PRIMENA AZO BOJA U IZRADI FOTONAPONSKIH SISTEMA

APPLICATION OF AZO DYES IN PHOTOVOLTAIC SYSTEMS MANUFACTURING

Luka MATOVIĆ¹⁾, Aleksandra MAŠULOVIĆ²⁾,
Julijana TADIĆ¹⁾, Jelena LAĐAREVIĆ²⁾, Bojan BOŽIĆ²⁾, Branimir GRGUR²⁾,
Maja RADETIĆ²⁾, Dušan MIJIN²⁾

¹⁾ Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, Beograd;

²⁾ Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd

Solarne ćelije senzitivirane bojom (DSSC) privukle su veliku pažnju poslednjih godina kao ekonomski povoljni i ekološki fotonaponski sistemi, koji se koriste za konverziju upadne svetlosti u električnu struju. U ovom radu ispitana je mogućnost korišćenja odabrane piridonske azo boje kao senzitivizera, kao i efikasnost takve solarne ćelije. Kao senzitizer, izabran je 3-cijano-1-etilhidroksi-6-hidroksi-5-(4-karboksifenilazo)-4-metil-2-piridon, azo boja na bazi piridonskog jezgra. U okviru rada ispitivana je sposobnost adhezije izabrane piridonske azo boje na sloj titanijum-dioksida kao poluprovodnika, pri čemu je varirana početna koncentracija i pH rastvora boje. Takođe, varirana je i debljina poluprovodnog oksida, u cilju optimizacije fotoanode fotonaponskog sistema. Svojstva fotonaponskog sistema su ispitivana određivanjem zavisnosti jačine struje od napona, pri čemu je kao referentna ćelija korišćena solarna ćelija bez senzitivizera nanetog na poluprovodni oksid.

Ključne reči: solarne ćelije senzitivirane bojom; piridonske azo boje; poluprovodnik titanijum-dioksid

Dye sensitized solar cells (DSSC) have drawn a great attention in recent years as economically affordable and ecological photovoltaic systems, which are used for conversion of incident light to electric current. In this paper, the possibility of use of selected pyridone azo dye as sensitizer, as well as the efficiency of such photovoltaic system, was investigated. As a sensitizer, 3-cyano-1-ethylhydroxy-6-hydroxy-5-(4-carboxyphenylazo)-4-methyl-2-pyridone, azo dye based on pyridone moiety, has been used. Possibility of adhesion of mentioned pyridone azo dye on layer of titanium-dioxide as semiconductor was examined. Initial concentration as well as pH values of dye solution were varied. Thickness of semiconductive oxide was varied as well with the aim of optimizing the photoanode of photovoltaic system. Properties of such photovoltaic system were determined by amperage/voltage ratio, whereby the reference cell used as the solar cell without a sensitizer applied to the semiconductor oxide.

Key words: dye sensitized solar cells (DSSC); pyridone azo dyes; titanium-dioxide semiconductor

1 Uvod

Azo boje su sintetske organske boje, koje u svojoj strukturi sadrže jednu (monoazo), dve (disazo), tri (trisazo) ili više (poliazao) azo grupa ($-N=N-$). Na jednom kraju azo grupe nalazi se aromatični ili heteroaromatični ostatak, a na drugom karbociklični, heterociklični ili alifatični ostatak [1]. Azo boje su fotoaktivna jedinjenja, koja se odlikuju odličnim optičkim svojstvima i hemijskom stabilnošću. Mnoge od ovih boja se koriste kao fotosenzitivizeri u izradi DSSC, zbog mogućnosti supstitucije različitih hemijskih grupa na glavnu hromoforu, pri čemu se mogu poboljšavati hemijska i fizikohemijska svojstva ovih molekula. Zahvaljujući intermolekularnim $\pi-\pi^*$ prelazima poseduju velike vrednosti molarnih apsorpcionih koeficijenata. Takođe, jeftinije su za proizvodnju i manje štetne po okolinu od solarnih ćelija senzitiviranim metalnim kompleksima.

