентатни, бидентатни и два хелатна начина. Црвеном бојом приказан је титанијум-диоксидни кластер на који се различитим начинима везује молекул хиперицина. Приказане су и релативне вредности енергија основног S_0 и побуђеног S_1 стања за различите начине везивања у односу на основно стање најстабилнијег, хелатног начина везивања.

У монодентатном моду, депротоновани атом кисеоника је везан за атом титанијума, док се у бидентатном моду дешава двострука кисеоник-титанијум веза за два различита атома титанијума. Са друге стране, у првом хелатном моду, два атома кисеоника су везана за исти атом титанијума. Додатно, испитивана је још једна хелатна структура, у којој хидроксилна група хиперицина није депротонована. Све структуре су оптимизоване и минимум потенцијалне енергије је потврђен фреквентном анализом. Адсорпција хиперицина на површину TiO_2 кластера доводи до дисторзије геометрије како хиперицина, тако и кластера. Тачније, претходно оптимизована хелатна структура након дисторзије доводи до стварања још једне кисеоник-титанијум везе. Најстабилнији начин везивања су хелатни и бидентатни, јер укључују депротонацију две $-OH$ групе хиперицина и формирање две $OH-Ti$ везе.

6. Закључак

У овој дисертацији разматран је утицај материјала који улазе у састав соларних ћелија сензибилизованих природним пигментом хиперицином као и механизам преноса наелектрисања у оваквом систему. Хиперицин је пигмент који има велики апсорпциони коефицијент, лако се наноси на титан диоксид, има повољан положај НОМО и LUMO орбитала у односу на TiO_2 , што га чини потенцијално добрим сензибилатором, што је проверавано кроз читав експериментални рад.

Морфологија и кристална структура припремљеног титанијум-диоксидног слоја су испитиване методама скенирајуће електронске микроскопије и дифракције X зрака. Утврђено је да је површина титанијум-диоксида глатка, без већих пукотина и да највећи удео има анатас кристална фаза. Однос кристалних фаза анатас/рутил је остао очуван и у условима повећања температуре синтеровања.

Главне карактеристике соларних ћелија (густина струје кратког споја, напон отвореног кола и ефикасног конверзије соларне енергије у електричну) и за ћелије које садрже припремљену пасту, за ћелије које имају комерцијалну титанијум-диоксидну електроду, као и за ћелије које као активни слој имају цинк-оксид су одређене методом линеарне волтаметрије. Упоређивањем измерених вредности установљено је да најбоље карактеристике има ћелија са комерцијалном електродом и стандардним саставом електролита, без додатка адитива и коадсорбера (**КС_с**), чија је ефикасност конверзије енергије 1,51 %. Повећањем температуре синтеровања фотоанодe (са 500°C на 600°C) и вредност ефикасности конверзије енергије се повећава четири пута и достиже вредност од 0,106 % у ћелији **DC_600**. Додатак адитива терц бутил пиридина (ТВР) је деловао позитивно на вредност напона отвореног кола, али је имао негативан учинак на вредност густине струје кратког споја као и на ефикасност ћелија, која је у ћелији **КС_РМП_A_b** износи 0,948 %. Додатком веће количине јонске течности 1-метил-3-пропилимидазолијум јодида (РМП), довело је до драстичнијег смањења ефикасности, што је измерено у ћелији **КС_РМП_B** (0,166 %). У ћелијама у чијем саставу електролита није било LiI такође је довело до смањења ефикасности ћелије **КС_РМП_C** (0,248 %). Мања вредност ефикасности је резултат смањене концентрације Γ јона у раствору, што је довело до спорије регенерације боје, јер је јон Годговоран за редукцију оксидованог облика боје у основно стање. Коришћење коадсорбера хенодезоксиколне киселине (CDCA) оправдано тиме да ови молекули делују као блокатори између молекула боје и побољшавају процес њене редукције (ћелија **КС_CDCA**). Међутим, присуство CDCA је довело до разградње или десорпције молекула боје са титанијум-диоксидне електроде, што је даље довело до смањене апсорпције упадног зрачења, такође и до смањења ефикасности ћелија (0,53 %). Генерално говорећи, додаток адитива и коадсорбера није поправио ефикасност ћелија што указује да разлог ниске ефикасности хиперицинских ћелија није у уобичајеним појавама као што су агрегација или десорпција боје.

