

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**NANOS IN MOREBITNI VPLIV SAMOČISTILNE TANKE
PLASTI TiO_2 - SiO_2 NA IZKORISTEK
FOTONAPETOSTNEGA MODULA**

DIPLOMSKO DELO

Anja SOKLIČ

Mentor: prof. dr. Urška Lavrenčič Štangar
Nova Gorica, 2011

IZJAVA

Izjavljam, da je diplomsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela. Rezultati, ki so nastali v okviru skupnega raziskovanja z drugimi raziskovalci, ali so jih prispevali drugi raziskovalci (strokovnjaki), so eksplicitno prikazani oziroma navedeni (citirani) v diplomskem delu.

Anja Soklič

ZAHVALA

Mentorici prof. dr. Urški Lavrenčič Štangar se zahvaljujem za zgled pri raziskovanju in strokovno pomoč ter nasvete pri nastajanju diplomskega dela. Za spremljanje delovanja sončnih celic in pomoč pri komentiranju rezultatov se zahvaljujem g. Dejanu Ketišu iz Cinkarne Celje, za vso pomoč pri eksperimentalnem delu pa Marku Keteju, ki mi je prijazno priskočil na pomoč v vsakem trenutku.

POVZETEK

Razvoj fotovoltaike poteka v smeri povečevanja izkoristka sončnih celic, kar se odraža v rabi novih materialov in konceptov delovanja. V zgodovini razvoja sončnih celic je titanov dioksid (TiO_2) kot polprevodni material prisoten že kar nekaj časa, vendar ne v obliki samočistilnih površin. TiO_2 - SiO_2 prevleke so se v okoljskih aplikacijah izkazale kot dobre protizarositvene, samočistilne in antimikrobne površine zaradi svojih fotokatalitskih in fotoinduciranih superhidrofilnih lastnosti. Princip samočistilnosti temelji na fotokatalitski mineralizaciji organskih snovi, superhidrofilna površina pa omogoča sprotno odplakovanje molekul nečistoče. Namen tega diplomskega dela je bilo ugotoviti, če samočistilna prevleka na fotovoltaičnem modulu poveča njegov izkoristek ob predpostavki, da je le-ta odvisen od čistosti površine. Strukturne in morfološke značilnosti TiO_2 - SiO_2 prevleke, poimenovane UNG10-7C, so bile analizirane z UV-Vis spektrofotometrijo, rentgensko difrakcijo, FT-IR spektroskopijo in vrstično elektronsko mikroskopijo, fotokatalitska aktivnost pa je bila potrjena z meritvami kontaktnih kotov ter fluorescentno metodo. Prevleko UNG10-7C smo nanесли na enega izmed dveh Bisolovih fotovoltaičnih modulov, ki smo jih izpostavili zunanjim pogojem na strehi Cinkarne Celje v obdobju dveh mesecev, ter spremljali tokovno-napetostne karakteristike za primerjavo. V tako kratkem času se razlike na izkoristku modulov niso pokazale, izkazalo se pa je, da sama prevleka ne otežuje absorpcije svetlobe v silicijevi sončni celici.

KLJUČNE BESEDE

Sončne celice, izkoristek, TiO_2 -fotokataliza, samočistilne površine, TiO_2 - SiO_2 prevleka

ABSTRACT

The development of photovoltaics is directed towards the increase of the efficiency of solar cells, which reflects in the use of new materials and new operation concepts. Titanium dioxide (TiO_2) as a semiconductor is in the history of solar cells present for quite some time, but not in the form of self-cleaning surfaces. TiO_2 - SiO_2 coatings used in environmental applications proved to be good antifogging, self-cleaning and antimicrobial surfaces due to their photocatalytic properties and photoinduced superhydrophilicity. Principles of self-cleaning actions are based on the photocatalytic mineralization of organic matter and its additional removal (as well as removal of other impurities) due to high hydrophilicity of the surface. The purpose of Diploma thesis was to determine if self-cleaning coating on the photovoltaic module increases its efficiency, assuming that the efficiency depends on the cleanliness of the surface. Structural and morphological characteristics of TiO_2 - SiO_2 coating, named UNG10-7C, were analyzed by UV-Vis spectrometry, X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy and scanning electron microscopy, whereas photocatalytic activity was confirmed by measurements of contact angles and by the fluorescence method. Coating UNG10-7C was deposited on one of the two Bisol photovoltaic modules, which were exposed to external conditions on the roof of Cinkarna Celje for two months and current-voltage characteristics were monitored for comparison. In such a short time, the differences in the efficiency of modules have not shown, however, it turned out that the coating itself does not reduce the light absorption in silicon solar cell.

KEY WORDS

Solar cells, efficiency, TiO_2 -photocatalysis, self-cleaning surfaces, TiO_2 - SiO_2 coatings

KAZALO VSEBINE

1	UVOD.....	4
1.1	Namen naloge.....	5
2	TEORETIČNE OSNOVE.....	6
2.1	Sončne celice.....	6
2.1.1	Polprevodniki.....	6
2.1.2	Princip delovanja silicijevih sončnih celic.....	11
2.1.3	Zgradba sončnih celic.....	13
2.1.4	Tipi sončnih celic.....	13
2.1.5	Moduli sončnih celic.....	16
2.1.6	Tokovno – napetostne karakteristike sončnih celic.....	16
2.2	Fotokataliza.....	17
2.2.1	TiO ₂ - fotokataliza.....	18
3	EKSPERIMENTALNI DEL.....	22
3.1	Priprava vzorcev in karakterizacija.....	22
3.1.1	Priprava sola za hidrofilne površine.....	22
3.1.2	Nanos tankih plasti.....	22
3.1.3	Uporabljene analizne metode.....	24
3.2	Fotokatalitska razgradnja.....	26
3.2.1	Meritve kontaktnih kotov.....	26
3.2.2	Fluorescenčna metoda.....	26
3.3	Sistem spremljanja tokovno-napetostnih karakteristik fotovoltaičnih panelov.....	27
4	REZULTATI IN RAZPRAVA.....	29
4.1	Fizikalne in strukturne karakteristike samočistilne prevleke.....	29
4.1.1	Prepustnost.....	29
4.1.2	FT-IR.....	30
4.1.3	Rentgenska difrakcija.....	31
4.1.4	Vrstična elektronska mikroskopija.....	32
4.2	Fotokatalitske lastnosti samočistilne prevleke.....	33
4.2.1	Kontaktne koti.....	33
4.2.2	Fluorescenčna metoda.....	34
4.3	Tokovno-napetostne karakteristike fotovoltaičnih panelov.....	36
5	ZAKLJUČKI.....	40
6	VIRI.....	41

SEZNAM SLIK

- Slika 1:** Valenčna lupina atomov
Slika 2: Kovalentna povezava silicijevih atomov v urejeno strukturo
Slika 3: Razpored energijskih pasov
Slika 4: n-tip polprevodnika
Slika 5: p-tip polprevodnika
Slika 6: Gibanje vrzeli
Slika 7: Poljski tok
Slika 8: Difuzijski tok
Slika 9: Polprevodnika pred združitvijo
Slika 10: Difuzijski tok pri združitvi p- in n-tipa polprevodnikov
Slika 11: Rekombinacija elektronov in vrzeli na stiku
Slika 12: Smer električnega polja in zaporna plast na sredini
Slika 13: Princip delovanja silicijevih sončnih celic, ki delujejo na osnovi p-n spoja dopiranih polprevodnikov
Slika 14: Silicijeva sončna celica
Slika 15: Večslojna tankoplastna sončna celica iz a-Si
Slika 16: Princip delovanja in zgradba Grätzlove sončne celice
Slika 17: Zgradba fotonapetostnega modula
Slika 18: Karakteristični podatki sončne celice
Slika 19: Glavni procesi, ki potekajo v delcu polprevodnika
Slika 20: Kristalinične strukture TiO₂
Slika 21: Fotomineralizacija organskih snovi
Slika 22: Fotosterilizacija
Slika 23: Fotoinducirana superhidrofilnost
Slika 24: Hidrofilnost prevleke
Slika 25: Nanos prevleke s tlačnim razpršilnikom
Slika 26: Merjenje kontaktnih kotov
Slika 27: Tvorba fluorescentne HTPA v reakciji med fotogeneriranimi vrzelmi in TPA
Slika 28: Sistem dveh PV modulov in ustreznih analizatorjev
Slika 29: PV panela na strehi Cinkarne Celje
Slika 30: Žarnice kot breme v sistemu
Slika 31: Prepustnost dveh vzorcev stekel za vidno in UV-svetlobo
Slika 32: Prepustnost napršenega vzorca in steklo brez prevleke za vidno in UV-svetlobo
Slika 33: FT-IR spektri treh različnih vzorcev prahu
Slika 34: SiO₂ vezivo
Slika 35: Suspenzija TiO₂
Slika 36: Standard za anatas
Slika 37: TiO₂-SiO₂ sol
Slika 38: SiO₂ vezivo kot prah
Slika 39: Suspenzija TiO₂ iz Cinkarne Celje kot prah
Slika 40: TiO₂-SiO₂ sol kot tanka plast
Slika 41: Debelina TiO₂-SiO₂ plasti
Slika 42: Hitrost padanja kontaktnih kotov
Slika 43: Kinetika nastajanja HTPA pri fluorescenčni metodi
Slika 44: Konstante hitrosti nastajanja HTPA
Slika 45: Rezultati spremljanja tokovnih karakteristik PV panelov
Slika 46: Pojav očitnih razlik med paneloma zaradi slabega bremena

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Širina energijske špranje pri $T = 300\text{ K}$

Tabela 2: Rezultati meritev izhodnega toka iz PV panelov pri različnih osvetlitvah

OKRAJŠAVE

CAM = "Contact Angle Meter" = merilec kontaktnih kotov

CB = "conduction band" = prevodni pas

CC = Cinkarna CeljeDSSC = "dye sensitized solar cells" = mezoskopske fotoelektrokemijske sončne celice

EVA = etil vinil acetat

FT-IR = "Fourier Transform Infra Red" = Fourier transform infra rdeča spektroskopija

HPLC-FLD = "High Pressure Liquid Chromatography – Fluorescence Detector" =
Visokotlačna tekočinska kromatografija s fluorescenčnim detektorjem

HTPA = hidroksitereftalna kislina

PV = fotovoltaični

SEM = "Scanning Electron Microscopy" = vrstična elektronska mikroskopija

TCO = "transparent conducting oxide" = prozorna prevodna oksidna plast

TEOS = tetraetoksisilan oz. tetraetil ortosilikat

TPA = tereftalna kislina

UV-Vis = ultravijolični in vidni del spektra

VB = "valence band" = valenčni pas

XRD = "X-ray diffraction" = rentgenska difrakcija

ZDA = Združene države Amerike

1 UVOD

Raba energije se v svetu viša iz dneva v dan, saj število prebivalstva strmo narašča. Tehnologija pridobivanja energije se vedno bolj preusmerja v alternativne vire energije, ki v primerjavi s fosilnimi gorivi pomenijo poceni vir, obenem pa ne onesnažujejo okolja. Evropa daje temu še poseben poudarek zaradi energetske odvisnosti od azijskih držav. Med naravnimi viri energije je sonce glavno vodilo, ki v vsakem trenutku dovaja Zemlji 1367 W/m^2 energije (solarna konstanta), kar velja za zunanji rob atmosfere, AM0, kjer je debelina atmosfere najmanjša. Za geografsko širino 46° , kar ustreza vsem slovenskim krajem, velja sončno obsevanje približno 1350 W/m^2 (Medved in Novak, 2000). Prav neomejen vir sončne energije že od devetdesetih let 19. stoletja, ko so iznašli silicijeve sončne celice, predstavlja usmeritev tehnologije v njeno učinkovito izkoriščanje in fotovoltaika danes velja za zelo hitrorastočo gospodarsko panogo.

Fotovoltaika pomeni pretvorbo energije fotonov v električno energijo, kar nam omogočajo sončne celice. Za iznajditelja sončnih celic v fizikalnem smislu štejemo fizika Becquerela (1839), silicijeve sončne celice pa so odkrili leta 1954 v Bellovih laboratorijih v ZDA (Medved in Novak, 2000). Takrat se je začel nagel razvoj sončnih celic z namenom zmanjšati stroške proizvodnje in povečati njihov izkoristek.

Ena izmed idej povečevanja izkoristka sončnih celic je nanos samočistilnih plasti na njihovo površino, kar omogoči razgradnjo in odnašanje umazanije. Vsak košček umazanije preprečuje absorpcijo sončne svetlobe v celico, kar povzroči njihovo pregrevanje in povečevanje upora, vse to pa pomeni manjši izkoristek. Poznamo dva tipa samočistilnih površin, ki delujeta na način čiščenja z vodo. Prve so hidrofobne površine, ki s pomočjo Lotusovega efekta, torej kotaljenjem okroglih vodnih kapljic, odnašajo umazanijo. Drug tip pa predstavljajo hidrofilne površine, kjer se voda enakomerno razliva po celotni površini in čisti nesnago. V dosedanjih raziskavah so se prevleke na osnovi titanovega dioksida (TiO_2) izkazale kot izredno uspešne zaradi kombinacije fotokatalize in svojih superhidrofilnih lastnosti, kjer je poleg odplakovanja umazanije prisotna tudi kemijska razgradnja. Ključna komponenta takih prevlek je polprevodni material, običajno titanov dioksid, ki se aktivira z absorpcijo ultravijoličnega dela svetlobe (Fujishima in Honda, 1972). Zaradi pojava fotoinduciranih elektronov in vrzeli, ki potujejo na površino polprevodnika, nastanejo v kombinaciji z vlago in zračnim kisikom reaktivni hidroksilni in superoksidni radikali, ki hitro napadejo in mineralizirajo bližnje organske molekule. Sprva je fotokatalitski učinek titanovega dioksida našel uporabo kot ena od naprednih oksidacijskih tehnik pri čiščenju vode in zraka, po odkritju njihovih superhidrofilnih lastnosti pri obsevanju pa tudi kot samočistilna, protizarositvena in antimikrobna površina.

V sami fotovoltaiki je uporaba TiO_2 znana že dolgo časa (od 1970) (Richards, 2002). Sprva so ga uporabljali v debeloplastni tehnologiji sončnih celic ("screen-printed solar cells") kot protiodbojno prevleko zaradi odličnih optičnih lastnosti in nizke cene, kar je pripomoglo k večji prepustnosti vidne svetlobe in odbijanju IR-sevanja. Kasneje so ga začeli uporabljati kot material za elektronsko pasivizacijo površine sončnih celic, kar je povišalo same izkoristke zaradi zmanjšanja rekombinacij in podaljšalo njihovo življenjsko dobo (Richards, 2002). Za uporabnega se je izkazal tudi kot prozorna prevodna plast (TCO) v heterospojnih sončnih celicah, kjer je potrebno dopiranje z niobijem (Nb), najnovejše aplikacije pa so v obliki mezoskopskih sončnih celic (DSSC), kjer TiO_2 v kombinaciji z barvilom posnema proces fotosinteze (McEvoy in Grätzel, 2008). Uporabe TiO_2 kot samočistilne prevleke pri fotovoltaiki v literaturi nisem zasledila.

1.1 Namen naloge

V okviru diplomske naloge smo skušali z nanosom samočistilne $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ prevleke na fotovoltaične panele ugotoviti morebiten vpliv na izkoristek sončnih celic.

V ta namen smo si zadali naslednje cilje:

- Priprava $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sola po optimizirani nizekotemperaturni sol-gel metodi, pri čemer je kot vir TiO_2 uporabljena suspenzija anatasa v vodi proizvajalca Cinkarna Celje d.d.
- Nanos tankih plasti na mikroskopska stekla in večja stekla ter UV-VIS spektroskopske meritve vzorcev.
- Karakterizacija prahov in tankih plasti.
- Potrditev samočistilne učinkovitosti testnih vzorcev posredno z meritvami kontaktnih kotov in neposredno s fluorescenčno metodo.
- Nanos tanke plasti na fotonapetostni modul (iz silicijevih sončnih celic) površine ca. 2 m^2 proizvajalca Bisol d.d. na strehi Cinkarne Celje.
- Meritve tokovno-napetostnih karakteristik dveh modulov – brez in z nanešeno samočistilno tanko plastjo, postavljenih eden ob drugemu na prisojni legi, med in po dveh mesecih izpostavljenosti urbanemu okolju.

2 TEORETIČNE OSNOVE

2.1 Sončne celice

Sončne celice so grajene iz polprevodnih materialov, katerih električna prevodnost je med prevodnostjo izolatorjev in prevodnikov (kovin). Pomembno je, da prevajajo električni tok le pod določenimi pogoji, kot je osvetlitev, in sicer le v eni smeri, kar jih uvršča med diode. Najbolj razširjen material za izdelavo sončnih celic je silicij, saj ga je v zemeljski skorji vezanega v silikatih kar 28% (Medved in Novak, 2000).

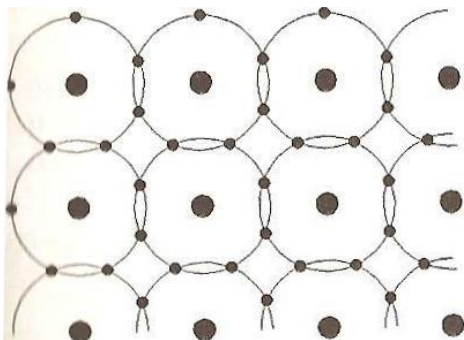
2.1.1 Polprevodniki

Polprevodniki so kristalne snovi, ki imajo brez dovedene energije lastnosti električnega izolatorja (le nekaj gibljivih elektronov), pri dovolj veliki dovedeni energiji pa imajo lastnosti slabega električnega prevodnika (Slika 1).

Silicij ima na zunanji lupini atoma štiri elektrone, ki so med seboj vezani v kovalentno vez. Vsi atomi so razporejeni simetrično in tvorijo kubično strukturo (Boyle, 2004). Vsak od atomov prispeva elektron iz zunanje lupine, da tvori kovalentno vez s sosednjim atomom. Silicijev atom mora prispevati štiri elektrone k svojim štirim sosednjim atomom, zato izgleda, kot da okrog atoma kroži osem (in ne več štiri) elektronov (Slika 2). Zaradi zapolnjene valenčne oble ima čist polprevodnik lastnost izolatorja. Ravnotežje rahlo porušimo takrat, ko polprevodniku dovajamo energijo (v obliki toplote, sevanja). Na ta način dosežemo, da bo občasno kateri od elektronov zapustil atom in stekel po polprevodniku, vendar to še ni dovolj za prevajanje električnega toka (Lorencon, 1996).