2 Eksperimentalni deo

U ovom radu napravljena je solarna ćelija senzitivirana 3-cijano-1-etilhidroksi-6-hidroksi-5-(4-karboksifenilazo)-4-metil-2-piridonom (slika 1.). U prvom delu rada, izvršena je sinteza boje i optimizacija uslova vezivanja boje na sloj poluprovonika titanijum-dioksida (TiO_2), u zavisnosti od debljine sloja TiO_2 , koncentracije i pH rastvora boje. Zatim, napravljena je solarna ćelija okarakterisana merenjem zavisnosti napona ćelije od jačine generisane struje pri izlaganju svetlosti UV lampe.

Slika 1. Molekulska struktura 3-cijano-1-etilhidroksi-6-hidroksi-5-(4-karboksifenilazo)-4-metil-2-piridona

2.1 Sinteza 3-cijano-1-etilhidroksi-6-hidroksi-5-(4-karboksifenilazo)-4-metil-2-piridona

Piridon i odgovarajuća piridonska azo boja sintetizovani su prema postupku datom u literaturi [2],[3],[4],[5]. Dobijena jedinjenja okarakterisana su temperaturom topljenja i FT-IR apsorpcionim spektrima.

2.2 Priprema solarne ćelije

Priprema komponenata, kao i sastavljanje solarne ćelije, rađeni su prema postupcima datim u literaturi [6].

3 Rezultati i diskusija

3.1 Preliminarna istraživanja

U prvom delu rada, vršena su ispitivanja deponovanja titanijum-dioksida na stakleni supstrat radi optimizacije fotoanode. Takođe, ispitivana je i mogućnost adsorpcije piridonske azo boje, tj. senzitivizera, na sloj poluprovodnog oksida. Vezivanje boje za titanijum-dioksid vršeno je refleksionim spektrofotometrom, marke Spectraflash SF 300.

Napravljeno je 16 uzoraka, gde su na pločicama varirani debljina poluprovodnog sloja TiO_2 , koncentracija nanete boje, tj. senzitivizera, kao i pH boje u rastvoru.

U prvom delu ispitivana je mogućnost adsorpcije molekula boje na sloj poluprovodnog oksida, pri čemu su varirane koncentracija i pH rastvora boje. Adsorpcija boje na poluprovodni sloj je predstavljena upoređivanjem inteziteta obojenosti uzorka u poređenju sa referentnim uzorkom, ΔE_{ab}^* [7],[8] ΔE_{ab}^* , koja se naziva još i kao apsolutna razlika boja, uzima uzorkovane CIELAB vrednosti (L_r^*, a_r^*, b_r^*), kao i referentne vrednosti (L_0^*, a_0^*, b_0^*) i proračunava razdaljinu između njih. Ljudsko oko može opaziti razliku u obojenju između uzoraka u slučaju kad je $\Delta E_{ab}^* > 1$. Prvo su izračunate odgovarajuće vrednosti ($\Delta L^*, \Delta a^*, \Delta b^*$) pomenutih 16 uzoraka u CIELAB sistemu, a zatim je izračunata vrednost ΔE_{ab}^* , prema jednačini (1).

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

U jednačini (1), ΔL^* predstavlja razliku u svetlini, Δa^* razliku na crveno-zelenoj osi, a Δb^* - razliku na žutoj-plavoj osi između referentnog i ispitivanog uzorka. [7],[8]

Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 1.

Iz tabele 1. može se videti da se vrednosti kreću od 79,46 do 85,29. Takođe, promena obojenosti uzoraka u odnosu na referentni raste smanjenjem pH rastvora boje, sa izuzetkom uzoraka 13 i 15, pri čemu se manji inteziteti obojenja mogu prepisati neravnomernom nanošenju boje na titanijum-dioksid.

Ovde treba napomenuti da su uzorci 1, 2, 3, 7 i 8 uronjeni u rasvor boje u etanolu, a da je rastvor boje u etanolu nakapavan na uzorke 4, 5 i 6.