Методом импедансне спектроскопије испитиване су ћелије са припремљеном, некомерцијалном титанијум-диоксидном пастом. Поменутом методом уочено је убрзавање регенерације молекула боје, које може бити повезано са порастом локалне концентрације I_3^- у непосредној близини TiO_2 површине, што произилази из регенерације фото-ексцитованог хиперицина и пратеће оксидације Γ до I_3^- . Просечна вредност времена живота електрона у проводној траци титанијум диоксида смањује се са 17,8 ms у мраку на 12,0 ms у условима осветљења. Добијени резултати показују да је рекомбинација електрона из проводне зоне са електролитом истог реда величине као и код опшепознатих ћелија са рутенијумом, и да она не би требало да буде главни разлог лошије ефикасности конверзије енергије у хиперицинским ћелијама.

У дисертацији су предложене две сендвич структуре соларних ћелија, које потенцијално доводе до плазмонског побољшања апсорције светлости у ћелијама сензибилизаним бојама. Моделована су и симулирана два система која се састоје од стохастички нахрапављених површина стакла (FTO или непроводног стакла као горњи слој) и метала (никла као доњи), између којих се налази диелектрик. Упоредивањем система закључено је да је боља структура која за горњи слој има проводно стакло (FTO). У тој структури се спрезање упадног зрачења одвија и у FTO и у металном слоју, што за резултат има високу локализацију зрачења у диелектричном слоју, и структура се понаша као суперапсорбер, а апсорпциони спектар је проширен ка инфрацрвеној области.

Применом временски зависне теорије функционала густине и COSMO модела рачунате су карактеристике првог побуђеног синглетног стања хиперицина, и закључено је да је побуђивање на S_1 стање локализовано, и да само у случају бидентатног везивања хиперицина долази до малог преноса наелектрисања на TiO_2 . Такође, рачун је показао да је електронска густина на местима везивања веома мала и да се велики део електрона налази у централном делу молекула, формирајући конјуговани π електронски систем. На основу свих добијених резултата може се закључити да је ово главни узрок добијене мале ефикасности хиперицином сензибилизаних соларних ћелија. Даље побољшање у раду ових соларних ћелија се може тражити у функционализацији хиперицина и евентуалном превазилажењу мале електронске густине на местима везивања.

7. Литература

- [1] I. E. Agency, "Renewables 2019 - Analysis and Forecasts to 2024", 2019.
- [2] S. Q. Fan, C. Kim, B. Fang, K. X. Liao, G. J. Yang, C. J. Li, *et al.*, "Improved Efficiency of over 10% in Dye-Sensitized Solar Cells with a Ruthenium Complex and an Organic Dye Heterogeneously Positioning on a Single TiO₂ Electrode," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 7747-7754, 2011.
- [3] S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, *et al.*, "High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye," *Chemical Communications*, pp. 5194-5196, 2008.
- [4] J. V. S. Krishna, M. Mrinalini, S. Prasanthkumar, and L. Giribabu, "Chapter 7 - Recent Advances on Porphyrin Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells," in *Dye-Sensitized Solar Cells*, M. Soroush and K. K. S. Lau, Eds., ed: Academic Press, pp. 231-284, 2019.
- [5] M. Grätzel, "The light and shade of perovskite solar cells," *Nature Materials*, vol. 13, pp. 838-842, 2014.
- [6] R. Upadhyay, M. Tripathi, P. Chawla, and A. Pandey, "Performance of CeO₂-TiO₂-admixed photoelectrode for natural dye-sensitized solar cell," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 18, pp. 1889-1892, 2014.
- [7] H. Yan, X. Wang, M. Yao, and X. Yao, "Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO₂," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 23, pp. 402-407, 2013.
- [8] Y. Xu and A. A. Schoonen Martin, "The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals," in *American Mineralogist* vol. 85, p. 543, 2000.
- [9] G. Boschloo and A. Hagfeldt, "Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells," *Accounts of Chemical Research*, vol. 42, pp. 1819-1826, 2009.
- [10] M. D. Archer and A. J. Nozik, *Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion*, vol. 17, p.780, 2008.
- [11] U. Mehmood, S. U. Rahman, K. Harrabi, I. A. Hussein, and B. V. S. Reddy, "Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2014, p. 12, 2014.
- [12] J. Brownson. (2020). Available: <https://www.e-education.psu.edu/eme810/node/469>
- [13] H. Hug, M. Bader, P. Mair, and T. Gratzel, "Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells," *Applied Energy*, vol. 115, pp. 216-225, 2014.
- [14] C. Sima, C. Grigoriu, and S. Antohe, "Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 595-597, 2010.
- [15] E. Baranowska-Wójcik, D. Sz wajgier, P. Oleszczuk, and A. Winiarska-Mieczan, "Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles Exposure on Human Health-a Review," *Biol Trace Elem Res*, vol. 193, pp. 118-129, Jan 2020.
- [16] N. G. Park, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, "Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 8989-8994, 2000.
- [17] J. Y. Liao, J.-W. He, H. Xu, D. B. Kuang, and C. Y. Su, "Effect of TiO₂ morphology on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells: nanoparticles, nanofibers, hierarchical spheres and ellipsoid spheres," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 7910-7918, 2012.
- [18] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, *et al.*, "Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on