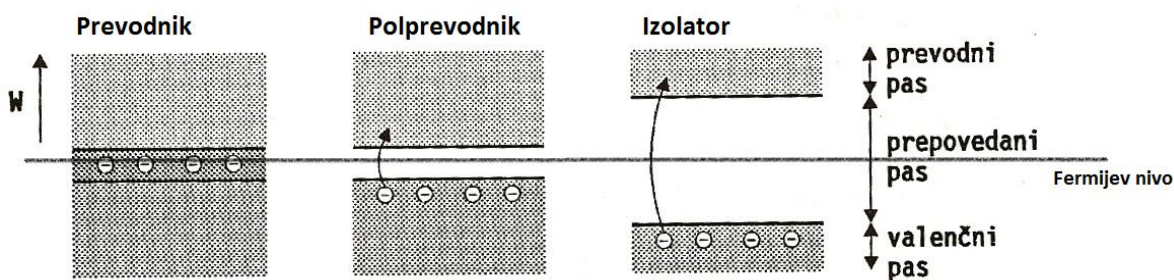


Slika 1: Valenčna lupina atomov (Lorencon, 1996: 12). Polprevodniški materiali, kot sta silicij (Si) in germanij (Ge), imajo štiri elektrone na zunanji lupini atomov. Pri teh materialih se elektron veliko lažje odtrga od valenčne oble kot pri izolatorjih, vendar še vedno ne tako enostavno, kot se to dogaja pri prevodnikih. Zato jih po električnih lastnostih uvrščamo med prevodnike in izolatorje.



Slika 2: Kovalentna povezava silicijevih atomov v urejeno strukturo (Lorencon, 1996: 13).

Energijsko stanje elektronov v atomu lahko ponazorimo s pomočjo energijskih pasov (Slika 3). Tisti elektroni, ki krožijo na zunanji lupini atoma, se energijsko nahajajo v valenčnem pasu in niso sposobni prevajati električnega toka, ker nimajo zadosti energije, da bi zapustili atom. Valenčni pas pomeni najvišjo možno energijo za elektrone pri absolutni ničli, kar poimenujemo tudi Fermijev nivo (McEvoy in Grätzel, 2008). Položaj Fermijevega nivoja je pomemben pri določanju vrste snovi (prevodnik, izolator). Pri kovinah se valenčni in prevodni pas delno prekrivata, tako da elektroni lahko brez težav prevajajo električni tok. V kolikor želimo to doseči pri polprevodnikih, moramo elektronom dovesti zadostno energijo, da iz valenčnega preskočijo v prevodni pas. Pri zelo nizkih temperaturah se polprevodnik obnaša kot izolator, saj je valenčni pas popolnoma zaseden z elektroni, medtem ko v prevodnem pasu ni nobenega. Vmes, med valenčnim in prevodnim pasom, je prepovedani pas. Čim širši je prepovedani pas, tem večjo energijo moramo dovesti atomu za preskok elektrona (Lorencon, 1996). Prepovedani pas se pogosto poimenuje tudi širina energijske špranje ali energijska razlika med valenčnim in prevodnim pasom. Pri višji temperaturi elektroni z vrha valenčnega pasu na račun energije, ki jo dobijo od nihajočih atomov, preidejo preko energijske špranje v višji energijski pas in v njem igrajo vlogo prevodniških elektronov.



Slika 3: Razpored energijskih pasov (Lorencon, 1996: 14).

Minimalna energija, ki je potrebna za absorpcijo fotona pri siliciju, je 1.12 eV, kar ustreza energijski razliki med njegovim valenčnim in prevodnim pasom (širina energijske špranje, angl. band gap). Poleg četrte (IV) skupine periodnega sistema, kamor spada silicij, lahko polprevodne materiale najdemo tudi v drugih skupinah, npr. II, III in V (McEvoy in Grätzel, 2008).

- III-V polprevodniki so skupina polprevodnikov, kjer mesta v siliciju podobni kubični kristalinični mreži zasedajo elementi III. in V. skupine (GaP, AlAs, GaAs, InP, AlSb, GaSb, InAs, InSb).
- II-VI polprevodniki so prav tako skupina binarnih polprevodnikov, ki se največ uporabljajo v optični elektroniki (ZnS, ZnSe, CdS).
- I-III-VI₂ polprevodniki so skupina ternarnih polprevodnikov, ki so še vedno predmet raziskav in razvoja tankoplastnih sončnih celic zaradi visokega absorpcijskega koeficienta (CuInS₂, CuInSe₂, CuGaSe₂).

Tabela 1 na naslednji strani predstavlja širine energijskih špranj za posamezne polprevodnike.

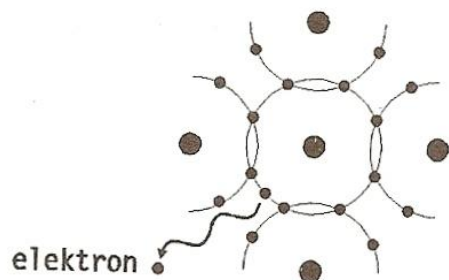
Tabela 1: Širina energijske špranje pri $T = 300K$ (Schroder, 2006: 87).

POLPREVODNIK	ŠIRINA ENERGIJSKE ŠPRANJE (eV)
Si	1.12
Ge	0.67
Diamant	5.45
GaAs	1.42
GaN	3.39
GaP	2.26
GaSb	0.72
InAs	0.36
InP	1.35
InSb	0.17
AlAs	2.16
AlSb	1.6
AlP	3.0
CdS	2.5
CdTe	1.5
PbS	0.41
PbSe	0.26
PbTe	0.32
TiO ₂	3.0 – 3.2
ZnO	3.35
ZnS	3.66
ZnSe	2.67
ZnTe	2.26

2.1.1.1 Primesi v polprevodniku

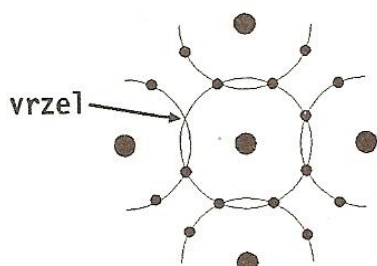
Če želimo polprevodnikom spremeniti električne lastnosti, lahko v njihovo kristalno rešetko uvajamo različne primesi oziroma nečistoče. Postopek dodajanja primesi imenujemo dopiranje in je najpomembnejši postopek pri izdelavi polprevodniških elementov.

Če med izdelavo kristala polprevodnika vnesemo petvalentne primesi, se le štiri elektroni vežejo v kovalentno vez. Preostali elektron je šibkeje vezan na atom (ima majhno energijo vezave) in ga lahko zapusti že pri sobni temperaturi ter tako postane prost. Atom primesi postane tedaj pozitiven ion, ki je nepremičen, v polprevodniku pa se iz primesi naberejo prosti elektroni, ki omogočijo prevajanje električnega toka (Slika 4). Petvalentne primesi, kot so fosfor, arzen in antimon, imenujemo donorji zaradi ustvarjanja prostih elektronov. Čim več je primesi, boljša je prevodnost polprevodnika. Vsekakor pa mora biti vsebnost primesi le nekaj odstotkov, saj bi v se v nasprotnem primeru porušila osnovna kristalna struktura. Ker prevladujejo negativni elektroni kot nosilci naboja, tak polprevodnik imenujemo n-tip polprevodnika (Lorencon, 1996). V takem tipu polprevodnika z viškom elektronov se Fermijev nivo nahaja blizu roba prevodnega pasu (predstavljeno kasneje na Sliki 13) (McEvoy in Grätzel, 2008).



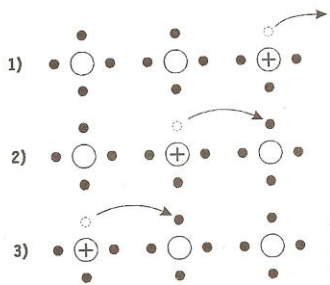
Slika 4: n-tip polprevodnika (5-valentna primes, ki postane pozitiven ion v kristalni rešetki) (Lorencon, 1996: 14).

Nasprotni naboj v polprevodniku dosežemo z uvajanjem trivalentnih primesi, ki imajo na zunanji lupini samo tri elektrone. Vsi trije se vežejo v kovalentno vez, ostane pa še eno neizpolnjeno mesto, ki pritegne elektron iz sosednjega atoma polprevodnika. Atom primesi se spremeni v negativen ion, ki je negibljiv, medtem ko zaradi njega nastane gibljiv primanjkljaj elektrona, ki lahko potuje po polprevodniku in mu pravimo vrzel (Slika 5). Polprevodnik ima v tem primeru več vrzeli kot valenčnih elektronov (Boyle, 2004). Kadar na polprevodnik delujejo električne sile, se prične vrzel (ne pa atom, ki je gibljiv) seliti v smeri električnega polja kot pozitivna elektrina. Pojav zaznamo kot električni tok. Trivalentni dopanti, kot so bor, aluminij, galij in indij, ustvarijo gibljive vrzeli, zato jim pravimo akceptorji. Ker prevladujejo pozitivne vrzeli kot nosilci električnega toka, se tak polprevodnik imenuje p-tip polprevodnika (Lorencon, 1996). Pri tem tipu polprevodnika z viškom vrzeli je Fermijev nivo spuščjen proti robu valenčnega pasu (predstavljeno kasneje na Sliki 13) (McEvoy in Grätzel, 2008).



Slika 5: p-tip polprevodnika (3-valentna primes, ki postane negativen ion v kristalni rešetki) (Lorencon, 1996: 15).

Vrzel pa se skozi polprevodnik lahko tudi giblje. Če obstaja neka vrzel, se v trenutku elektron iz sosednjega atoma polprevodnika preseli na atom trivalentne primesi. Elektronu zadostuje za to že majhna ionizacijska energija. Tako ostane atom polprevodnika brez enega atoma kot pozitiven ion. Podobno se iz bližnjega atoma preseli elektron na prazno mesto obstoječega iona. Ion pridobi manjkajoči elektron in postane nevtralen atom, ionizira pa se njegov sosed, ki mu je podaril elektron. Tako se pozitivna elektrina navidezno pomika skozi polprevodnik (Slika 6) (Lorencon, 1996). Vrzel se obnaša kot nosilec toka s pozitivnim nabojem, katerega smer je obratna toku elektronov.

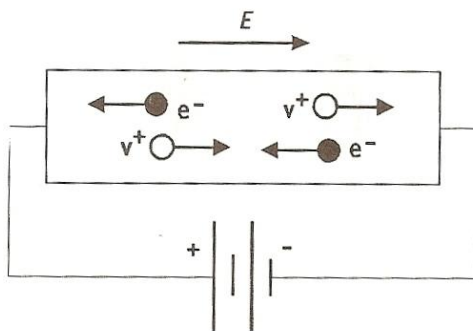


Slika 6: Gibanje vrzeli (Lorencon, 1996: 16).

Če polprevodniku dodamo enako število donorjev in akceptorjev, bodo prosti elektroni ravno zapolnili vsa prazna mesta v nastalih vrzelih. Polprevodnik bi se potemtakem obnašal kot čist polprevodnik (kot se je obnašal pred dopiranjem).

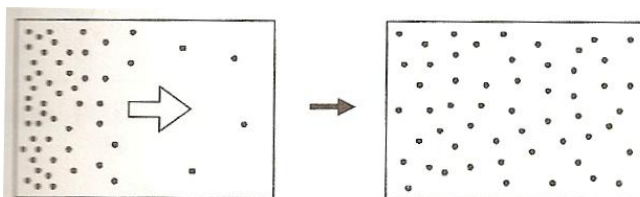
2.1.1.2 Električni tok v polprevodniku

Z dodajanjem primesi v polprevodnike dobimo pozitivne in negativne nosilce naboja, ki se gibljejo zaradi električnih sil, ki so posledica električnega polja zaradi priključene napetosti. Gibljive pozitivne elektrine – vrzeli se pričnejo gibati v smer električnega polja ($+ \rightarrow -$), negativne elektrine – elektroni pa v nasprotno smer. Električni tok, ki nastane, se imenuje poljski tok (Slika 7). Čim večje je električno polje (ali priključena napetost), tem večji je tok. Le-ta je odvisen od števila prostih nosilcev elektrine, ti pa od števila primesi (Lorencon, 1996).



Slika 7: Poljski tok (Lorencon, 1996: 16).

Poleg poljskega toka pa obstaja še difuzijski tok, ki nastane zaradi neenakomerne razporeditve nosilcev naboja po materialu (Slika 8) (Lorencon, 1996). Elektrine prehajajo s področij z večjo koncentracijo k področjem z manjšo koncentracijo. Difuzijo delcev srečamo pri plinih in tekočinah, pa tudi v polprevodniku, kjer so neurejena gibanja prostih nosilcev naboja podobna gibanju plinastih molekul (Smole, 2011).

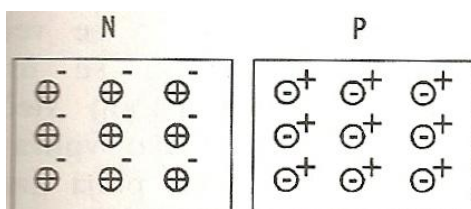


Slika 8: Difuzijski tok (Lorencon, 1996: 17).

2.1.2 Princip delovanja silicijevih sončnih celic

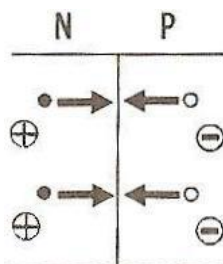
Sončna celica je zgrajena iz dveh spojenih plasti polprevodnih materialov nasprotnega naboja (p- in n-tip polprevodnika), kar predstavlja p-n homospoj.

Ko sta oba tipa polprevodnikov narazen, je v n-tipu enakomerna koncentracija prostih elektronov (negativna elektrina) in enako število pozitivnih ionov primesi, ki so nepremični. V p-tipu pa so gibljive vrzeli (primanjkljaj elektrona oz. pozitivna elektrina) in enako število negativnih ionov primesi, ki so nepremični (Slika 9).



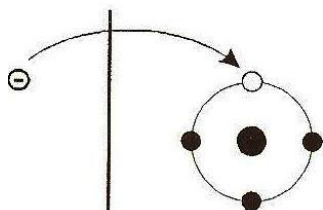
Slika 9: Polprevodnika pred združitvijo (Lorencon, 1996: 17).

V trenutku spojitve p in n-tipa se zaradi razlik v koncentraciji elektronov in vrzeli pojavi difuzijski tok. Prosti elektroni namreč iz n-tipa odtekajo v p-tip polprevodnika, ker jih je tam manj, obratno pa se iz enakega razloga gibljejo vrzeli. Tako nepremični pozitivni ioni ostanejo v n-tipu, negativni ioni pa v p-tipu polprevodnika (Slika 10) (Lorencon, 1996). Pri p-n spoju so v n-tipu polprevodnika energijski pasovi upognjeni navzgor, v p-tipu pa navzdol (Kaneko in Okura, 2002).



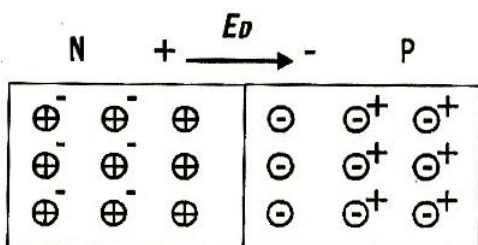
Slika 10: Difuzijski tok pri združitvi p- in n-tipa polprevodnikov (Lorencon, 1996: 19).

Na stični površini p- in n-tipa polprevodnika prihaja do rekombinacij, kjer se vrzel združi z elektronom, kar pa povzroči izgubo naboja (Slika 11) (Carp, 2004). Ker se je elektron iz n-tipa rekombiniral, je za njim ostal pozitiven ion. Na ta način postaja n-tip polprevodnika vse bolj pozitiven, p-tip polprevodnika pa vse bolj negativen, ker se zaradi rekombinacij vrzeli povečuje število nepremičnih negativnih ionov. Neenakomerno razporejen naboj ustvari električno polje, ki ima smer od pozitivnega naboja (zaradi pozitivnih ionov) v n-tipu proti negativnemu naboju (zaradi negativnih ionov) v p-tipu polprevodnika (Lorencon, 1996).



Slika 11: Rekombinacija elektronov in vrzeli na stiku (Lorencon, 1996: 18).

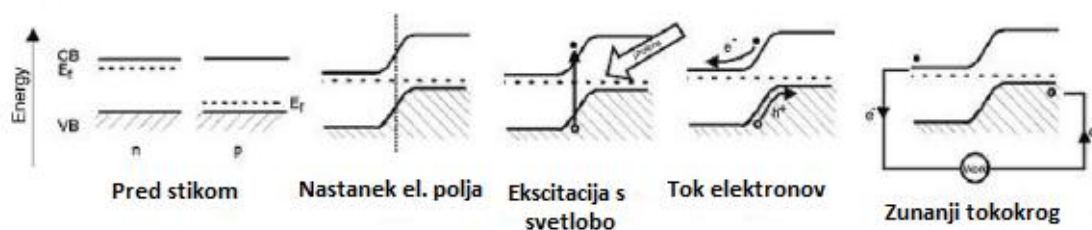
Jakost električnega polja se večja z nadaljevanjem rekombinacij. Smer električnega polja deluje na elektrine zaviralno, tako da pri določeni vrednosti zaustavi odtokanje (Slika 12). Območju, kjer se ustvari ravnovesno stanje, rečemo zaporna plast oziroma prehodno ali osiromašeno področje. Osiromašeno zato, ker se v njem ne zadržujejo proste elektrine (Lorencon, 1996). Pri združitvi se oblikujeta dva različna valenčna in prevodna pasova (Fermijev nivo se izenači), kar zadrži prodiranje elektronov iz n-sloja v p-sloj in obratno (Slika 13) (Medved in Novak, 2000).



Slika 12: Smer električnega polja in zaporna plast na sredini (Lorencon, 1996: 19).