Drugi korak obuhvata ispitivanje adsorpcije molekula boje na sloj poluprovodnog oksida, pri varijaciji debljine sloja titanijum dioksida u zavisnosti od koncentracije boje rastvorene u etanolu.

Tabela 1. Razlika u obojenju referentnog uzorka i uzoraka 1-8, pri različitim koncentracijama rastvora boje i pH

Uzorak	Koncentracija boje [mol/dm ³]	pH	ΔE_{ab}^*
1	0,030	4,0	85,29
2	0,012	5,0	84,71
3	0,058	5,0	83,52
4	0,060	5,5	83,49
5	0,060	4,5	83,47
6	0,060	4,0	82,27
7	0,058	6,5	80,17
8	0,120	6,0	79,46

Tabela 2. Razlika u obojenju referentnog uzorka i uzoraka 1-4, pri različitim koncentracijama rastvora boje i debljini poluprovodnog sloja

Uzorak	Koncentracija boje [mol/dm ³]	Debljina sloja TiO ₂ [μm]	ΔE_{ab}^*
9	0,176	2 × 43	86,16
10	0,176	3 × 43	73,29
11	0,176	4 × 43	82,69
12	0,176	5 × 43	83,29
13	1,760	2 × 43	76,47
14	1,760	3 × 43	86,57
15	1,760	4 × 43	83,55
16	1,760	5 × 43	80,55

Pomoću rezultata prikazanih u tabeli 2. može se zaključiti da pri istoj koncentraciji boje od 0,176 mol/dm³, razlika u obojenju uzoraka 9-12 u odnosu na kontrolni uzorak raste povećanjem debljine sloja poluprovodnog oksida, sa izuzetkom uzorka 10, gde je razlika u obojenju najveća pri debljini sloja poluprovodnika od 2×43 μm. Takođe, može se videti da u slučaju uzoraka 13-16, pri koncentraciji od 1,760 mol/dm³, razlika u obojenju u odnosu na referentni uzorak opada povećanjem debljine sloja, sa izuzetkom uzorka 13, kome je intenzitet obojenja najmanji.

Iz preliminaranih ispitivanja može se zaključiti da na vezivanje boje za poluprovodni sloj TiO₂ utiču parametri kao što su debljina sloja poluprovodnika i pH vrednost boje. Pri većoj debljini sloja poluprovodnog oksida potrebno je koristiti veću koncentraciju boje (tabela 2.). Ukoliko je koncentracija boje manja, vezivanje boje za deblji poluprovodni sloj je slabije. Niže vrednosti pH povoljnije utiču na vezivanje boje (tabela 1.).

3.2 Merenja pod UV lampom

U cilju određivanja PV karakteristika, solarna ćelija je osvetljivana UV lampom, marke Osram Ultra Vitalux, smešom UV-A, UV-B i vidljive svetlosti, pri čemu su mereni napon i jačina generisane struje, gde je varirana otpornost potrošača. Snaga UV lampe je iznosila 300 W, dok je osvetljenost solarne ćelije iznosila približno 60 mW/cm². Efektivna površina solarne ćelije je iznosila 0,004 m². Ćelije su izlagane svetlosti 2-3 minuta. Kako bi se dokazala mogućnost korišćenja 3-cijano-1-etilhidroksi-6-hidroksi-5-(4-karboksifenilazo)-4-metil-2-piridona kao senzitizera u solarnim ćelijama, kao kontrolna, uzeta je solarna ćelija bez nanetog senzitizera na nanoporozni sloj titanijum-dioksida.