-
- nanocrystalline titanium dioxide electrodes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, pp. 6382-6390, 1993.
- [19] S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, and A. J. Frank, "Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, pp. 2576-2582, 1997.
- [20] A. Kay and M. Graetzel, "Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, pp. 6272-6277, 1993.
- [21] R. Cisneros, M. Beley, and F. Lopicque, "A study of the impact of co-adsorbents on DSSC electron transfer processes: anti- π -stacking vs. shield effect," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, pp. 9645-9651, 2016.
- [22] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-Sensitized Solar Cells," *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 6595-6663, 2010.
- [23] B. O'Regan and M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, pp. 737-740, 1991.
- [24] T. Bessho, E. Yoneda, J. H. Yum, M. Guglielmi, I. Tavernelli, H. Imai, *et al.*, "New Paradigm in Molecular Engineering of Sensitizers for Solar Cell Applications," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 5930-5934, 2009.
- [25] I. Velasco, J. Morán, and R. Tapia, "Selective neurotoxicity of ruthenium red in primary cultures," *Neurochemical Research*, vol. 20, pp. 599-604, 1995.
- [26] M. Grätzel, "Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy," *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 365, pp. 993-1005, 2007.
- [27] Y. Liu, N. Xiang, X. Feng, P. Shen, W. Zhou, C. Weng, *et al.*, "Thiophene-linked porphyrin derivatives for dye-sensitized solar cells," *Chemical Communications*, pp. 2499-2501, 2009.
- [28] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Gratzel, *et al.*, "Efficient near IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by ruthenium phthalocyanines," *Chemical Communications*, pp. 719-720, 1998.
- [29] K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, *et al.*, "Effect of Additives on the Photovoltaic Performance of Coumarin-Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells," *Langmuir*, vol. 20, pp. 4205-4210, 2004.
- [30] S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, *et al.*, "High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye," *Chemical Communications*, pp. 5194-5196, 2008.
- [31] R. Chen, X. Yang, H. Tian, X. Wang, A. Hagfeldt, and L. Sun, "Effect of Tetrahydroquinoline Dyes Structure on the Performance of Organic Dye-Sensitized Solar Cells," *Chemistry of Materials*, vol. 19, pp. 4007-4015, 2007.
- [32] J. H. Yum, D. P. Hagberg, S.-J. Moon, K. M. Karlsson, T. Marinado, L. Sun, *et al.*, "A Light-Resistant Organic Sensitizer for Solar-Cell Applications," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, pp. 1576-1580, 2009.
- [33] G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu, *et al.*, "High efficiency and stable dye-sensitized solar cells with an organic chromophore featuring a binary [small pi]-conjugated spacer," *Chemical Communications*, pp. 2198-2200, 2009.
- [34] H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, *et al.*, "Phenothiazine derivatives for efficient organic dye-sensitized solar cells," *Chemical Communications*, pp. 3741-3743, 2007.
- [35] Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, *et al.*, "Hexylthiophene-Functionalized Carbazole Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics: Tuning of Solar-Cell Performance by Structural Modification," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 3993-4003, 2008.