Dokler sončna celica ni osončena, so elektroni in vrzeli v mirovanju zaradi električnega polja v zaporni plasti p-n spoja. Takoj ko je celica obsijana, absorbirani fotoni z zadostno energijo (pri siliciju je največja $\lambda = 1.15 \mu\text{m}$) vzbudijo atome, kar pomeni, da se elektroni iz valenčnega premaknejo v prevodni pas, za seboj pa pustijo pozitivno nabite vrzeli. Fotoni z manjšo energijo (večjo valovno dolžino λ) potujejo skozi celico, fotoni z večjo energijo pa vzbudijo elektrone, ampak obenem višek energije sproščajo v obliki toplote, kar zmanjšuje učinkovitost sončne celice (Medved in Novak, 2000). Glede na energijski spekter sončnega sevanja, kjer največ energije prispe na Zemljo v intervalu rumeno-zelene svetlobe (energija fotonov okrog 1.5 eV), so za uporabo v fotovoltaiki najbolj primerni polprevodniki s tako širino energijske špranje (glej Tabela 1) (Boyle, 2004).

Vzbujeni elektroni zaradi električne sile potujejo "navzdol" v n-sloj polprevodnika, vrzeli pa "navzgor" v p-sloj. Elektroni nato potujejo do zunanje roba polprevodnika, kjer stečejo po zunanjem tokokrogu in lahko opravijo električno delo. Zatem se na p-strani polprevodnika vrnejo in rekombinirajo z vrzeli (Boyle, 2004). Mehanizem delovanja sončne celice je predstavljen na spodnji sliki (Slika 13).



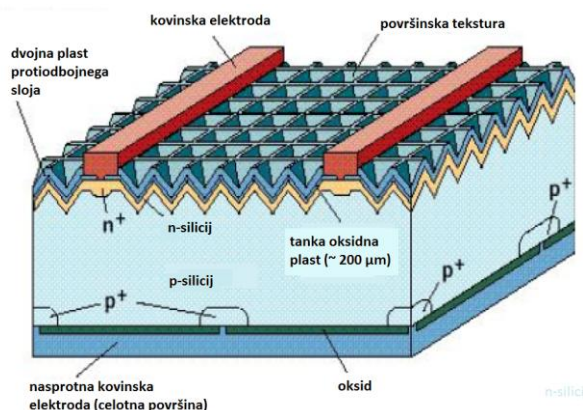
Slika 13: Princip delovanja silicijevih sončnih celic, ki delujejo na osnovi p-n spoja dopiranih polprevodnikov. S pomočjo absorpcije energije fotonov svetlobe lahko izkoriščamo električno energijo vzbujenih elektronov (Carp, 2004: 55).

Električna energija, ki nastane v vzbujenih polprevodnikih, mora biti na voljo zunanjemu električnemu tokokrogu. To separacijo nabojev dosežemo, če polprevodnik spojimo z drugim materialom, ki ima drugačen mehanizem prevajanja. Primeri:

- s kovino preko Schottky spoja (večja učinkovitost zaradi nizkega padca napetosti),
- elektrolit v fotoelektrokemijski celici,
- s kemijsko različnim prevodnikom, kar predstavlja heterospoj,
- z istim materialom, ki pa ima večino nosilcev naboja nasprotne polarnosti, kar predstavlja homospoj, npr. silicijev p-n homospoj (McEvoy in Grätzel, 2008).

2.1.3 Zgradba sončnih celic

Sončno celico dobimo, če na zgornjo stran n-sloja in spodnjo stran p-sloja postavimo nasprotni elektrodi (primer na Sliki 14). Na zgornji strani n-sloja mora biti kovinska elektroda rešetkasta, da ne prekriva več kot 5% površine in tako minimalno vpliva na prodiranje fotonov v notranjost celice. Debelina n-sloja ($\sim 0.2 \mu\text{m}$) je bistveno manjša od debeline p-sloja ($\sim 0.3 \text{ mm}$). Večjo absorpcijo fotonov lahko dosežemo tudi s protiodbojnim (antirefleksijskim) slojem, s katerim je prevlečena površina in samo teksturo površine. Spodnjo stran p-sloja v celoti prekrijemo s kovinsko površino, ki predstavlja elektrodo (Medved in Novak, 2000). Izgube zaradi rekombinacije na površini lahko zmanjšamo s tanko oksidno plastjo ($\sim 200 \mu\text{m}$) na površini p- in n-sloja (McEvoy in Grätzel, 2008).



Slika 14: Silicijeva sončna celica z visokim izkoristkom (McEvoy, Grätzel, 2008: 107).

2.1.4 Tipi sončnih celic

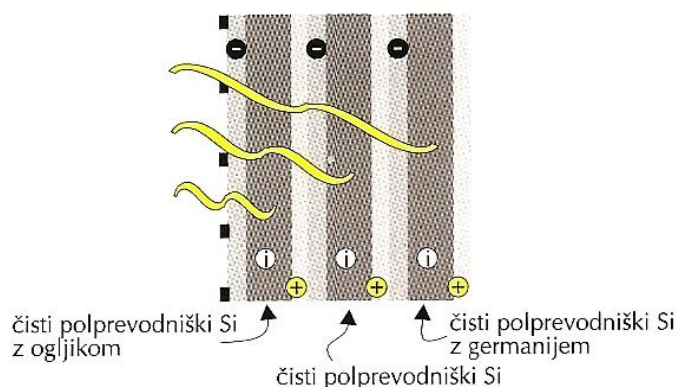
Poznamo več različnih vrst sončnih celic, ki se med seboj razlikujejo glede na uporabljen polprevodniški material in tehnologijo priprave. Večina današnjih sončnih celic je izdelanih iz silicija, ki je primerno dopiran.

Celice z največjim izkoristkom so monokristalne silicijeve sončne celice, ki v laboratorijskih pogojih dosežejo izkoristke tudi do 25% (Green s sod., 2010), v serijski proizvodnji pa med 15 in 17.5% (Medved in Novak, 2000). Njihova slaba lastnost je visoka cena, saj jih izdelujejo iz počasi rastočega silicijevega kristala (ingot) pri visokih temperaturah (1300°C), ki ga dopirajo z borom in fosforjem.

Naslednji tip silicijevih sončnih celic so polikristalne celice, ki v laboratorijih dosegajo izkoristke do 21% (Green s sod., 2010), v splošni uporabi pa med 11.3 in 15% (Medved in Novak, 2000). Izdelava je podobna kot pri monokristalnih silicijevih celicah, le da je ingot sestavljen iz številnih manjših kristalov silicija, tako da so tudi cenejše. Izkoristki so nižji zaradi notranjega upora na robovih posameznih kristalov.

Debelina monokristalnih in polikristalnih silicijevih sončnih celic je nekaj sto μm , s čimer je zagotovljena dobra absorpcija fotona. Obstajajo pa tudi tako imenovane polikristalne silicijeve sončne celice, kjer so z debelino približno 20 μm in posebno tehniko lovljenja fotonov uspeli doseči odlično absorpcijo fotonov. Izkoristki takšnih celic v laboratorijih so do 17% (Green s sod., 2010), v serijski proizvodnji pa 9 do 11% (Medved in Novak, 2000), vendar so zaradi manjše porabe materiala cenejše.

Poleg kristalnega silicija je za izdelavo sončnih celic primeren tudi amorfen silicij (a-Si), ki mu dodajo vodik za lažje dopiranje. Izdelava amorfnih silicijevih celic je energetsko varčnejša, saj poteka nanos silicija iz plazme silana (SiH_4) na nosilno plast (steklo, keramika, plastika, itd.) pri temperaturi 300°C . Izkoristki so nižji in v laboratorijskih pogojih znašajo do 12%, v širši rabi pa le 5 do 7% (Medved in Novak, 2000). Čeprav so poceni in enostavne za pripravo, imajo veliko negativno lastnost, saj imajo slabšo obstojnost in se jim izkoristek že po nekaj mesecih zmanjša na 4%. Ozko energijsko območje za absorpcijo fotonov pri amorfnem siliciju lahko razširimo z izdelavo več zaporednih p-n spojev, med katere vstavimo čisti amorfn silicij (intrinzični) z dodatki. Na ta način dobimo večslojne (ang. multi-junction solar cells) sončne celice. Pomen dodatkov v intrinzičnem siliciju je absorpcija fotonov, ki jih a-Si ne bi absorbiral, npr. silicij z ogljikom absorbira fotone z manjšo valovno dolžino (modro svetlobo) in prepušča fotone z daljšo valovno dolžino, silicij z germanijem pa absorbira fotone z večjo valovno dolžino (rdečo svetlobo) (Slika 15) (Medved in Novak, 2000).

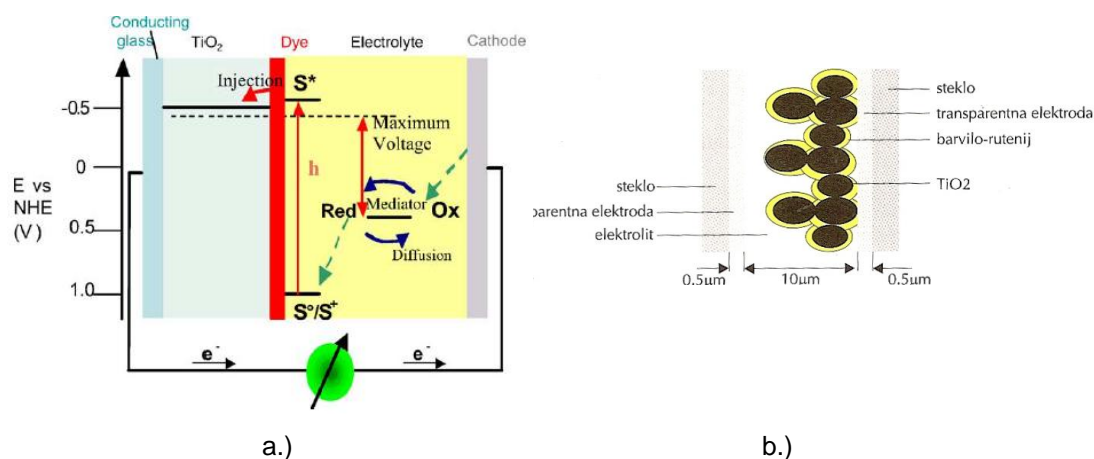


Slika 15: Večslojna tankoplastna sončna celica iz a-Si (Medved in Novak, 2000: 141).

Poleg silicija je med polprevodniškimi materiali še nekaj drugih, ki so primerni za izdelavo sončnih celic. GaAs ima podobno strukturo kot silicij, ampak ima višjo absorptivnost, kar pomeni, da so tudi izkoristki višji. Laboratorijske vrednosti so do 27.2% (Green s sod., 2010), komercialne pa do 20% (Medved in Novak, 2000). Zaradi nerazvite tehnologije izdelave in redkejših materialov je ta tip sončnih celic dražji od silicijevih. Je pa bolj uporaben za sisteme s koncentriranjem svetlobe zaradi ohranjanja izkoristka pri višanju temperature.

Najtanjše sončne celice so zgrajene iz bakrovega indijevega diselenida (CuInSe_2 oz. CIS) ali kadmijevega telurida (CdTe), ki v laboratorijskih razmerah dosegajo izkoristke tudi do 20% (Green s sod., 2010). V primerjavi s celicami iz a-Si so te še tanjše, ker bolje absorbirajo fotone, izkoristek pa s časom ne upada. Njihova slaba lastnost je, da je indij zelo drag (ampak so količine majhne), kadmij je zelo strupen, strupeni pa so tudi plini v sami proizvodnji.

Med novejšimi iznajdbami so Grätzlove sončne celice (ang. DSSC – dye sensitized solar cells), ki posnemajo sistem delovanja fotosinteze. Osnova takih sončnih celic je nanoporozni TiO_2 , ki je oplasčen z barvilom rutenijevim kompleksom, s čimer se poveča območje absorpcije fotonov. TiO_2 z veliko površino je oblit z elektrolitom, katerega na obeh straneh obdajata prosojni elektrodi. Absorbirani fotoni vzbujajo elektrone barvila, ki vstopajo v plast TiO_2 , od tam pa na elektrodo in po zunanjem tokokrogu nazaj na nasprotno elektrodo. Vzburjeni elektron v barvilu nadomestijo elektroni iz elektrolita (ionske tekočine ali trden elektrolit) (Grätzel, 2004), ki vsebuje ione jodida (Slika 16 a. in 16 b.) Glavne prednosti takega tipa sončnih celic so nizka cena, okolju prijazni materiali, temperaturna stabilnost ter stalno naraščanje izkoristka – danes znaša najvišji laboratorijski izkoristek 11% (Green s sod., 2010).



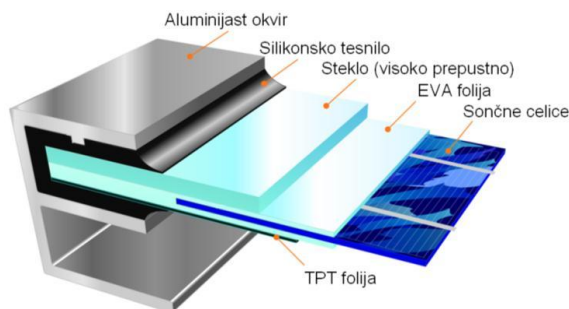
Slika 16: Princip delovanja (Grätzel, 2004: 4) in zgradba Grätzlove sončne celice (Medved, 2000: 142).

Za vse omenjene silicijeve sončne celice je značilno, da absorbirajo svetlobo z valovno dolžino največ $1.15 \mu\text{m}$, kar pomeni, da se vsi fotoni z manjšo energijo (večjo valovno dolžino) v sončni celici pretvorijo v odvečno toploto. Ena izmed sodobnih zamisli je razvoj toplotnih celic, ki bi bile sposobne absorbirati tovrstno elektromagnetno valovanje. V praksi bi to pomenilo, da bi jih mogoče lahko uporabljali za izkoriščanje odvečne toplote v zgorevalnih napravah v obliki kogeneracije, s čimer bi bistveno povišali izkoristke.

V fazi razvoja so tudi organske sončne celice, ki jih sestavljajo organski polimeri z dodanimi organskimi molekulami za absorpcijo fotonov in prenos elektronov. Njihova velika prednost je nizka cena, imajo pa še zelo nizke izkoristke (5.4% v laboratorijih) (Green s sod., 2010) in so neobstoje pod zunanjimi pogoji.

2.1.5 Moduli sončnih celic

Posamezna sončna celica je sposobna tvoriti enosmerni tok nizke napetosti (0.5 – 0.7 V) (Medved in Novak, 2000), zato jih med seboj zaporedno povežemo v module. Le-ti so sestavljeni iz dveh plasti mehansko in toplotno odpornega stekla, med katerima so sončne celice zalite z enkapsulacijsko snovjo (npr. EVA – etil vinil acetat), ki preprečuje oksidacijo, vdor zračne vlage in zagotavlja odpornost pred UV žarki. Z zunanje strani je steklo zatesnjeno s kovinskim okvirjem (Slika 17).



Slika 17: Zgradba fotonapetostnega modula (Bisol, 2011).

Ker celotna površina modulov ni prekrita s sončnimi celicami, je njihov izkoristek nižji v primerjavi s samimi celicami. Pri sestavljanju panelov je potrebno paziti, da med seboj zaporedno vežemo le sončne celice z enakimi karakteristikami, saj lahko ena sama celica z veliko upornostjo vpliva na celoten sistem.

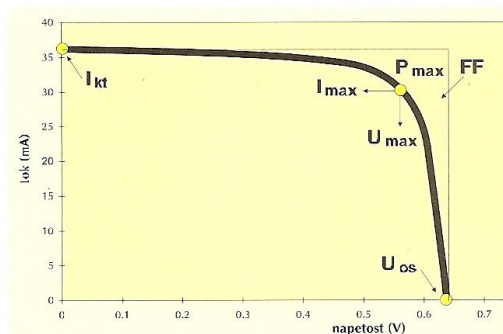
2.1.6 Tokovno – napetostne karakteristike sončnih celic

Sončne celice so polprevodniške diode in zanje je značilna diodna karakteristika. Vsaka sončna celica ima značilne podatke (Slika 18):

- Napetost odprtih sponk (U_{os}); to je maksimalna napetost pri preskusnih pogojih, ko je tokokrog razklenjen.
- Kratkostični tok (I_{kt}); to je največji tok, ki teče pri preskusnih pogojih v sklenjenem tokokrogu brez električne upornosti.

- Največja moč (P_{max}); je največja moč sončne celice, ki jo določimo kot produkt
- $$P_{max} = I_{max} \cdot U_{max} \quad (2.1)$$

- Faktor pravoktonosti krivulje diodne karakteristike sončne celice (FF)
- $$FF = P_{max} / I_{kt} \cdot U_{os} \quad (2.2)$$



Slika 18: Karakteristični podatki sončne celice (Medved, 2000: 143).

Vse omenjene karakteristike sončnih celic se izračunavajo na podlagi mednarodnih standardov:

- Gostota sončnega ali umetnega sevanja je 1000 W/m^2 .
- Spekter umetnega sončnega sevanja je enak sončnemu spektru pri AM 1.5.
- Temperatura okolice je 25°C . (Medved in Novak, 2000)

Izkoristek sončnih celic (η) se izračuna glede na prejeto in oddano moč.

$$P_{\text{prejeta}} = 1000 \text{ W/m}^2 \cdot A \quad [\text{W}]; A \text{ je površina panela v m}^2 \quad (2.3)$$

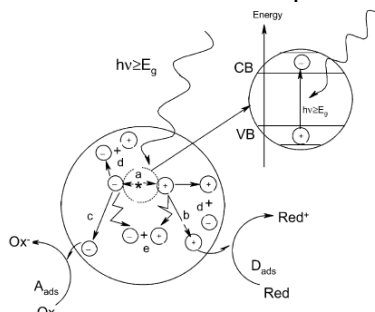
$$P_{\text{oddana}} = P_{\text{max}} = I_{\text{max}} \cdot U_{\text{max}} \quad (2.4)$$

$$\eta = P_{\text{oddana}} / P_{\text{prejeta}} \cdot 100\% \quad [\%] \quad (2.5)$$

2.2 Fotokataliza

Fotokataliza je ena izmed naprednih oksidacijskih metod, ki pomeni katalizo fotokemičnih reakcij, kjer hkrati potekata dve vrsti reakcij. Prva je oksidacija zaradi fotogeneriranih vrzeli, druga pa redukcija zaradi fotogeneriranih elektronov na površini polprevodnika. Nastanek parov vrzel/elektron vodi do nastanka močnih primarnih oksidantov, kot sta superoksidni anion in hidroksilni radikal. Poznamo dve vrsti fotokatalize in sicer homogeno ter heterogeno. Za homogeno fotokatalizo je značilno, da sta reakcijska mešanica in katalizator v istem agregatnem stanju, pri heterogeni fotokatalizi pa sta fazi ločeni, kjer trden katalizator običajno predstavljajo polprevodniki. Med heterogeno fotokatalizo spada tudi TiO_2 – fotokataliza.