Tabela 3. *I-U vrednosti merenja solarne ćelije bez nanetog senzitizera poluprovodni sloj titanijum-dioksida*

<i>U [mV]</i>	<i>I [μA]</i>	<i>Otpornost [Ω]</i>	
434	0	otvoreno kolo	
346	14	11	× 1000
331	16	9	
311	18	7	
284	22	5	
243	28	3	
174	39	1	
115	42	11	× 100
99	48	9	
80	49	7	
63	51	5	
44	52	3	
23	54	1	
12	54	11	× 10
0	54	0	× 0

- *U* – napon
- *I* – jačina generisane struje

Tabela 4. *I-U vrednosti merenja solarne ćelije 1 koja sadrži 3-cijano-1-etilhidroksi-6-hidroksi-5-(4-karboksifenilazo)-4-metil-2-piridon kao senzitizer*

<i>U [mV]</i>	<i>I [μA]</i>	<i>Otpornost [Ω]</i>	
678	0	otvoreno kolo	
568	48	11	× 1000
548	53	9	
522	63	7	
482	75	5	
418	77	3	
304	89	1	
221	91	11	× 100
193	94	9	
163	100	7	
130	105	5	
95	113	3	
53	122	1	
30	126	11	× 10
0	130	0	× 0

Iz tabele 4. može se videti da je napon otvorenog kola kod solarne ćelije koja poseduje senzitizer 678 mV i veći je nego u slučaju kad ne poseduje senzitizer, gde iznosi 434 mV. Takođe, maksimalna jačina generisane struje solarne ćelije 1 iznosi 126 μA, dok struja kratkog spoja iznosi 130 μA, dok su kod referentne solarne ćelije te vrednosti po 54 μA.

Iz tabele 5. može se videti da je napon otvorenog kola kod solarne ćelije koja poseduje senzitizer 665 mV i veći je nego u slučaju kad ne poseduje senzitizer, gde iznosi 434 mV. Takođe, maksimalna jačina generisane struje solarne ćelije 2 iznosi 154 μA, dok struja kratkog spoja iznosi 164 μA, dok su kod referentne solarne ćelije te vrednosti po 54 μA.

Iz tabele 6. može se videti da je napon otvorenog kola, kod solarne ćelije kod koje je elektrolit nakapan nakon nanošenja senzitizera na titanijum-dioksid, 616 mV i da je niži nego napon otvorenog kola solarne ćelije kod koje je merenje vršeno 5 minuta nakon nakapavanja elektrolita, u čijem slučaju iznosi 669 mV. Sa druge strane, vrednost jačine generisane struje je veća u slučaju kada je merenje vršeno 5 minuta nakon nakapavanja elektrolita, nego u slučaju merenja neposredno nakon nakapavanja i iznose 110 μA i 94 μA.

U tabeli 7. sumirane su osnovne karakteristike ispitivanih solarnih ćelija.

Tabela 5. *I-U vrednosti merenja solarne ćelije koja sadrži 3-cijano-1-etilhidroksi-6-hidroksi-5-(4-karboksifenilazo)-4-metil-2-piridon kao senzitizer*

U [mV]	I [μ A]	Otpornost [Ω]	
665	0	otvoreno kolo	
586	24	11	$\times 1000$
570	28	9	
548	33	7	
516	41	5	
464	54	3	
360	81	1	
257	104	11	$\times 100$
224	108	9	
192	116	7	
155	125	5	
114	135	3	
64	148	1	
36	154	11	$\times 10$
0	164	0	$\times 0$

Tabela 5. *I-U vrednosti merenja solarne ćelije koja sadrži 3-cijano-1-etilhidroksi-6-hidroksi-5-(4-karboksifenilazo)-4-metil-2-piridon kao senzitizer*

U [mV]	I [μ A]	U [mV]*	I [μ A]*	Otpornost [Ω]	
616	0	669	0	otvoreno kolo	
518	20	530	21	11	$\times 1000$
498	24	501	24	9	
470	28	470	28	7	
435	34	427	34	5	
397	44	364	43	3	
280	62	258	58	1	$\times 100$
190	78	175	72	11	
166	82	153	75	9	
140	85	128	79	7	
110	90	102	83	5	
80	94	73	87	3	
44	101	40	92	1	$\times 10$
25	104	22	93	11	
0	110	0	94	0	$\times 0$