-
- [36] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, *et al.*, "Novel Conjugated Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 15, pp. 246-252, 2005.
- [37] Q.-H. Yao, L. Shan, F.-Y. Li, D.-D. Yin, and C.-H. Huang, "An expanded conjugation photosensitizer with two different adsorbing groups for solar cells," *New Journal of Chemistry*, vol. 27, pp. 1277-1283, 2003.
- [38] K. Sayama, S. Tsukagoshi, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, Y. Abe, *et al.*, "Photoelectrochemical Properties of J Aggregates of Benzothiazole Merocyanine Dyes on a Nanostructured TiO₂ Film," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 1363-1371, 2002.
- [39] *Annual Plant Reviews, Plant Pigments and their Manipulation* vol. 14: Wiley-Blackwell, 2009.
- [40] C. Sandquist and J. L. McHale, "Improved efficiency of betanin-based dye-sensitized solar cells," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 221, pp. 90-97, 2011.
- [41] G. Calogero, G. Di Marco, S. Cazzanti, S. Caramori, R. Argazzi, A. Di Carlo, *et al.*, "Efficient dye-sensitized solar cells using red turnip and purple wild sicilian prickly pear fruits," *International journal of molecular sciences*, vol. 11, pp. 254-267, 2010.
- [42] D. Rangel, J. C. Gallegos, S. Vargas, F. García, and R. Rodríguez, "Optimized dye-sensitized solar cells: A comparative study with different dyes, mordants and construction parameters," *Results in Physics*, vol. 12, pp. 2026-2037, 2019.
- [43] R. Suryana, Khoiruddin, and A. Supriyanto, "Beta-Carotene Dye of *Daucus carota* as Sensitizer on Dye-Sensitized Solar Cell," *Materials Science Forum*, vol. 737, pp. 15-19, 2013.
- [44] M. R. Narayan, "Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers," *Renewable and Sustainable Energy Review*, vol. 16, pp. 208-215, 2012.
- [45] S. G. Fernando JMRV, "Natural anthocyanins as photosensitizers for dye-sensitized solar devices," *Current Science*, vol. 95, pp. 663-666, 2008.
- [46] G. M. Calixto, J. Bernegossi, L. M. de Freitas, C. R. Fontana, and M. Chorilli, "Nanotechnology-Based Drug Delivery Systems for Photodynamic Therapy of Cancer: A Review," *Molecules*, vol. 21, p. 342, 2016.
- [47] Z. Jendzelovska, R. Jendzelovsky, B. Kucharova, and P. Fedorocko, "Hypericin in the Light and in the Dark: Two Sides of the Same Coin," *Front Plant Sci*, vol. 7, p. 560, 2016.
- [48] B. Krammer and T. Verwanger, "Molecular Response to Hypericin-Induced Photodamage," *Current Medicinal Chemistry*, vol. 19, pp. 793-798, 2012.
- [49] B. Schwarzingler and H. Falk, "A Unique Photoreaction of Hypericinate Bound to Human Serum Albumin, Lipids, or Vesicles," *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, vol. 134, pp. 1353-1358, 2003.
- [50] E. E. Johnston, S. A. Trammell, H. M. Goldston, and D. W. Conrad, "Sensitization of nanoporous TiO₂ electrodes using the naturally occurring chromophores: stentorin and hypericin," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 140, pp. 179-183, 2001.
- [51] K. Wongcharee, V. Meeyoo, and S. Chavadej, "Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, pp. 566-571, 2007.
- [52] N. M. Gómez-Ortíz, I. A. Vázquez-Maldonado, A. R. Pérez-Espadas, G. J. Mena-Rejón, J. A. Azamar-Barrios, and G. Oskam, "Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, pp. 40-44, 2010.
- [53] N. N. Ali RAM, "Fabrication and analysis of dye-sensitized solar cell using natural dye extracted from dragon fruit," *International Journal of Integrated Engineering*, vol. 2, pp. 55-62, 2010.