Fotokatalitske reakcije, ki potekajo v delcu polprevodnika, lahko razložimo na spodnji sliki (Slika 19). (a) Absorpcija fotona z energijo večjo od energijske špranje povzroči nastanek elektrona na prevodnem pasu in vrzeli na valenčnem pasu. (b) Fotogenerirana vrzel potuje na površino polprevodniškega delca in oksidira donorsko molekulo, ki se je adsorbirala na površino. (c) Fotogeneriran elektron prav tako potuje na površino, kjer reducira akceptorsko molekulo. (d) in (e) predstavlja rekombinacijo elektronov in vrzeli na površini in znotraj delca polprevodnika (Kaneko in Okura, 2002).



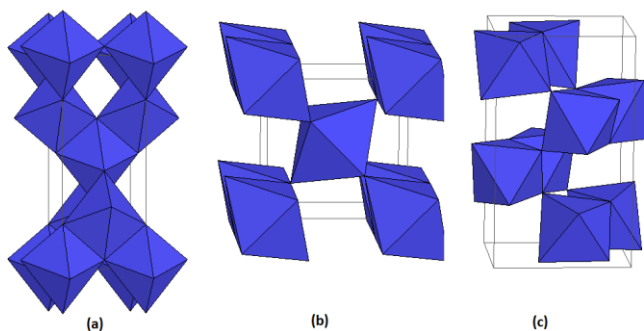
Slika 19: Glavni procesi, ki potekajo v delcu polprevodnika (Carp, 2004).

Ključna koraka pri fotokatalizi sta absorpcija fotona v polprevodniku ter oksidacija in redukcija molekul na površini. Rekombinacije se navadno zgodijo tako hitro, da generirani naboji niti ne sodelujejo v reakciji.

2.2.1 TiO₂ - fotokataliza

Obstaja zelo veliko polprevodniških materialov (glej Tabelo 1), vendar jih je le malo zelo učinkovitih v procesih fotokatalize. Idealen polprevodnik naj bi bil kemijsko in biološko inerten, fotokatalitsko aktiven, aktiviran s sočno svetlobo, enostaven za pripravo in uporabo ter poceni. V resnici ne obstaja polprevodnik, ki bi ustrezal vsem tem zahtevam, še najbolj se jim približa TiO₂. Njegova edina slaba lastnost je, da ne absorbira vidne svetlobe, saj ima preširoko energijsko vrzel ($E_g = 3.2 - 3.0$ eV) in tako lahko absorbira le UV – svetlobo, kar predstavlja le 5% sončnega spektra (Mills in Lee, 2002). Kljub temu se je TiO₂ široko uveljavil v polprevodniški fotokatalizi, predvsem v okoljskih aplikacijah (čiščenje odpadne vode in zraka).

TiO₂ v naravi obstaja v treh različnih kristaliničnih oblikah in sicer kot anatas, brookit in rutil (Slika 20). V polprevodniški katalizi se najbolj uporablja anatas, ker je najbolj aktiven in enostaven za izdelavo (Mills in Lee, 2002). Letna proizvodnja TiO₂ iz rude ilmenit znaša preko 4 milijone ton, od česar se ga največ uporabi kot beli pigment v industriji barv, plastike in papirja, nekaj manj pa v tekstilni, farmacevtski in kozmetični industriji. Želene velikosti TiO₂ (nanoprahovi, aglomerati, koloidi, veliki monokristali, itd.) lahko pridobimo z različnimi oblikami sintez (hidrotermalna sinteza, solvotermalna sinteza, sol-gel metoda, sinteza z izgorevanjem, elektrokemična sinteza, kemijska parna depozicija, itd.) (Carp, 2004).



Slika 20: Kristalinične strukture TiO₂: (a) anatas, (b) rutil, (c) brookit (Smyth, 2011).

Pri uporabi TiO₂ v fotokatalitske namene moramo TiO₂ dovajati energijo, večjo od 3.2 eV. Temu ustreza energija fotona z valovno dolžino največ 390 nm. V takem primeru se ustvarijo pari fotogeneriranih elektronov in vrzeli, ki direktno oksidirajo ali reducirajo molekule ali pa postopek poteče preko tvorbe reaktivnih radikalov (O₂⁻, OH[•]) (Kaneko in Okura, 2002). Celokupen mehanizem TiO₂ - fotokatalize je predstavljen na sledečih reakcijah (Li Puma s sod., 2008).

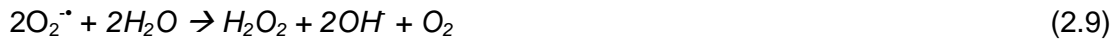
Tvorba prostih elektronov in vrzeli:



CB = "conduction band" = prevodni pas

VB = "valence band" = valenčni pas

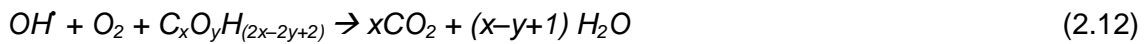
Odstranitev elektrona iz prevodnega pasu:



Reakcije vrzeli:



Oksidacija molekul organskih onesnaževal:

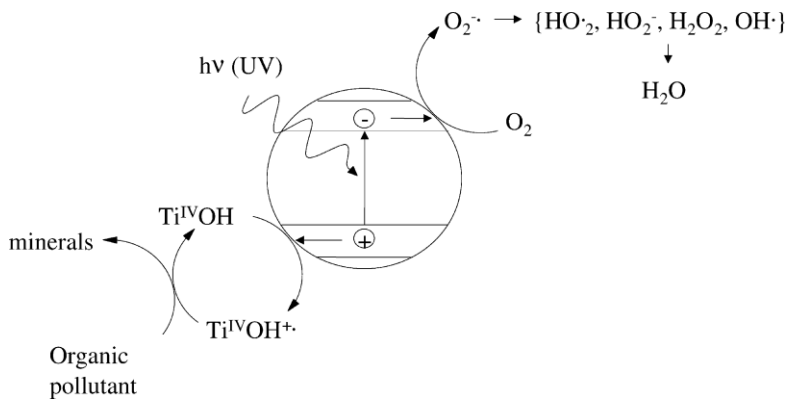


Neproduktivne radikalske reakcije:

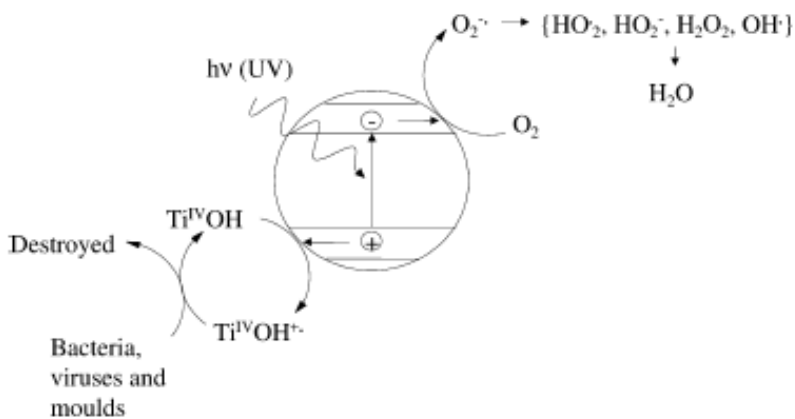


Reakcije oksidacije in redukcije morajo potekati sočasno, saj bi se v nasprotnem primeru elektroni kopičili v prevodnem pasu in bi bila stopnja rekombinacije zelo visoka. Poraba elektronov je torej ključnega pomena za vzdrževanje fotokatalitske oksidacije.

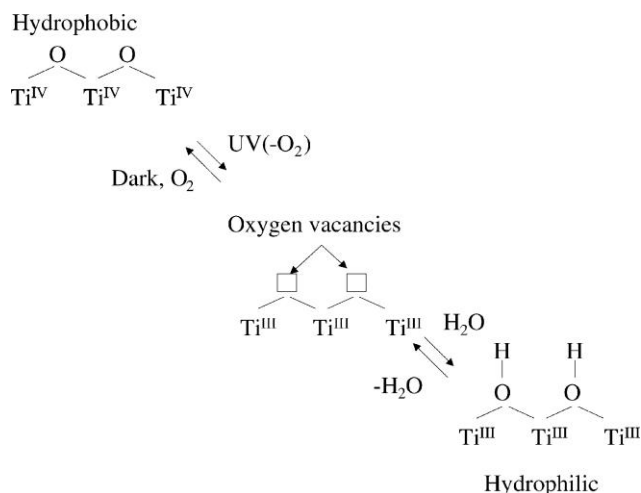
Omenjeni procesi TiO_2 -fotokatalize so do danes že našli mesto v komercialnih sistemih. Zaradi reakcij, ki potečejo v povezavi s polprevodnim fotokatalizatorjem, je TiO_2 zelo uporaben pri razgrajevanju organskih onesnaževal (Slika 21), dezinfekciji (Slika 22) ter samočistilnih površinah (Slika 23 in 24) (Mills in Lee, 2002).



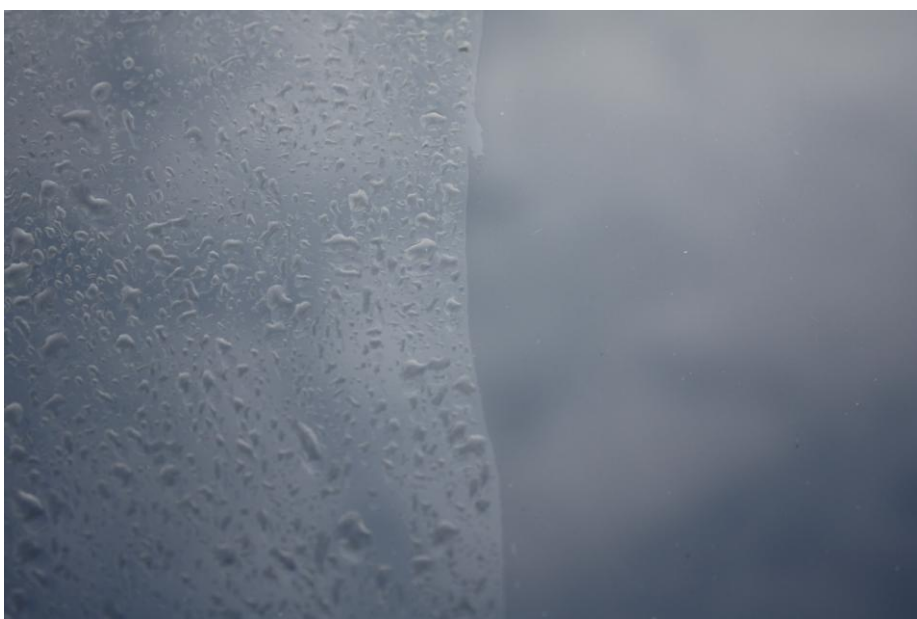
Slika 21: Fotomineralizacija organskih snovi. Absorbirana energija fotona sproži nastanek parov elektron/vrzel v polprevodniku. Vrzel na površini reagirajo s hidroksilnimi skupinami iz vode, zaradi česar nastanejo reaktivni hidroksilni radikali (TiOH^+). Vzbujeni elektroni na površini lahko reagirajo z atmosferskim kisikom, tako da nastane reaktiven superoksidni ion ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Le ta se lahko še naprej reducira do H_2O_2 in H_2O , vmesne stopnje pa predstavljajo vir za tvorbo OH^{\cdot} , ki organsko snov mineralizirajo do CO_2 in H_2O (Mills in Lee, 2002: 235).



Slika 22: Fotosterilizacija. Uničenje bakterij, virusov in gliv pod vplivom svetlobe poteka na isti način kot fotomineralizacija (Mills in Lee, 2002: 236).



Slika 23: Fotoinducirana superhidrofilnost. UV obsevanje TiO₂ sproži nastanek parov elektron/vrzel. Vrzeli lahko oksidirajo vezan O²⁻ na površini polprevodnika do atmosferskega kisika, kar povzroči nastanek kisikovih praznin, elektroni pa reducirajo Ti⁴⁺ do Ti³⁺. Taka površina je ob prisotnosti vode zelo hidrofilna, kar omogoča boljše odplakovanje umazanije. V temi je proces ravno obraten, saj kisik oksidira Ti³⁺, reduciran kisik pa nato zasede prosta mesta in površina je zopet hidrofobna (Mills in Lee, 2002: 237).



Slika 24: Hidrofilnost prevleke. Na desni strani stekla je TiO₂-SiO₂ prevleka, ki povzroči razlivanje vodnih kapljic. Leva stran je nepremazana (Cinkarna Celje v sodelovanju z Univerzo v Novi Gorici, 2011).

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Priprava vzorcev in karakterizacija

3.1.1 Priprava sola za hidrofilne površine

Sol je koloidna raztopina z velikostjo delcev do 200 nm. Za namen diplomske naloge je bilo potrebno pripraviti TiO_2 sol, ki se ga lahko nanaša na podlago pod normalnimi atmosferskimi pogoji, ki ne potrebuje dodatne termične obdelave, obenem pa je prevleka prosojna in trdna. Pomembna sestavina sola je vezivo oziroma hidrolizat SiO_2 , ki povečuje trdnost in abrazivno odpornost končne prevleke, povečuje in podaljšuje pa tudi superhidrofilni efekt končne prevleke. Priprava veziva je potekala po patentiranem postopku sinteze prozornih tankih plasti TiO_2 - SiO_2 s samočistilno funkcijo na steklenih podlagah (Černigoj in Lavrenčič Štangar, 2009).

3.1.1.1 Priprava veziva

Zmesi TEOS-a (tetraetoksisilan, Acros Organics) sem dodala koloidni SiO_2 Levasil (Obermeier) 200/30%. Levasil 200/30% vsebuje tudi dovolj vode, ki je potrebna v nadaljnji fazi pri hidrolizi silicijevih spojin. Med konstantnim mešanjem pripravljene zmesi sem dodala ustrezno količino močne anorganske kisline, 32% HCl (Itrij). Po 1 uri mešanja pri sobni temperaturi sem dodala 1-propanol (Fluka) in pustila mešati 24 ur, da je potekla dokončna hidroliza TEOS-a. Masni delež SiO_2 v pripravljenem hidrolizatu je bil 11.5%. Vezivo je bilo potrebno porabiti najkasneje v 3 tednih (Černigoj in Lavrenčič Štangar, 2009).

3.1.1.2 Priprava TiO_2 - SiO_2 sola

Kot vir TiO_2 delcev sem vzela suspenzijo TiO_2 iz Cinkarne Celje (100 g TiO_2 /L), kateri sem dodala vodo, SiO_2 hidrolizat, 1-propanol in 2-propoksietanol. Ob vsakem koraku sem zmes temeljito premešala (Černigoj in Lavrenčič Štangar, 2009). Sol je postal rahlo rumenkaste barve, kar pomeni, da so bili delci dovolj majhni, da svetlobe niso odbijali, ampak so jo velik del prepuščali. Rumenkasta barva je značilna barva mešanice alkoholov. TiO_2 - SiO_2 sol smo poimenovali UNG10-7C.

V postopku priprave veziva in TiO_2 - SiO_2 sola nisem navajala točnih količin sestavin, ker sta proizvoda potencialna tržna izdelka, ki sta zaščitena s patentom.

3.1.2 Nanos tankih plasti

Pri samočistilnih tankih plasteh na steklu je pomembno, da je plast nanešena enakomerno, da je dobro vezana na podlago in prosojna. Za ta namen obstaja več različnih tehnik, ki sem jih imela na voljo (potapljanje, čopič, tlačni razpršilnik), uporaba le-teh pa je odvisna od velikosti steklene podlage. Tehniko potapljanja sem uporabila zaradi primerjave rezultatov z že obstoječimi študijami o samočistilnih TiO_2 - SiO_2 površinah in ker je tehnika primerna za nanos na manjše površine, tehniko s tlačnim razpršilcem pa za določitev aktivnosti premaza na sončnih celicah, kjer je bila površina premazanega modula približno 2 m².

3.1.2.1 Nanos tankih plasti na objektna stekelca

Mikroskopska objektna stekelca so dovolj majhna, da sem uporabila tehniko potapljanja (Pulker, 1984). Stekelce sem namestila na držalo naprave in nastavila hitrost potapljanja 100 mm/min. V čaši sem pripravila $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol, v katerega sem z napravo enakomerno potopila mikroskopsko stekelce. Hitrejše vlečenje (npr. 200 mm/min) bi pomenilo debelejšo plast tanke plasti, ker sol ne bi imel časa odteči. Povezava med hitrostjo vlečenja (v) in debelino prevleke (ϵ) je predstavljena v sledeči Landau-Levich enačbi (Pierre, 1998):

$$\epsilon = K \cdot \eta \cdot v / \rho \cdot g \quad (3.1)$$

kjer je g težnostni pospešek, η je viskoznost, ρ je gostota snovi, K pa konstanta, ki je odvisna od materiala in povezana s površinsko napetostjo med tekočino in paro (Schmidt in Mennig, 2000). Če je viskoznost velika, je prevleka debela in vsebuje veliko nepravilnosti. Iz enačbe je razvidno, da so pri višjih hitrostih vlečenja filmi debelejši in obratno.

Že mokro stekelce je bilo na pogled videti homogeno in prosojno. Na drugo serijo stekel sem tanko plast nanese s pomočjo tlačnega razpršilnika (podrobnosti v naslednjem odstavku). Stekelca sem potem pustila, da se posušijo pri sobni temperaturi. Za boljšo utrditev sem suha stekelca nato postavila še v pečico pri 40°C , ki se je ohlajala. Tehniko potapljanja lahko uporabimo kot sproti test pri izdelavi sola, da lahko takoj ugotovimo, če so delci v solu primerne velikosti.