Tabela 7. *Eksperimentalno dobijeni podaci PV karakteristika solarnih ćelija sa 3-cijano-1-etilhidroksi-6-hidroksi-5-(4-karboksifenilazo)-4-metil-2-piridonom kao senzitizerom*

Uzorak	J_{sc} [mA/cm ²]		U_{oc} [mV]		P_{max} [μ W]		FF		η [%]	
1	0,0325		678		36,15		0,41		0,03	
2	0,041		665		29,16		0,27		0,025	
3	0,027*	0,023**	616*	669**	17047*	15,62**	0,26*	0,25**	0,014*	0,013**

* merenja izvršena neposredno nakon nakapavanja elektrolita

**merenja izvršena 5 minuta nakon nakapavanja elektrolita

- J_{sc} – gustina generisane struje kratkog spoja
- U_{oc} – napon otvorenog kola
- P_{max} – maksimalna snaga solarne ćelije
- FF – faktor punoće
- η – efikasnost solarne ćelije

4 Zaključak

Cilj ovog rada je bilo ispitivanje mogućnosti korišćenja 3-cijano-1-etilhidroksi-6-hidroksi-5-(4-karboksifenilazo)-4-metil-2-piridona kao senzitizera u izradi solarnih ćelija senzitiviziranih bojom. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da je došlo do adsorpcije boje na sloj poluprovodnog oksida. Optimalna pH vrednost piridonske azo boje za adsorpciju na poluprovodni sloj titanijum-dioksida je 4,0, dok koncentracija boje zavisi od debljine poluprovodnoj sloja oksida. Takođe, na

osnovu izmerenih vrednosti jačine generisane struje i napona, kao i izračunatih vrednosti snage solarne ćelije, utvrđeno je da 3-cijano-1-etilhidroksi-6-hidroksi-5-(4-karboksifenilazo)-4-metil-2-piridon ima ulogu senzitizera u solarnim ćelijama senzitiviziranim bojom. Glavna mana ovakve solarne ćelije kao fotonaponskog uređaja je mala efikasnost, stoga dalja istraživanja treba usmeriti ka optimizaciji samog senzitizera, kao i metoda nanošenja senzitizera na sloj poluprovodnog oksida.

Zahvalnica

Istraživanja u ovom radu izvršena su u okviru aktivnosti na projektu OI 172013, koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

5 Lista skraćenica

FF – faktor punoće solarne ćelije
I – jačina generisane električne struje solarne ćelije
 J_{SC} – gustina generisane struje kratkog spoja
 P_{max} – maksimalna snaga solarne ćelije
U – napon solarne ćelije
 U_{OC} – napon otvorenog kola (solarne ćelije)
 ΔE_{ab}^* – apsolutna razlika boja (razlika u obojenosti)
 η – efikasnost solarne ćelije

6 Literatura

- [1] **Chudgar R.J., J. Oakes**, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2003.
- [2] **Shukla J. S., P. Bhatia**, *Journal of Indian Chemical Society*, 55, 281-283, 1978.
- [3] **Tilak B. D., N. R. Ayyangar, U. S. Rao**, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry, *Indian Journal of Chemistry*, 23, 18-23, 1984.
- [4] **J. Mirković**, *Strukturne i solvatohromne karakteristike 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-1-supstituisanih-2-piridona: Eksperimentalna i kvantno-hemijska proučavanja*, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija, 2015.
- [5] **Ertan N., P. Gürkan**, *Synthesis and Properties of some Azo Dyes and their Cu(II) Complexes*, *Dyes and Pigments*, No. 2, 137-147, 1997.
- [6] *Dye solar cells for real, The Assembly Guide for Making Your Own Solar Cells*, Solaronix, 2012.
- [7] *A guide to understanding color communication*, X-Rite, 2007.
- [8] **I. Pinčjer**, *Razvoj dinamičkog modela kontrole procesnih parametara postupaka rastriranja i njihov uticaj na otisak kao stimulus*, doktorska disertacija, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija, 2015.