-
- [54] M. Bazargan, "Performance of nanostructured dye-sensitized solar cell utilizing natural sensitizer operated with platinum and carbon coated counter electrodes", *Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 4, pp. 723-7, 2009.
- [55] H. Zhou, L. Wu, Y. Gao, and T. Ma, "Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 219, pp. 188-194, 2011.
- [56] A. Hernandez-Martinez, S. Vargas, M. Estevez, and R. Rodriguez, *Dye-sensitized Solar Cells From Extracted Bracts Bougainvillea Betalain Pigments*, 1st International Congress on Instrumentation and Applied Sciences ICIAS, 2010.
- [57] H. Chang, H. M. Wu, T. L. Chen, K. D. Huang, C. S. Jwo, and Y. J. Lo, "Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from spinach and ipomoea," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 495, pp. 606-610, 2010.
- [58] W. H. Lai, Y. H. Su, L. G. Teoh, and M. H. Hon, "Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water-based dye-sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 195, pp. 307-313, 2008.
- [59] G. R. A. Kumara, S. Kaneko, M. Okuya, B. Onwona-Agyeman, A. Konno, and K. Tennakone, "Shiso leaf pigments for dye-sensitized solid-state solar cell," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, pp. 1220-1226, 2006.
- [60] E. Yamazaki, M. Murayama, N. Nishikawa, N. Hashimoto, M. Shoyama, and O. Kurita, "Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells," *Solar Energy*, vol. 81, pp. 512-516, 2007.
- [61] M. Petković, *Primenjena kvantna hemija*. Beograd: Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2013.
- [62] M. Obradov, "Plazmonske strukture za poboljšanje poluprovodničkih infracrvenih detektora," *Doktorska disertacija*, Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2016.
- [63] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, 2007.
- [64] H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices," *Nature Materials*, vol. 9, p. 205, 2010.
- [65] A. Boltasseva and H. A. Atwater, "Low-Loss Plasmonic Metamaterials," *Science*, vol. 331, p. 290, 2011.
- [66] B. Ding, B. J. Lee, M. Yang, H. S. Jung, and J.-K. Lee, "Surface-Plasmon Assisted Energy Conversion in Dye-Sensitized Solar Cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 1, pp. 415-421, 2011.
- [67] H.-J. Hwang, S.-J. Joo, S. A. Patil, and H.-S. Kim, "Efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells using the shape/size-dependent plasmonic nanocomposite photoanodes incorporating silver nanoplates," *Nanoscale*, vol. 9, pp. 7960-7969, 2017.
- [68] W. Choi, H. C. Shin, J. M. Kim, J. Y. Choi, and W. S. Yoon, "Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries," *J. Electrochem. Sci. Technol*, vol. 11, pp. 1-13, 2020.
- [69] E. N. Armendáriz-Mireles, E. Rocha-Rangel, F. Caballero-Rico, J. A. Ramírez-de-León, and M. Vázquez, "Effect of TiO₂ Nanoparticle Layer and Dynamic Mechanisms on the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 7, pp. 1329-1337, 2017.
- [70] M. Slavko, Lj. Damjanović, *Fizičko-hemijska analiza*: Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2015.
- [71] V. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*: The Russian Academy of Sciences, 2004.
- [72] S. B. Brian, J. Ford, "Scanning electron microscope," *Encyclopædia Britannica*, 2019.
- [73] S. Ito, P. Chen, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Péchy, *et al.*, "Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitised solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 15, pp. 603-612, 2007.