3.1.2.2 Nanos tankih plasti na velika stekla

Stekla velikosti $25\text{ cm} \times 25\text{ cm}$ so neprimerna za tehniko potapljanja, ker je naprava za tehniko potapljanja, ki sem jo imela na voljo, zasnovana za manjše velikosti. Zato sem uporabila nizkotlačno brizgalno pištolo (Fitmool DS-34) v kombinaciji z mini brezoljnim batnim kompresorjem (AS16). S to tehniko dosežemo bolj homogene nanose kot z uporabo čopiča, vendar še vedno manj homogene kot s tehniko potapljanja. Tehniko potapljanje je sicer možno izvesti na večjih steklih, vendar bi potrebovali velike količine sola ter dodatno steklovino primerne velikosti.

3.1.2.3 Nanos tankih plasti na fotovoltaične panele

Fotovoltaične panele smo najprej temeljito očistili s čistilom za steklo, mešanico vode in etanolom ter 96% etanolom. Temperatura zunanega zraka je bila 12°C , steklo na panelih pa je bilo zaradi temne barve sončnih celic močneje segreto. Enojno plast $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ smo nanese s tlačnim razpršilnikom (Slika 25).



Slika 25: Nanos prevleke s tlačnim razpršilnikom.

3.1.3 Uporabljene analizne metode

Za analizo vzorcev s FT-IR spektrometrijo in rentgensko difrakcijo sem morala tekoče materiale pretvoriti v prahove. Suspenzijo TiO_2 iz Cinkarne Celje, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol in vezivo sem nalila v petrijevke ter pustila v digestoriju z vključenim prezračevanjem. Vezivo se je posušilo v enem dnevu, suspenzija in sol pa v dveh ali treh dneh. Postopek sušenja sem včasih pospešili v sušilniku ali peči pri temperaturi $50 - 90\text{ }^\circ\text{C}$. Posušene materiale sem nato strla v droben prah v terilnici.

3.1.3.1 FT-IR spektroskopija

Fourier transform infrardeča spektroskopija je vibracijska spektroskopska tehnika za določevanje infrardečega spektra absorpcije ali prepustnosti (Schroder, 2006). Različne vezi v molekulah znotraj vzorca absorbirajo različne frekvence infrardečega valovanja (valovne dolžine od 700 nm do 1 mm). Na podlagi raztezanja in krčenja vezi v molekulah in njihovega kotnega nihanja lahko kvalitativno in kvantitativno določimo različne organske in anorganske komponente.

Vzorec je za analizo potrebno pripraviti v obliki tabletk, ki je sestavljena iz preučevanega prahu (99%) in KBr (1%). Za merjenje FT-IR sem uporabila Perkin Elmer Spectrum 100 spektrometer v frekvenčnem območju $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ valovnih števil.

3.1.3.2 Rentgenska difrakcija

Rentgenska difrakcija (XRD) je metoda, s katero določamo stopnjo kristaliničnosti snovi. V tej diplomski nalogi so bili testi opravljeni z napravo PANalytical rentgenski difraktometer z uprabo $\text{CuK}\alpha 1$ izvora rentgenskega sevanja ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$). Trdna snov je lahko amorfna ali kristalinična, kar se pri praškovnih difraktogramih kaže v širini in višini difrakcijskih maksimumov. Bolj kristalinični materiali dajejo višje in ožje difrakcijske maksimume kot slabše kristalinični materiali. Iz difraktogramov dobimo kote

(θ), kjer pride do interferenc. Te podatke nato uporabimo v Braggovi enačbi (3.2), s pomočjo katere lahko nato izračunamo medploskovne razdalje (d) in konstante osnovne celice kristala. Oznaka n predstavlja red odboja.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.2)$$

Rezultate iz difraktogramov lahko uporabimo tudi v Scherrerjevi formuli (3.3) za izračun povprečne velikosti delcev (L) (Patterson, 1939).

$$L = (B \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (3.3)$$

B = Scherrerjeva konstanta (0.891)

λ = valovna dolžina rentgenskih žarkov

β = širina uklonskega maksimuma na polovični višini v izmerjenem difraktogramu

θ = difrakcijski kot za izbrani uklonski maksimum

3.1.3.3 UV-VIS spektrometrija

Pri UV-VIS spektrometriji sem merila prepustnost vzorcev z napravo Perkin Elmer Lambda 650S. Ta metoda nam poda informacijo o tem, katere valovne dolžine iz UV in vidnega spektra (180 nm – 820 nm) bo vzorec absorbiral oziroma prepuščal, analizo pa sem izvajala v obliki tankih plasti.

3.1.3.4 Vrstična elektronska mikroskopija

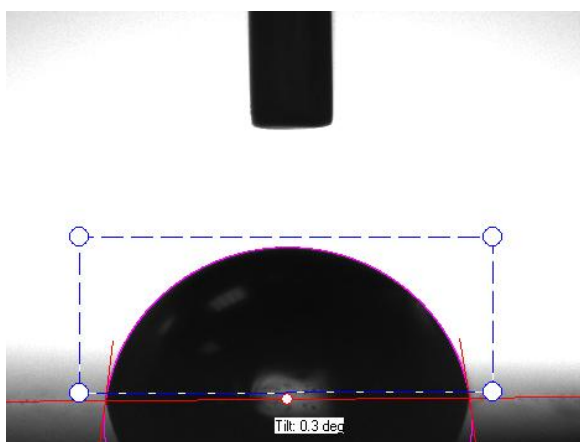
Vrstični elektronski mikroskop deluje na osnovi curka elektronov z najmanjšim premerom 1 nm, ki se pomika po raziskovani površini. Ob tem nastajajo različne vrste odbitih elektronov in elektromagnetna valovanja, med katerimi prihaja do interakcij. Le te so odvisne od kemične sestave vzorca in jih lahko zaznamo na detektorju. Svetlejša področja pomenijo večje število odbitih elektronov, kar je sorazmerno vrstnemu številu elementa (Schroder, 2006). Posnetke z vrstičnim elektronskim mikroskopom Zeiss SupraTM 3VP SEM so naredili na Kemijskem inštitutu v Ljubljani.

3.2 Fotokatalitska razgradnja

Fotokatalitsko aktivnost tankih plasti lahko spremljamo z neposrednimi ali posrednimi metodami. Samočistilna aktivnost je med drugim odvisna tudi od debeline prevlek, zato smo vzorec UNG10-7C primerjali še s komercialnimi samočistilnimi stekli, proizvajalcev Pilkington in St. Gobain. Aktivnost smo testirali z dvema različnima metodama in sicer z merjenjem kontaktnih kotov ter fluorescentno metodo.

3.2.1 Meritve kontaktnih kotov

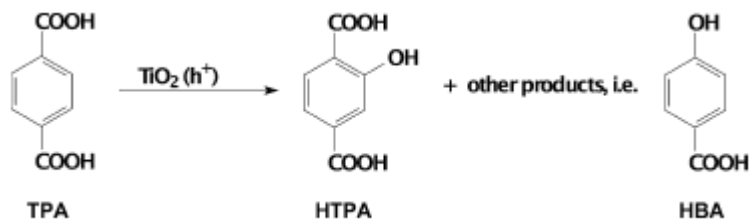
Merjenje kontaktnih kotov med samočistilno površino in vodno kapljico (Slika 26) je posredna metoda ugotavljanja fotokatalitske aktivnosti tankih plasti. Najprej sem izmerila kontaktni kot aktivirane tanke fotokatalitske plasti na objektnem stekelcu, da bi določila stopnjo hidrofilnosti/ hidrofobnosti. Kot model nečistoče sem izbrala 0.2 M metil stearat in ga na objektno stekelce s tanko plastjo fotokatalizatorja nanescila s tehniko potapljanja. Hitrost potapljanja je bila 200 mm/min, kar pomeni, da je bila plast metil stearata debelejša od tanke plasti fotokatalizatorja. Nepolarnost metil stearata pomeni, da površina po nanosu postane hidrofobna. Kontaktno kote sem merila tri dni med obsevanjem stekelca z UV svetlobo (20 W žarnice CLEO, $\lambda = 355$ nm, jakost 2.0 – 2.2 mW/cm²). Uspešnost razgradnje metil stearata zaradi fotokatalize se kaže v hitrosti padanja velikosti kontaktnega kota, uporabljena merilna naprava pa je bila sestavljena iz nosilca za steklo, igle z vodo, luči ter kamere (Contact Angle Meter (CAM-100), KSV Instrument, Ltd. Finland).



Slika 26: Merjenje kontaktnih kotov.

3.2.2 Fluorescenčna metoda

V primerjavi s prejšnjo metodo je fluorescenčna metoda direktna in veliko bolj natančna. Temelji na tvorbi hidroksitereftalne kisline (HTPA) iz začetne tereftalne kisline (TPA) zaradi fotogeneriranih vrzeli na površini TiO₂-plasti (Slika 27) (Černigoj s sod., 2010). HTPA je visoko fluorescentna molekula, katere koncentracije spremljamo s HPLC-FLD (fluorescentni detektor). Sočasno dobimo tudi podatke o razgradnji TPA in nastanku stranskih produktov (npr. 4-hidroksibenzojska kislina – HBA), vendar jih pri tej diplomski nalogi nismo upoštevali.



Slika 27: Tvorba fluorescentne HTPA v prvi stopnji reakcije med fotogeneriranimi vrzelmi in TPA (Černigoj s sod., 2010).

Stekla s TiO₂-plastjo smo s tehniko potapljanja pomočili v zelo stabilno raztopino natrijeve soli tereftalne kisline in hidroksietil celuloze s hitrostjo 100 mm/min in pustili, da se posušijo (Lavrenčič Štangar s sod., 2010). Nanje smo s silikonsko mastjo pritrdili plastični nosilec z luknjami (premer 9 mm). Stekla smo nato obsevali pod UVA svetlobo (jakost 19.2 W/m² pri λ = 300 – 400 nm) in pri različnih časih jemali vzorce. Te smo pridobili s spiranjem posameznih lukenj s 159 μL mešanice etanola in vode (volumsko razmerje 1:1). Vzorce smo vstavili v vialo z 0.1 mL mikroinserti, kjer je bilo potrebno paziti, da smo odstranili mehurčke zraka. Vzorce smo na koncu analizirali s HPLC-FLD.

Prednosti fluorescentne metode v primerjavi z merjenjem kontaktnih kotov:

- Je hitrejša in direktna metoda sledenja procesa oksidacije.
- Je kvantitativna metoda, kjer lahko zaznamo zelo majhne koncentracije HTPA, kar je pomembno za slabše aktivne površine.
- Sloj TPA na TiO₂-sloju je stabilen in prepušča UV ter vidno svetlobo.
- Metoda je primerna za testiranje tako hidrofilnih kot tudi hidrofobnih površin, gladkih ali hrapavih površin ter transparentnih ali netransparentnih površin (Lavrenčič Štangar s sod., 2010).

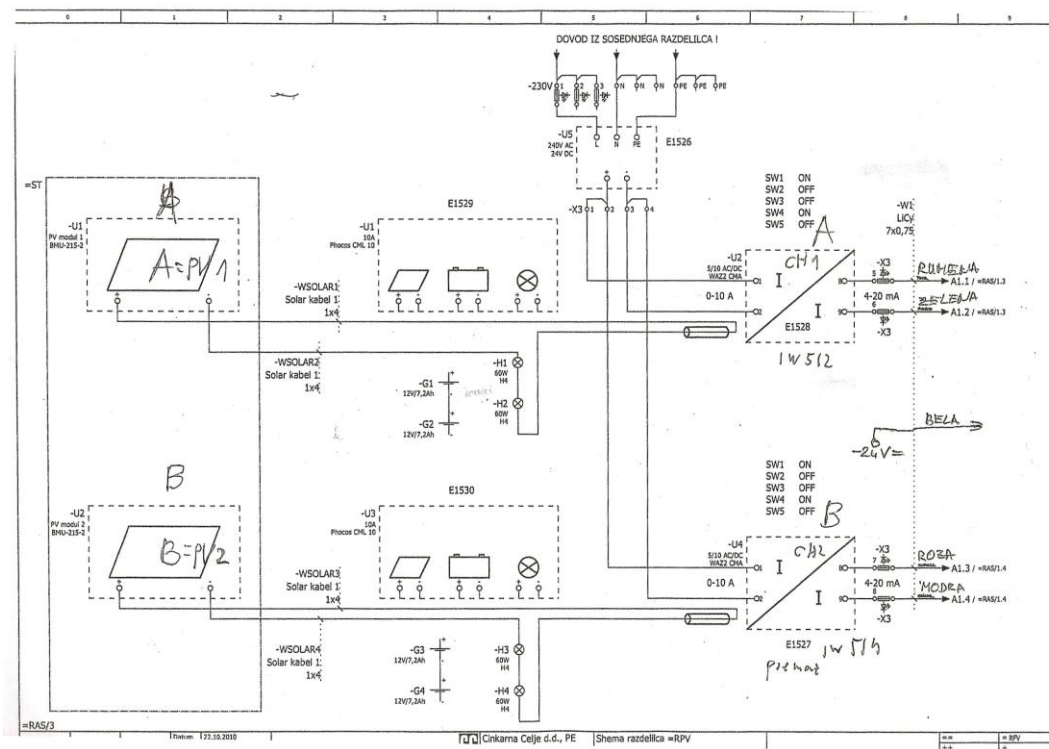
3.3 Sistem spremljanja tokovno-napetostnih karakteristik fotovoltaičnih panelov

Na strehi Cinkarne Celje je bil v povezavi z Razvojno službo Cinkarne Celje vzpostavljen sistem dveh polikristalnih fotovoltaičnih (PV) panelov proizvajalca Bisol d.o.o. (Slika 28 in 29). Po podatkih naj bi vsak panel (~ 2 m²) proizvedel približno 245 W moči in oddajal 4.5 – 5 A enosmernega toka ter ustvarjal 12 – 50 V napetosti odprtih sponk. Takim karakteristikam ustreza izkoristek 12,5% ob idealnih pogojih. Na vsak panel sta bili vezani po dve 60 W žarnici, ki sta predstavljali breme (Slika 30). Proizveden enosmerni tok smo spremljali na osnovi izdelanega elektronskega sklopa (tokovno – tokovni pretvornik), ki izhodni signal iz PV panelov, merjenega v amperih v območju med 0 A in 10 A, pretvori v standardni tokovni signal 4 mA – 20 mA. Od tam naprej se signal usmeri na analogni vhodni modul, ki analogne podatke pretvori v ustrezne digitalne signale (32-bitna pretvorba). Rezultate lahko potem spremljamo na ekranu. Ker na ekranu dobimo tokovne vrednosti od 4 mA do 20 mA, je za podatek o dejanskem toku iz modula potrebno uporabiti sledečo formulo:

$$I [A] = 10 A / 16 mA \cdot (I [mA] - 4 mA) \quad (3.4)$$

I [A] = tok, ki teče iz posameznega modula

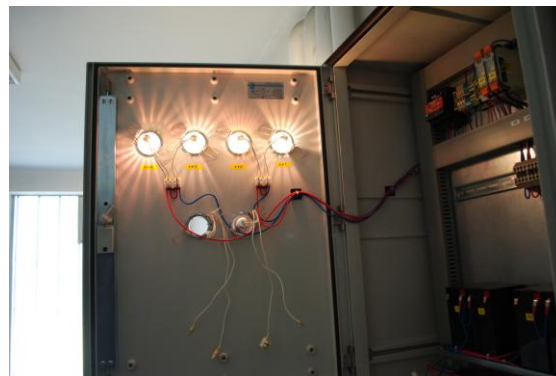
I [mA] = tok, ki ga razberemo z ekrana za posamezen modul



Slika 28: Sistem dveh PV modulov in ustreznih analizatorjev (Cinkarna Celje, 2011).



Slika 29: PV panela na strehi Cinkarne Celje.



Slika 30: Žarnice kot breme v sistemu.

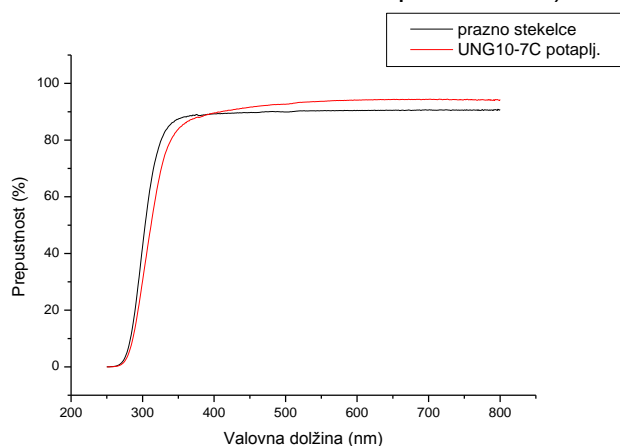
Na začetku vzpostavitve sistema so bile izvedene testne meritve karakteristik obeh sončnih modulov brez samočistilne prevleke, da je bila preverjena domneva o različnosti tokovnih karakteristik posameznih modulov. Po izvedenem nanosu samočistilne prevleke na enega izmed PV modulov (PV2) so se meritve ponovile in za namen te diplomske naloge spremljale 2 meseca.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

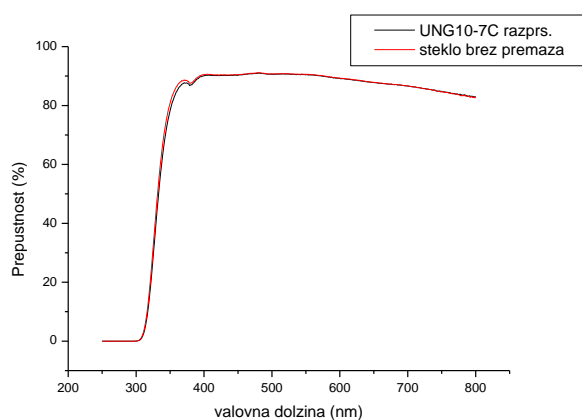
4.1 Fizikalne in strukturne karakteristike samočistilne prevleke

4.1.1 Prepustnost

Slika 31 prikazuje prepustnost ultravijolične (UVA) in vidne svetlobe pri vzorcu objektnega stekla brez prevleke (črna linija) in pri steklu s samočistilno prevleko (rdeča linija), ki je bila nanešena s tehniko potapljanja. Steklo brez prevleke prepušča več UVA-svetlobe (pod 395 nm) kot steklo s samočistilnim prevleko. Razlog je v tem, da pri premazanem steklu nanodelci TiO_2 absorbirajo UVA-svetlobo, katere valovne dolžine ustrezajo širini energijske špranje TiO_2 . Ker se absorpcija poveča, se prepustnost zmanjša (vsota absorpcije, prepustnosti in odbojnosti mora biti vedno 1). Pri valovnih dolžinah nad 400 nm je razvidno, da steklo s TiO_2 - SiO_2 prevleko ne absorbira več vidne svetlobe, ker je širina energijske špranje TiO_2 prevelika. Prepustnost premazanega stekla je v vidnem območju za 4% večja kot pri navadnem steklu, kar je posledica zmanjšane odbojnosti. Ker se odbojnost zmanjša, se prepustnost poveča, absorpcija pa ostane enaka, ker TiO_2 ne absorbira vidne svetlobe. Pri vzorcu, ki je bil narejen s tehniko razprševanja (UNG10-7C_{razprs.}, Slika 32) pride do majhnih razlik le v UV delu, kjer TiO_2 absorbira, a je zaradi izredno tanke plasti in drugačnega stekla (ima več nečistoč in več absorbira že pod 400 nm) ta razlika zelo majhna.