-
- [74] D. Zhao, T. Peng, L. Lu, P. Cai, P. Jiang, and Z. Bian, "Effect of Annealing Temperature on the Photoelectrochemical Properties of Dye-Sensitized Solar Cells Made with Mesoporous TiO₂ Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 8486-8494, 2008.
- [75] N. Sofyan, A. Ridhova, A. H. Yuwono, and A. Udhiarto, "Preparation of anatase TiO₂ nanoparticles using low hydrothermal temperature for dye-sensitized solar cell," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 316, p. 012055, 2018.
- [76] N. Jamalullail, I. S. Mohamad, M. N. Norizan, and N. Mahmed, "The Effect of Temperature on Anatase TiO₂ Photoanode for Dye Sensitized Solar Cell," *Solid State Phenomena*, vol. 273, pp. 146-153, 2018.
- [77] N. T. R. N. Kumara, A. Lim, C. M. Lim, M. I. Petra, and P. Ekanayake, "Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 78, pp. 301-317, 2017.
- [78] K. Al-Attafi, A. Nattestad, H. Qutaish, M.-S. Park, L. K. Shrestha, K. Ariga, *et al.*, "Solvothermally synthesized anatase TiO₂ nanoparticles for photoanodes in dye-sensitized solar cells," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 22, pp. 100-112, 2021.
- [79] M. I. Asghar, J. Halme, S. Kaukonen, N. Humalamäki, P. Lund, and J. Korppi-Tommola, "Intriguing Photochemistry of the Additives in the Dye-Sensitized Solar Cells," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 27768-27781, 2016.
- [80] S. M. M. Yusof and W. Z. N. Yahya, "Binary Ionic Liquid Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells," *Procedia Engineering*, vol. 148, pp. 100-105, 2016.
- [81] A. K. Mollner, P. A. Brooksby, J. S. Loring, I. Bako, G. Palinkas, and W. R. Fawcett, "Ion-Solvent Interactions in Acetonitrile Solutions of Lithium Iodide and Tetrabutylammonium Iodide," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, pp. 3344-3349, 2004.
- [82] R. Vittal and K. C. Ho, "Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70, pp. 920-935, 2017.
- [83] Q. Wang, J. E. Moser, and M. Grätzel, "Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 14945-14953, 2005.
- [84] N. Tasić, Z. Marinković Stanojević, Z. Branković, U. Lačnjevac, V. Ribić, M. Žunić, *et al.*, "Mesoporous films prepared from synthesized TiO₂ nanoparticles and their application in dye-sensitized solar cells (DSSCs)," *Electrochimica Acta*, vol. 210, pp. 606-614, 2016.
- [85] N. Tasić, Z. Marinković Stanojević, Z. Branković, M. Žunić, U. Lačnjevac, M. Gilić, *et al.*, "Mesoporous TiO₂ spheres as a photoanodic material in dye-sensitized solar cells," *Processing and Application of Ceramics*, vol. 12, pp. 374-382, 2018.
- [86] H. Xu, X. Tao, D. T. Wang, Y. Z. Zheng, and J. F. Chen, "Enhanced efficiency in dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanocrystal/nanotube double-layered films," *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 2280-2285, 2010.
- [87] Y. P. Lin, S. Y. Lin, Y. C. Lee, and Y. W. Chen-Yang, "High surface area electrospun prickle-like hierarchical anatase TiO₂ nanofibers for dye-sensitized solar cell photoanodes," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 9875-9884, 2013.
- [88] J. H. Kim, T. Kim, K. H. Park, and J. Lee, *Electron Lifetimes in Hierarchically Structured Photoelectrodes Biotemplated from Butterfly Wings for Dye-Sensitized Solar Cells* vol. 10, 2015.
- [89] I. C. M. Neetu, Arun Kumar Gupta, Pankaj Srivastava, Lal Bahadur, "Extensive enhancement in power conversion efficiency of dye-sensitized solar cell by using Al-doped TiO₂ photoanode," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 21, pp. 1229-1241, 2017.
- [90] Y. Zhang, N. Zhou, K. Zhang, and F. Yan, "Plasmonic copper nanowire@TiO₂ nanostructures for improving the performance of dye-sensitized solar cells," *Journal of Power Sources*, vol. 342, pp. 292-300, 2017.

-
- [91] L. Wei, S. Chen, Y. Yang, Y. Dong, W. Song, and R. Fan, "Reduced graphene oxide modified TiO₂ semiconductor materials for dye-sensitized solar cells," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 100866-100875, 2016.
- [92] S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, *et al.*, "High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye," *Chemical communications*, vol. 41, pp. 5194-5196, 2008.
- [93] K. Shen, K. Wu, and D. Wang, "Band alignment of ultra-thin hetero-structure ZnO/TiO₂ junction," *Materials Research Bulletin*, vol. 51, pp. 141-144, 2014.
- [94] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and V. Murugesan, "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 77, pp. 65-82, 2003.
- [95] A. Mishra, M. K. Fischer, and P. Bauerle, "Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: from structure: property relationships to design rules," *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 48, pp. 2474-99, 2009.
- [96] O. A. Yeshchenko, V. V. Kozachenko, and A. V. Tomchuk, "Surface Plasmon Resonance in "Monolayer of Ni Nanoparticles/Dielectric Spacer/Au (Ni) Film" Nanostructure: Tuning by Variation of Spacer Thickness," *Ukrainian Journal of Physics*, vol. 63, p. 386, 2018.
- [97] J. Chen, P. Albella, Z. Pirzadeh, P. Alonso-González, F. Huth, S. Bonetti, *et al.*, "Plasmonic Nickel Nanoantennas," *Small*, vol. 7, pp. 2341-2347, 2011.
- [98] A. D. Rakic, A. B. Djuricic, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices," *Appl Opt*, vol. 37, pp. 5271-83, 1998.
- [99] P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva, "Searching for better plasmonic materials," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 4, pp. 795-808, 2010.
- [100] J. Hao, J. Wang, X. Liu, W. J. Padilla, L. Zhou, and M. Qiu, "High performance optical absorber based on a plasmonic metamaterial," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 251104, 2010.
- [101] N. I. Landy, S. Sajuyigbe, J. J. Mock, D. R. Smith, and W. J. Padilla, "Perfect Metamaterial Absorber," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 207402, 2008.
- [102] "TURBOMOLE V7.0 2015," ed: University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007.
- [103] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 5648-5652, 1993.
- [104] A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, "Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 97, pp. 2571-2577, 1992.
- [105] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs, "Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100, pp. 5829-5835, 1994.
- [106] A. Klamt and G. Schüürmann, "COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient," *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, pp. 799-805, 1993.
- [107] D. Freeman, F. Frolow, E. Kapinus, D. Lavie, G. Lavie, D. Meruelo, *et al.*, "Acidic properties of hypericin and its octahydroxy analogue in the ground and excited states," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 891-892, 1994.
- [108] E. Luppi, I. Urdaneta, and M. Calatayud, "Photoactivity of Molecule-TiO₂ Clusters with Time-Dependent Density-Functional Theory," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 120, pp. 5115-5124, 2016.
- [109] R. Sánchez de Armas, J. Oviedo López, M. A. San-Miguel, J. F. Sanz, P. Ordejón, and M. Pruneda, "Real-Time TD-DFT Simulations in Dye Sensitized Solar Cells: The Electronic

-
- Absorption Spectrum of Alizarin Supported on TiO₂ Nanoclusters," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 6, pp. 2856-2865, 2010.
- [110] M. B. Oviedo, X. Zarate, C. F. A. Negre, E. Schott, R. Arratia-Pérez, and C. G. Sánchez, "Quantum Dynamical Simulations as a Tool for Predicting Photoinjection Mechanisms in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, pp. 2548-2555, 2012.
- [111] W. Ma, Y. Jiao, and S. Meng, "Modeling charge recombination in dye-sensitized solar cells using first-principles electron dynamics: effects of structural modification," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 17187-17194, 2013.

Биографија

Катарина (Љубомир) Цветановић рођена је 8. јануара 1985. године у Београду. Основне студије Факултета за физичку хемију завршила је 2013. године одбраном дипломског рада под називом „Физичкохемијска анализа површинских вода Дојкиначког краја“. Исте године уписала је мастер академске студије Факултета за физичку хемију и исте завршила одбраном рада „Адсорпција пестицида глифосата и никосулфурана на природном зеолиту клиноптилолиту модификованом површински активним супстанцама“. Од 2014. године студент је докторских студија Факултета за физичку хемију, а запослена је у Институту за хемију, технологију и металургију, у Центру за микроелектронске технологије, као истраживач-сарадник.

Области истраживања кандидата везане су за примену технологија које се користе у изради МЕМС - Микроелектронскомеханичких система, што укључује процесе оксидације, влажног нагризања, фотолитографије и сл. за израду различитих врста сензора, актуатора и микрореактора, израде графенских мембрана, као и рад на истраживању и развоју соларних ћелија сензибилизаних пигментима. Члан је Оптичког друштва Србије .

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана Катарина Љ. Цветановић

број индекса 2014/0310

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Оптимизација материјала за повећање ефикасности соларне ћелије сензибилизоване хиперицином и њена физичкохемијска карактеризација

- 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 кршила ауторска права и користила интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Катарина Љ. Цветановић
Број индекса 2014/0310
Студијски програм Докторске академске студије физичке хемије
Наслов рада Оптимизација материјала за повећање ефикасности соларне ћелије сензибилизоване хиперицином и њена физичкохемијска карактеризација
Ментор др Драгомир Станисављевић, редовни професор
Потписана Катарина Љ. Цветановић

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:

Оптимизација материјала за повећање ефикасности соларне ћелије сензибилизоване хиперицином и њена физичкохемијска карактеризација

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала 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 одлучила.

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 - Дозвољава 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. Дозвољава 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. Дозвољава 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. Дозвољава 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. Дозвољава 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. Дозвољава 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.