Slika 31: Prepustnost dveh vzorcev stekel za vidno in UV-svetlobo.



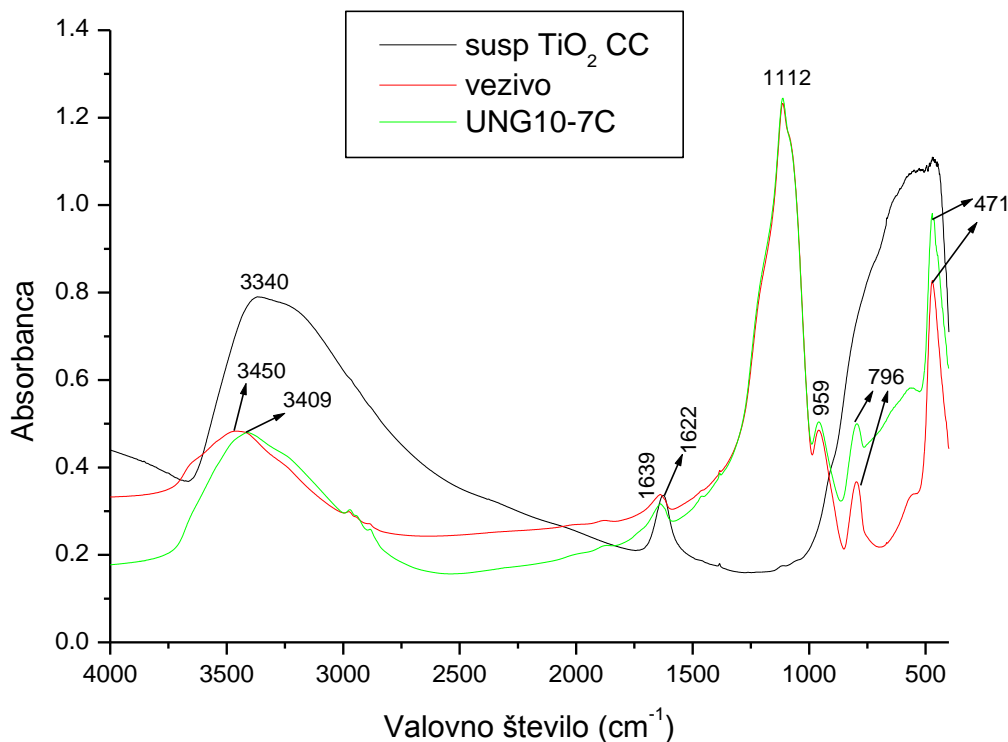
Slika 32: Prepustnost napršenega vzorca in steklo brez prevleke za vidno in UV-svetlobo.

4.1.2 FT-IR

Slika 33 prikazuje FT-IR spektre testiranih vzorcev. Črna linija prikazuje spekter uprašene suspenzije TiO_2 iz Cinkarne Celje. Širok vrh pri 3340 cm^{-1} predstavlja raztežno (ang. stretching) nihanje O-H vezi, ki pripadajo Ti-OH skupinam in molekulam H_2O . Raztezna nihanja se vedno pojavljajo pri višjih valovnih številih in imajo pri nižjih valovnih številih pripadajoče kotno (ang. bending) nihanje. Zato imajo O-H vezi iz molekul zračno vezane vode kotno nihanje pri 1622 cm^{-1} . Širši vrh pod 800 cm^{-1} pripada razteznemu nihanju Ti-O-Ti vezi (Tasbihi s sod., 2010). Kotnega nihanja Ti-O-Ti vezi na grafu ne vidimo, ker se le-to pojavlja pri mnogo nižjih valovnih številih, kot smo jih merili.

Rdeča linija prikazuje spekter SiO_2 veziva. Širok vrh pri 3450 cm^{-1} pomeni raztežno nihanje O-H vezi iz molekul H_2O in Si-OH skupin. Vrh pri 1639 cm^{-1} tudi v tem primeru pripada ustreznemu kotnemu nihanju O-H vezi. Oster vrh pri 1112 cm^{-1} predstavlja močno asimetrično raztezanje Si-O-Si vezi, pri 800 cm^{-1} pa se vezi Si-O-Si raztezajo simetrično (Tasbihi s sod., 2010). Vrh pri 959 cm^{-1} pripada asimetričnemu raztezanju Si-OH vezi, ki so posledica nepopolne kondenzacije. Spekter prav tako kaže vrh pri 796 cm^{-1} , ki ponazarja simetrično raztezanje Si-O-Si. Tako kot kotno nihanje, obstaja pri nižjih valovnih številih še zibno (ang. rocking) nihanje in za vezi Si-O-Si to predstavlja vrh pri 471 cm^{-1} (Xu s sod., 2004).

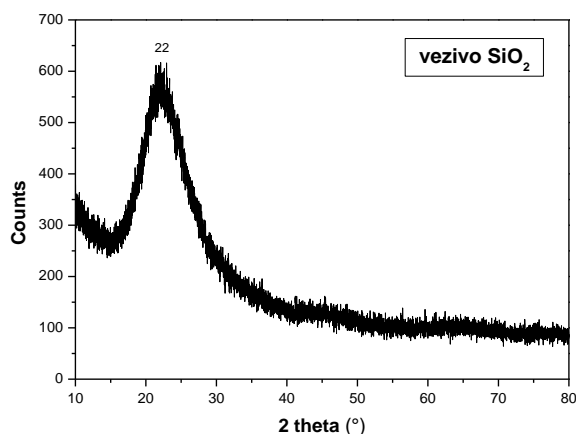
Zelena linija predstavlja spekter uprašenega $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sola, ki že na prvi pogled kaže skupne vrednosti obeh prej omenjenih spektrov. Vrhovi dokazujejo, da $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol vsebuje O-H vezi iz molekul H_2O , Si-OH in Ti-OH skupin (3409 ter 1622 cm^{-1}), Si-O-Si vezi (1112 in 471 cm^{-1}), Si-OH vezi (959 cm^{-1}) ter Ti-O-Ti vezi ($< 800\text{ cm}^{-1}$).



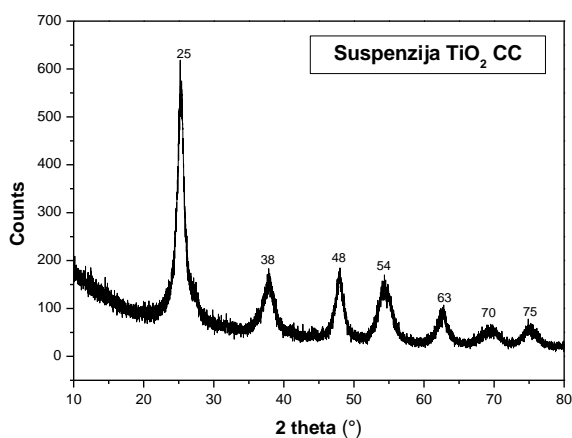
Slika 33: Rezultati FT-IR treh različnih vzorcev prahu.

4.1.3 Rentgenska difrakcija

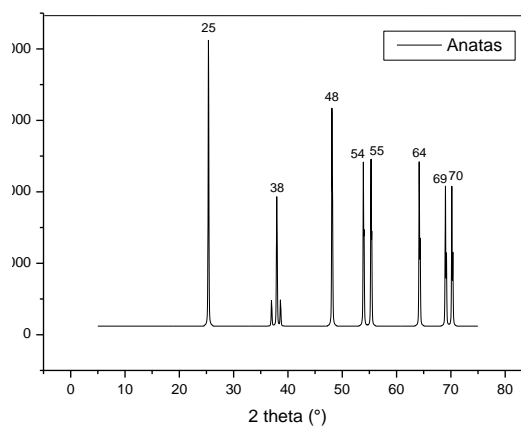
Sledeči difraktogrami prikazujejo kristaliničnost posameznih vzorcev. Oblika grafa SiO_2 veziva (Slika 34) prikazuje samo en širok vrh pri $2\theta = 22^\circ$, kar je značilno za amorfne silikatne delce (Tasbihi s sod., 2010). Gradniki v trdni snovi so v tem primeru naključno razporejeni in ne dobimo ostrih vrhov, kar pa ne velja za suspenzijo TiO_2 iz Cinkarne Celje (Slika 35) ter iz nje dobljeni $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol (Slika 37), kjer je kristaliničnost dokazana s karakterističnimi sorazmerno ostrimi vrhovi. Rezultati prikazujejo vsebnost anatasa kot osnovno kristalinično fazo suspenzije TiO_2 iz Cinkarne Celje, saj se vrhovi ujemajo s standardi za anatas (Slika 36). Pri $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ solu se jasno vidi, da je poleg anatasnih delcev TiO_2 prisoten še SiO_2 zaradi širokega vrha pred $2\theta = 25^\circ$. Širine pikov na grafih so različne zaradi različnih velikosti delcev, s pomočjo Scherrerjeve formule pa iz širine pikov na polovični višini izračunamo velikost kristalitov. Tudi višina pikov je odvisna od kristaliničnosti vzorcev. Bolj kristalinični vzorci imajo večjo intenziteto vrhov v rentgenskem difraktogramu. Povprečna velikost osnovnih delcev prahu iz suspenzije TiO_2 iz Cinkarne Celje znaša 7 nm, v primeru $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sola pa 6 nm.



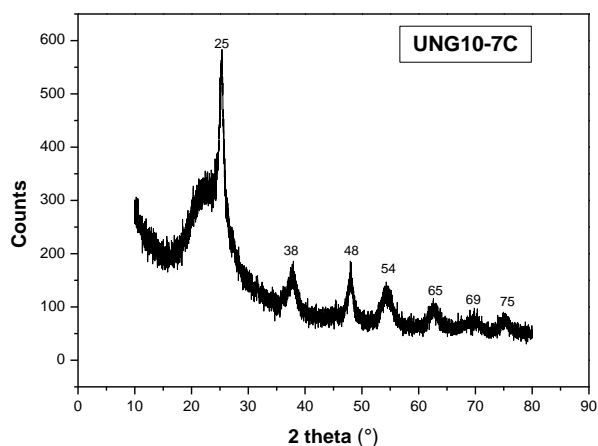
Slika 34: SiO_2 vezivo



Slika 35: Uprašena suspenzija TiO_2



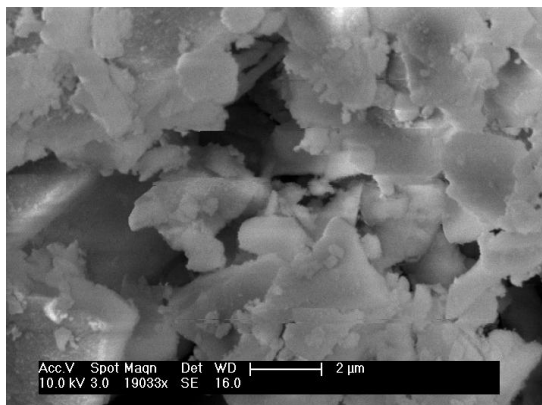
Slika 36: Standard za anatas



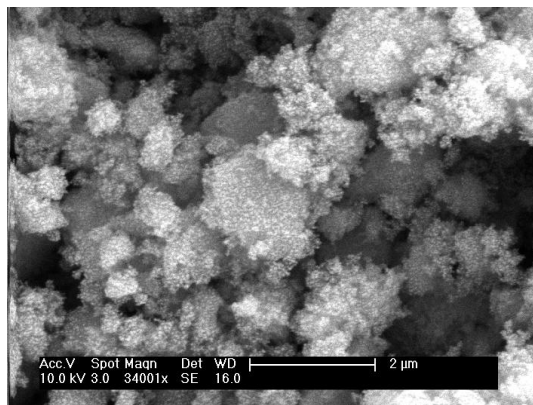
Slika 37: Uprašeni $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol

4.1.4 Vrstična elektronska mikroskopija

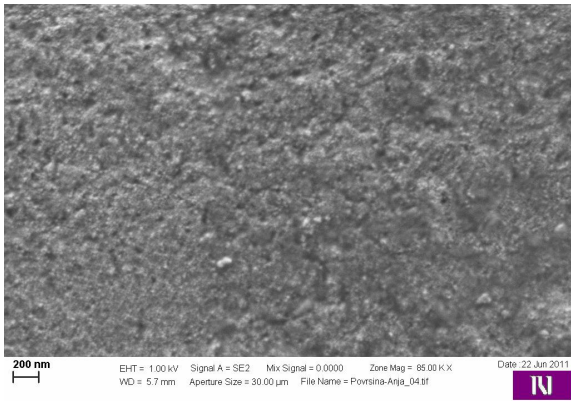
SEM fotografije prahov prikazujejo velikost delcev, ki so lahko agregati osnovnih delcev. V primeru SiO_2 veziva (Slika 38) ne moremo govoriti o osnovnih delcih zaradi amorfnosti materiala. Nasprotno je pri suspenziji TiO_2 iz Cinkarne Celje, kjer so jasno vidni večji aglomerati anatasnih delcev, ki dosegajo velikosti tudi do $2\ \mu\text{m}$ (Slika 39). Ti skupki oziroma aglomerati določajo popolnoma belo barvo suspenzije, ki pa se v primeru sola spremeni v rahlo transparentno, zaradi razbitja aglomeratov na nanodelce. Slika 40 prikazuje teksturo in morfologijo $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ prevleke na steklu (UNG10-7C). Vidimo lahko, da je tanka plast zelo homogena in brez razpok, kar je pomembno za enakomerno in dolgotrajno fotokatalitsko aktivnost po celotni površini.



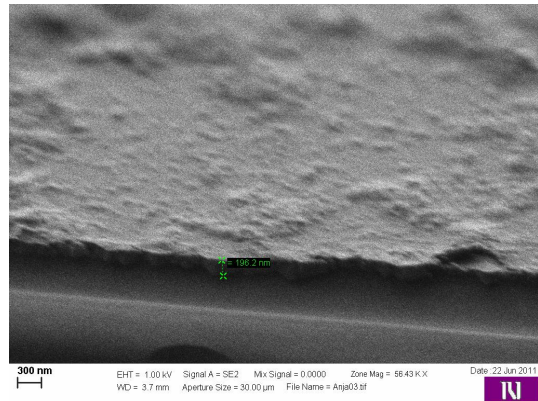
Slika 38: SiO_2 vezivo kot prah



Slika 39: Suspenzija TiO_2 iz Cinkarne Celje kot prah



Slika 40: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ tanka plast (UNG10-7C)



Slika 41: Debelina $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ plasti (UNG10-7C)

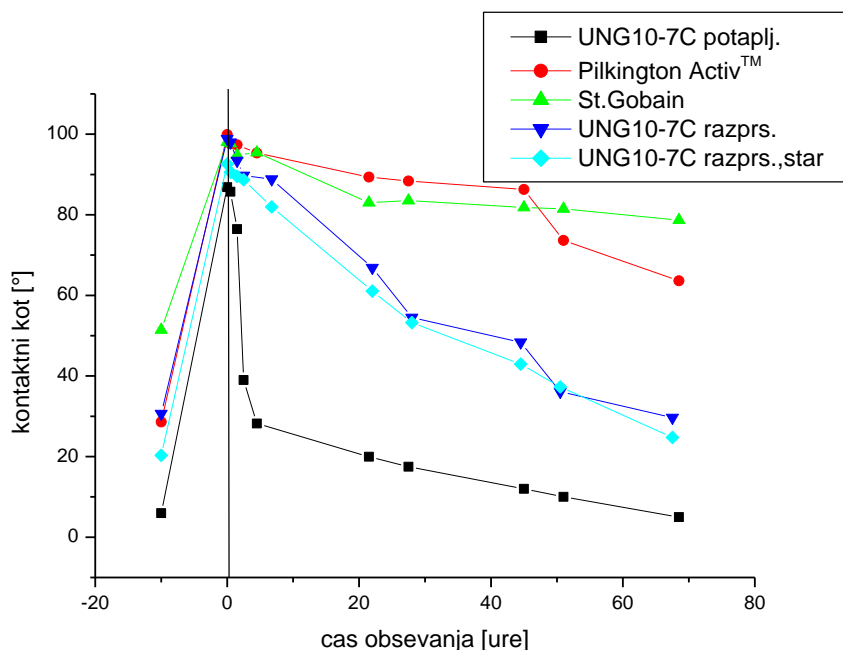
Poleg morfologije premazov in velikosti osnovnih delcev lahko s pomočjo vrstične elektronske mikroskopije izmerimo tudi debelino premaza. Slika 41 prikazuje debelino $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ UNG10-7C plasti, ki znaša približno 200 nm (natančneje 196 nm), ustvarjena pa je bila s tehniko potapljanja. Richards (2002) poroča o premazih z debelino do 200 nm, ki so primerni kot antirefleksijske prevleke, pri tanjših od 60 nm pa tega efekta ni opaznega. Debeline prevleke, ki je bila nanešena z razprševanjem, nismo merili, ker je plast zaradi človeškega faktorja neenakomerno nanešena in s tem tudi debelina na različnih mestih različna. Dokaz, da je plast z razprševanjem tanjša, pa se kaže v manjši razliki v prepustnosti (UV-Vis spektri) in počasnejši fotokatalitski reakciji, kar je opisano v naslednjem odstavku.

4.2 Fotokatalitske lastnosti samočistilne prevleke

4.2.1 Kontaktni koti

V prvi metodi testiranja fotokatalitske aktivnosti smo imeli tri vzorce prevleke UNG10-7C. Prvi je bil nanešen na steklo s tehniko potapljanja ($\text{UNG10-7C}_{\text{potaplj.}}$), druga dva pa z razprševanjem. Med slednjima je bil en vzorec dva meseca izpostavljen zunanji atmosferi ($\text{UNG10-7C}_{\text{razprs.,star}}$), en vzorec pa ne ($\text{UNG10-7C}_{\text{razprs.}}$). Prevlaka UNG10-7C se je v vseh treh primerih izkazala za veliko bolj aktivno v primerjavi s komercialnima samočistilnima stekloma St. Gobain in Pilkington ActivTM, saj je razgradnja debele plasti metil stearata v najboljšem primeru potekla v manj kot 70 urah (vrednost kontaktnih kotov je padla pod 10°), medtem ko pri komercialnih steklih v istem času nismo dosegli niti polovične razgradnje. Slika 42 prikazuje potek padanja kontaktnih kotov med kapljico vode in aktivno površino, čas 0 pa pomeni nanos metil stearata. V tem trenutku postane površina hidrofobna, tako da voda tvori kapljice ($>90^\circ$) namesto da bi se razlivala. Aktivnost prevleke $\text{UNG10-7C}_{\text{potaplj.}}$ je najvišja v prvih 5 urah, saj koti padejo za 66%, v času 70 ur pa za 95%. Po pričakovanjih je aktivnost prevlek, ki smo jih nanесли z razprševanjem, slabša, saj je sama debelina prevleke tanjša in manj homogena. V času 70 ur vrednost kontaktnih kotov upade za približno 70%. Kar je pomembno, je tudi to, da se po daljši izpostavljenosti zunanji atmosferi prevleka ne odstrani, saj je iz grafa razvidno, da je aktivnost skoraj identična sveži prevleki. Komercialni samočistilni stekli St. Gobain in Pilkington ActivTM kažeta slabo aktivnost, saj so se v 70 urah koti zmanjšali le za 22% in 36%. Z enako metodo so v Laboratoriju

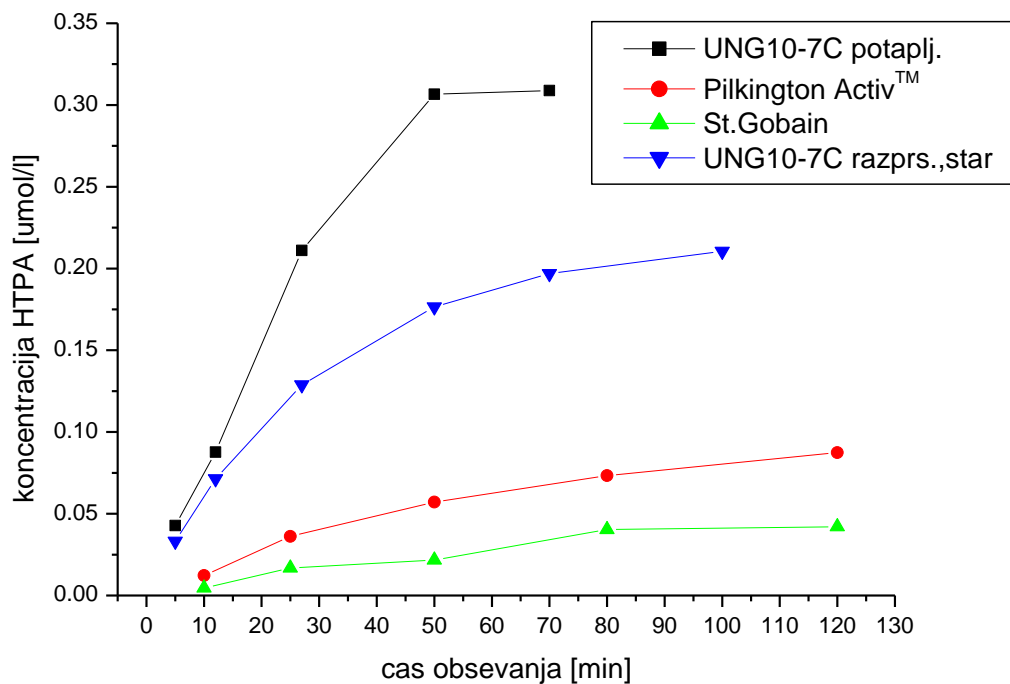
za raziskave v okolju pri steklih St. Gobain in Pilkington Activ™ že uspeli doseči vrednost kontaktnih kotov približno 10° v 75 urah (Lavrenčič Štangar s sod., 2010). Do takšnih razlik pride zaradi same metode, ki je močno odvisna od lastnosti raztopine metil stearata (molarnosti, starosti, itd.) in posledično debeline nastalega nanosa. Pomembno je, da so bili vsi vzorci, ki sem jih primerjala, merjeni pri istih pogojih, vključno z enako debelo plastjo metil stearata pred obsevanjem. Kot že rečeno je ta metoda dokaj pomanjkljiva, zato poteka razvoj v iskanje novih in bolj točnih metod.



Slika 42: Hitrost padanja kontaktnih kotov

4.2.2 Fluorescenčna metoda

Ena izmed bolj natančnih metod je fluorescenčna metoda in Slika 43 prikazuje kinetični profil nastajanja hidroksitereftalne kisline (HTPA) kot produkt oksidacije tereftalne kisline (TPA). S prvo metodo je opazna korelacija in tukaj je potrjena večja aktivnost prevleke UNG10-7C_{potaplj.} v primerjavi s stekli Pilkington Activ™ in St. Gobain. Plast, ki je bila nanešena z razprševanjem in izpostavljena zunanjim pogojem (UNG10-7C_{razprs.,star}), je po pričakovanjih slabše fotokatalitsko aktivna kot plast, ki je bila nanešena s pomakanjem, kar pa se tudi lepo ujema z meritvami kontaktnih kotov. Očitna prednost fluorescenčne metode je sama hitrost analize. V primeru UNG10-7C sta za pridobitev rezultata meritve kontaktnih kotov potrebna 2 dneva obsevanja, v primeru fluorescenčne metode pa rezultat dobimo že po 2 urah obsevanja. Zaradi visoke občutljivosti in točnosti je ta metoda uporabna predvsem za površine z nizko stopnjo fotokatalitske aktivnosti, predvsem v samočistilnih aplikacijah.

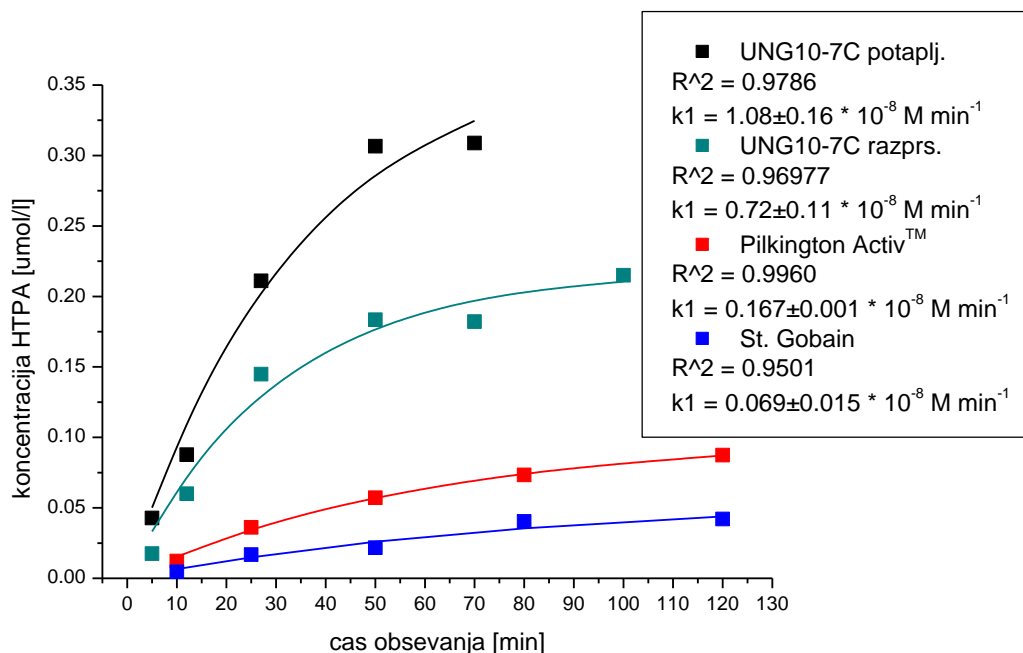


Slika 43: Kinetika nastajanja HTPA pri fluorescenčni metodi

Nastajanja HTPA ne moremo opisati z linearno enačbo, saj koncentracija HTPA v določenem trenutku doseže plato, nato pa je opazen tudi njen razpad v smeri popolne mineralizacije (Lavrenčič Štangar s sod, 2010). Slika 44 prikazuje samo začetno kinetiko, kjer nastanek HTPA prevlada nad razpadom, izračunane krivulje naraščanja koncentracije HTPA po kinetičnem modelu (enačba 4.2) pa se dobro ujemajo z eksperimentalnimi vrednostmi. Tvorba HTPA iz TPA poteka po kinetiki ničelnega reda, konstante nastajanja (k_1) pa so prikazane v legendi na Sliki 44. Vzorec UNG10-7C je približno 6-krat bolj aktiven kot Pilkington Activ™, medtem ko je St. Gobain v procesu samočistilnosti več kot 15-krat počasnejši od UNG10-7C. Vzorec UNG10-7C_{razprs.} je 1.5-krat slabše fotokatalitsko aktiven zaradi tanjše plasti. V kinetičnem modelu je potrebno poleg nastanka upoštevati še razpad HTPA (konstanta razpada = k_2), kinetiko pa opišemo s sledečo enačbo (Černigoj s sod, 2010):

$$d [\text{HTPA}] / dt = k_1 - k_2 [\text{HTPA}] \quad (4.1)$$

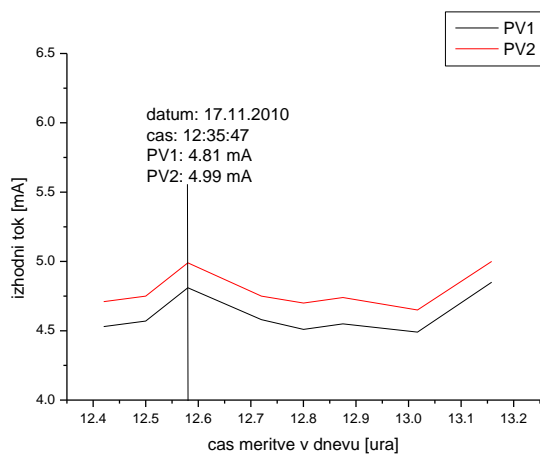
$$[\text{HTPA}] = k_1 - k_2 (1 - e^{-k_2 \cdot t}) \quad (4.2)$$



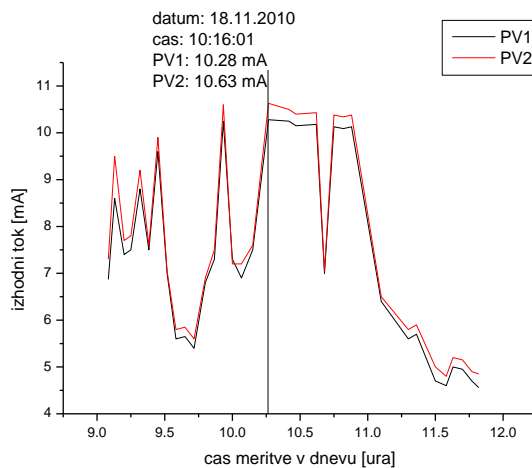
Slika 44: Konstante hitrosti nastajanja HTPA

4.3 Tokovno-napetostne karakteristike fotovoltaičnih panelov

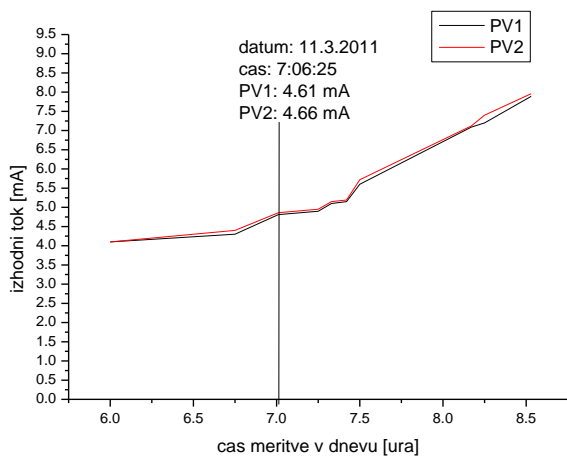
Najprej je bila izvedena meritev obeh PV modulov brez samočistilne prevleke, da smo dobili ustrezno karakteristiko za vsak PV modul. Domneva je bila, da PV modula nimata povsem enake tokovne karakteristike, kar se je izkazalo za resnično. Meritev je bila izvedena v različnih dnevih in večkrat ponovljena (Priloga C). Slika 45 prikazuje meritve električnega toka iz posameznih panelov brez prevleke pri nizkih osvetlitvah (a.) in visokih osvetlitvah (b.). Meritve so bile izvedene od jutranjih ur do 12. ure, tako da je bila opazovana celotna tokovna karakteristika PV modulov od najmanjše do največje tokovne moči. Glede na rezultate (glej Tabela 2) oddaja PV2 panel pri nizkih in visokih osvetlitvah od 3.4 do 3.75% več toka kot PV1 pri enakih pogojih. To je zelo pomembno pri kasnejši primerjavi s premazanim modulom. Črna linija na grafih prikazuje PV1 modul, rdeča linija pa PV2 modul. Ostri vrhovi na grafu b.) so posledica kratkotrajnega pojava sonca, vmesni padci pa pojav oblakov in posledično sence na panelih.



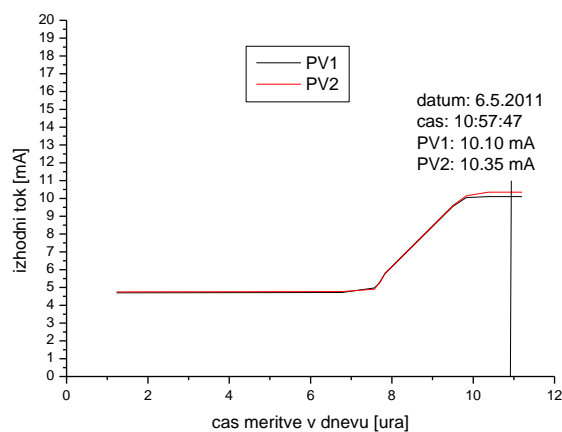
a.) 17. november 2010 – nizka osvetlitev



b.) 18. november 2010 – visoka osvetlitev



c.) 11. marec 2011 – nizka osvetlitev



d.) 6. maj 2011 – visoka osvetlitev

Slika 45: Rezultati spremljanja tokovnih karakteristik PV panelov

Tabela 2: Rezultati meritev izhodnega toka iz PV panelov pri različnih osvetlitvah

Modul	PV1 (brez)	PV2 (brez)	PV2 (prevleka)	PV2/PV1 [%]	Razlika
Izhodni tok pri nizkih osvetlitvah [mA]	4.81	4.99	/	3.74	2.70
	4.81	/	4.86	1.04	
Izhodni tok pri srednjih osvetlitvah [mA]	8.62	8.85	/	2.67	1.30
	8.73	/	8.85	1.37	
Izhodni tok pri visokih osvetlitvah [mA]	10.28	10.63	/	3.40	0.30
	10.04	/	10.35	3.10	
Izhodni tok pri visokih osvetlitvah po 2 mesecih [mA]	10.10	/	10.35	2.48	*

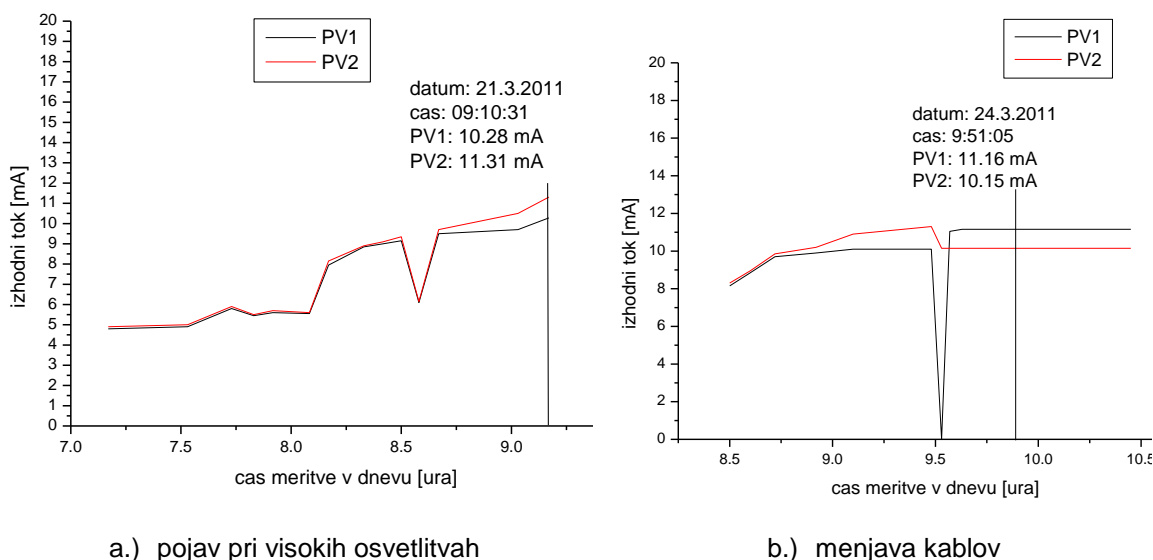
* Razlike ne moremo izračunati, ker po dveh mesecih nimamo meritve za PV2 brez prevleke.

9. marca 2011 smo nanegli TiO₂-SiO₂ prevleko na PV2 panel in meritve kažejo, da pri enako doseženem toku 4.81 mA (dejanski tok je 0.51 A, glej Enačbo 3.4) pri nizkih osvetlitvah (Slika 45 c.) PV2 s prevleko doseže le 0.974 vrednosti PV2 brez prevleke, kar pomeni, da pri majhnih močeh premazan PV2 modul oddaja namesto 3.74% le še 1.04% več toka kot PV1 modul. Tudi pri srednjih osvetlitvah je situacija podobna. Pri dejanskem toku okrog 3 A (glej Enačbo 3.4) oddaja PV2 modul s prevleko 1.37% več toka kot PV1 modul, PV2 modul brez prevleke pa 2.67% več. Pri visokih osvetlitvah je zmanjševanje te razlike še bolj očitno, saj PV2 modul s prevleko oddaja 3.10% več kot PV1, brez prevleke pa 3.40% več.

Numerični podatki v začetni oddani moči PV modula torej kažejo, da je PV2 modul s prevleko v primerjavi s PV1 kmalu po nanosu prevleke oddal do 3% manj toka, ker prevleka pri majhnih osvetlitvah najbolj vpliva na dobljeno svetlobo, ki vpada na PV2 modul (deluje kot filter). Pri meritvah prepustnosti se je sicer izkazalo, da TiO₂-SiO₂ prevleka deluje kot antirefleksijski premaz, vendar te meritve veljajo za nanos tankega filma s potapljanjem. V primeru PV panelov je premaz tanjši, kar pomeni, da je tudi antirefleksija manjša. Vzrok za rahlo zmanjšanje toka po premazu PV panela pa se nahaja v sami absorpciji. Silicij že sam po sebi absorbira majhen del UV svetlobe (McEvoy in Grätzel, 2008), ampak le-to potem po nanosu prestreže TiO₂. Pomembno pa je to, da TiO₂-SiO₂ prevleka pri višjih osvetlitvah ne poslabša oziroma ne oteži absorpcije svetlobe. Razlika v oddanem toku sicer je, vendar je minimalna (Priloga D), kar pa v končnem pomenu bistveno ne vpliva na izkoristek fotovoltaičnega panela. Pri visokih osvetlitvah pade iz 12.50% na 12.45%.

V 2 mesecih, kolikor je potekal eksperimentalni del moje diplomske naloge, se na pogled še niso poznale razlike v sami čistosti površine zaradi fotokatalitske aktivnosti in superhidrofilnosti prevleke. Vzrok je verjetno v tanjši plasti TiO₂-SiO₂ prevleke zaradi nanosa s tlačnim razpršilcem ter redkih padavinah, ki bi odplakovale stran umazanijo. Se je pa pojavil zanimiv efekt, ki nas je v začetku zmedel. Dober teden po nanosu prevleke na PV2 modul je le-ta začel pri višjih osvetlitvah (dejanski tok nad 3 A) kazati

tudi do 13% večji tok kot PV1 modul (Priloga C). Slika 46 prikazuje ravno ta pojav, ko se rdeča in črna linija pri višjih osvetlitvah začeta očitno razhajati (Slika 46 a.) Da bi preverili, če je vzrok za ta pojav v samem sistemu, smo zamenjali kanale med paneloma (Slika 46 b.), vendar se je pojav nadaljeval dokler osvetlitev ni upadla. Na koncu smo ugotovili, da je vzrok v eni izmed žarnic na sistemu, ki je bila vezana na PV2 panel. Iztrošena žarnica je bila slabo breme (manjši upor), zato je skozi jo lahko prehajalo več toka. Efekt pokvarjenega bremena je pravzaprav vplival linearno vzdolž celotne karakteristike, ampak je pri višjih osvetlitvah prišel bolj do izraza. Napetost oziroma izhodni tok se pri obeh PV modulih povečujeta linearno z osvetlitvijo pri enakem uporu (Ohmov zakon) pri omenjeni karakteristiki. To v principu drži za bremena, ki so standardni upori. V našem primeru pa je bilo zaradi precejšnje moči PV modulov izbrano nekoliko nerodno breme (žarnica z žarilno nitko). Za takšno breme je značilno, da pri višjem toku nitka v žarnici bolj žari in se posledično poveča upornost. Tako se je zgodilo, da je imel PV1 modul za breme dve delujoči žarnici, PV2 modul pa eno žarnico v delni okvari. Razlika v upornosti med obema PV moduloma je bila po okvari spremenjena glede na začetno stanje, to pa je povzročilo omenjeni efekt odstopanja glede na izhodni tok pri večji osvetlitvi.



a.) pojav pri visokih osvetlitvah

b.) menjava kablov

Slika 46: Pojav očitnih razlik med paneloma zaradi slabega bremena

5 ZAKLJUČKI

V diplomski nalogi smo okarakterizirali strukturne in fotokatalitske lastnosti samočistilne $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ prevleke kot tanke plasti na steklu ter testirali možen vpliv prevleke na izkoristek fotovoltaičnih modulov. Dva modula, proizvajalca Bisol z močjo 250 W, sta bila izpostavljena zunanji atmosferi na strehi Cinkarne Celje v obdobju dveh mesecev, med katerima je bil eden premazan s $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ plastjo.

Prevleka se je izkazala kot izredno homogena in brez razpok, hkrati pa tudi prosojna in posledično prepustna za vidno svetlobo. Samočistilna sposobnost je bila potrjena z dvema različnima fotokatalitskima metodama. Laboratorijski testi fotokatalitske aktivnosti $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ prevlek UNG10-7C so pokazali bistveno večjo aktivnost v primerjavi s komercialnimi samočistilnimi stekli, Pilkington in St. Gobain, vendar se v dveh mesecih efekt samočistilnosti na fotovoltaičnih panelih še ni pokazal. Vzrok za to je tanjša plast $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ prevleke zaradi nanosa s tehniko razprševanja namesto potapljanja ter pomanjkanje padavin, ki bi na hidrofилni površini bolj učinkovito odnašale umazanijo. Posledično se tudi niso pokazale kakšne bistvene razlike v moči med premazanim in nepremazanim modulom.

Pomembne ugotovitve so, da $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ prevleka ne oteži absorpcije vidne svetlobe ter s tem bistveno ne poslabša končnega izkoristka. Pri nižjih osvetlitvah sicer deluje kot filter in delno zmanjša prepustnost vidne svetlobe, vendar že ob rahlem povišanju intenzitete svetlobe te razlike začnejo izginjati. Končni izkoristek zaradi same prevleke upade iz 12.50% na 12.45%, vendar pričakujemo, da se bo v daljšem časovnem obdobju začel poznati vpliv samočistilnosti. Ta pričakovanja lahko upravičimo z laboratorijskimi rezultati fotokatalitske oziroma samočistilne aktivnosti za analogen vzorec v manjših dimenzijah. Pri vzorcu, ki je bil nanešen z razprševanjem in dva meseca izpostavljen zunanji atmosferi ($\text{UNG10-7C}_{\text{razprs.,star}}$), smo dokazali, da se s staranjem aktivnost bistveno ne spremeni, je pa zaradi načina nanosa in posledično tanjše plasti aktivnost počasnejša kot pri vzorcu, ki je bil nanešen s potapljanjem.

V raziskavah se debelejšje plasti TiO_2 (nad 60 nm) (Richards, 2002) že kar nekaj časa uporabljajo kot antirefleksijski premazi, kar pa v našem primeru na fotovoltaičnih panelih ni prišlo do izraza zaradi izredno tanke plasti. Antirefleksijska lastnost $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ prevleke je sicer bila potrjena na steklih, kjer smo prevleko nanesli s tehniko potapljanja, iz česar lahko predpostavljamo, da bi z debelejšim nanosom na fotovoltaične panele teoretično lahko dobili drugačen rezultat. Večji delež svetlobe bi prehajal skozi prevleko do sončne celice, kar pa bi povišalo izhodni tok. Težava se pojavi pri nanašanju več zaporednih plasti z razprševanjem, saj je premaz zaradi človeškega faktorja potem zelo nehomogen. V industriji sicer obstajajo naprave za nanos z brizganjem (princip delovanja tiskalnikov), vendar bi to znatno povečalo ceno fotovoltaičnih panelov, kar pa je v nasprotju s cilji fotovoltaične industrije.

6 VIRI

- Ambrus Z., Mogyoros K., Szalai A., Alapi T., Demeter K., Dombi A., Sipos P. 2008. Low temperature synthesis, characterization and substrate-dependent photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ with tailor-made rutile to anatase ratio. *Appl. Catal. A. General*, 340: 153–161
- Bisol: Fotovoltaika, Sončne elektrarne (13.5.2011)
<http://www.bisol.com/si/fotovoltaika/268-kaj-so-sonne-fotonapetostne-elektrarne.html>
- Boyle G.. 2004. Renewable energy. Power for a sustainable future. The Open University, Oxford University Press
- Carp O., Huisman C.L., Reller A. 2004. Induced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chem.*, 32: 33–177
- Černigoj U., Kete M., Lavrenčič Štangar U. 2010. Development of a fluorescence-based method for evaluation of self-cleaning properties of photocatalytic layers, *Catalysis Today*, 151: 46–52
- Černigoj U., Lavrenčič Štangar U.: Priprava TiO₂/SiO₂ solov in njihova uporaba za nanos samočistilnih in protizarositvenih prevlek: patent št. 22672, datum objave 30. 06. 2009, Ljubljana: Urad RS za intelektualno lastnino, 2009
- Fujishima A., Honda K. 1972. Electrochemical photolysis of water at the semiconductor electrode, *Nature*, 238: 37–38.
- Grätzel M. 2004. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 164: 3–14
- Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W. 2010. Solar cell efficiency tables (version 36), *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 18: 346–352
- Kaneko M., Okura I. 2002. Photocatalysis (Science and Technology). Biological and medical physics series. Springer, Berlin
- Li Puma G., Bono A., Krishnaiah D., Collin J.G. 2008. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. *J. Hazard. Mater.*, 157: 209–219
- Lavrenčič Štangar U., Kete M., Černigoj U., Ducman V. 2010. Testing of photocatalytic activity of self-cleaning surfaces, *Adv. Sci. Technol.*, 68: 126-134
- Lorencon R. 1996. Elektronski elementi in vezja. Studio Maya, Ljubljana
- McEvoy A. J., Grätzel M. 2008. Sustainable Energy Technologies. Options and Prospects. Springer, Dordrecht
- Medved S., Novak P. 2000. Varstvo okolja in obnovljivi viri energije. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo

- Mills A., Lee S. K. 2002. A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 152: 233–247
- Patterson A. 1939. The Scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.*, 56: 978-982
- Pierre A.C.. 1998. Introduction to sol-gel processing. Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London
- Richards B.S.: Novel use of titanium dioxide for silicon solar cells, *Dissertation*, 2002
- Schmidt H., Mennig M. 2000. Wet coating technologies for glass. INM, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Germany <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>
- Schroder D. K. 2006. Semiconductor material and device characterisation. Third edition. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey
- Smole F. 2001. Polprevodniška elektronika. Založba FE in FRI, Ljubljana
- Smyth J.: Mineral Data Base Index, GEOL 3010 Syllabus (8.5.2011) <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>
- Tasbihi M., Lavrečič Štangar U., Škapin S.A., Ristić A., Kaučič V., Novak Tušar N. 2010. Titania-containing mesoporous silica powders: Structural properties and photocatalytic activity towards isopropanol degradation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 216: 167–178
- Tasbihi M., Lavrenčič Štangar U., Černigoj U., Jirkovsky J., Bakardžievac S., Novak Tušar N. 2010. Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on titania/mesoporous silica powders in a fluidized-bed reactor, *Catal. Today*, 161; 181-188
- Xu J., Thompson S., O'Keefe E., Perry C.C. 2004. Iron oxide–silica nanocomposites via sol–gel processing, *Mater. Lett.*, 58: 1696–1700

PRILOGE

PRILOGA A

Velikost osnovnih delcev – rentgenska difrakcija

VZOREC	2θ [°]	FWHM ¹ [LU]	VELIKOST [nm]
Suspenzija TiO ₂ iz CC	25.269	1.131	7.2
UNG10-7C	25.271	1.273	6.4

¹ FWHM = full-widths at half maximum = širina izbranega uklonskega maksimuma na polovični višini v izmerjenem difraktogramu

PRILOGA B

Rezultati fluorescentne metode

VZOREC	ČAS [min]	POVRŠINA VRHA HTPA V KROMATOGRAMU				KONCENTRACIJA HTPA [μmol/l]
		A	B	C	POVPREČJE	
UNG10-7C _{potaplj.}	5	4.5	6.4		5.5	0.043
	12	15.5	8.2		11.9	0.088
	27	27.9	31.0	29.4	29.4	0.211
	50	47.1	39.0		43.0	0.307
	70	42.7	44.0		43.4	0.309
Pilkington Activ™	10	2.2	0		1.1	0.012
	25	4.1	4.9		4.5	0.036
	50	7.4	7.6		7.5	0.057
	80	9.5	10.1		9.8	0.073
	120	10.6	13.0		11.8	0.087
St. Gobain	10	0	0		0	0.005
	25	2.5	1		1.8	0.017
	50	1.5	3.4		2.5	0.022
	80	6.3	3.9		5.1	0.040
	120	4.7	6.0		5.4	0.042
UNG10-7C _{razprs.}	5	1.8	4.1		2.9	0,025
	12	7.9	9.5		8.7	0,066
	27	20.0	17.7		18.8	0,136
	50	25.5	24.5		25.0	0,180
	70	25.3	27.4		26.4	0,190
	100	30.0	29.4		29.7	0,213

Umeritvena krivulja:

$$[\text{HTPA}] = 0.0070177 \cdot x + 0.004541$$

x = površina vrha iz kromatograma

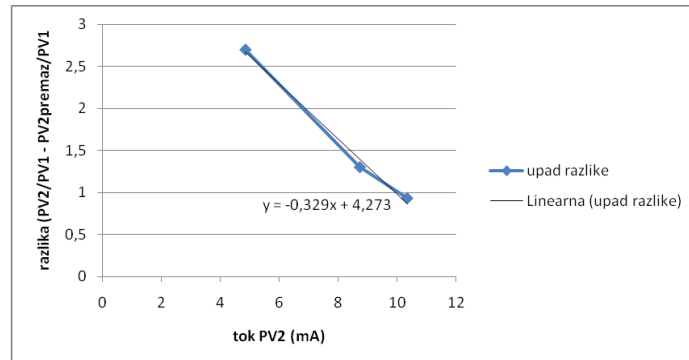
PRLOGA C

Spremljanje tokovno-napetostnih karakteristik PV modulov

DATUM	URA	PV2 [mA]	PV1 [mA]	PV2/PV1	OPOMBE
17. nov. 2010	12.35	4.99	4.81	3.74	Oba panela nenamazana
18. nov. 2010	10.16	10.63	10.28	3.40	
22. nov. 2010	13.24	8.85	8.62	2.70	
11. mar. 2011	7.06	4.61	4.66	1.25	9. mar. 2011 = prevleka
	8.47	8.73	8.85	1.37	
	8.24	9.39	9.27	1.29	
	8.29	9.67	9.53	1.47	
	8.40	10.03	9.80	2.35	Začetek pojavljanja efekta pri $I > 9.5$ mA
	9.05	10.88	10.12	7.50	
	9.10	11.31	10.28	10.00	
	10.20	8.38	8.25	1.57	
22. mar. 2011	12.06	11.19	10.06	11.20	
23. mar. 2011	8.19	8.84	8.70	1.61	
	9.08	10.84	10.00	8.40	
	10.17	11.17	10.05	11.10	
	11.31	11.25	10.01	12.40	
	12.57	11.25	9.98	12.70	
	6.32	4.66	4.55	2.40	
	8.44	9.89	9.69	2.06	
24. mar. 2011	9.07	10.82	10.00	8.20	Test z menjavo kablov
	9.13	10.99	10.02	9.70	
	9.24	11.12	10.05	10.60	
	9.51	11.16	10.15	9.95	
	10.55	11.17	10.07	10.90	
	11.11	11.18	10.09	10.80	
30. mar. 2011	9.46	10.08	9.83	2.54	Menjava žarnice
	11.21	10.35	10.02	3.30	
	10.50	10.35	10.04	3.10	
	11.21	10.33	10.00	3.30	
31. mar. 2011	8.55	7.09	6.97	1.72	
	9.15	8.39	8.27	1.45	
	10.09	10.19	9.90	2.93	
	12.19	10.28	9.95	3.32	
20. apr. 2011	9.12	10.25	9.87	3.85	
21. apr. 2011	8.30	7.06	6.97	1.30	
6. maj 2011	10.57	10.35	10.10	2.48	

PRILOGA D

Umeritvena krivulja za maksimalen tok (I_{\max}) ter izračun končnega izkoristka



Razlika ($PV2_{\text{brez}}/PV1 - PV2_{\text{prevleka}}/PV1$), ko je vrednost toka na $PV2_{\text{(brez)}}$ teoretično najvišja (12 mA oziroma 5A):

$$y = -0.329 \cdot x + 4.273 = -0.329 \cdot 12 + 4.273 = 0.325$$

Modul	PV1 (brez)	PV2 (brez)	PV2 (prevleka)	PV2/PV1 [%]	Razlika
I_{\max} - izhodni tok pri maksimalni osvetlitvi [mA]	11.61	12	/	3.30	0.325
	11.61	/	11.965	2.975	

Izračun izkoristka pred in po premazu:

$$P_{\text{prejeta}} = 1000 \text{ W/m}^2 \cdot 2 \text{ m}^2 = 2000 \text{ W}$$

$$P_{\text{oddana1}} = I_{\max} \cdot U_{\max} = 5 \text{ A} \cdot 50 \text{ V} = 250 \text{ W}$$

$$\eta_1 = P_{\text{oddana1}}/P_{\text{prejeta}} = 250 \text{ W} / 2000 \text{ W} = 12.5 \%$$

$$P_{\text{oddana2}} = I_{\max 2} \cdot U_{\max} = (5 \text{ A} - 5 \text{ A} \cdot 0.0038) \cdot 50 \text{ V} = 249.05 \text{ W}$$

$$\eta_2 = P_{\text{oddana2}}/P_{\text{prejeta}} = 249.05 \text{ W} / 2000 \text{ W} = 12.45 \%$$