

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

ANORGANSKE TEHNOLOGIJE

SKRIPTA ZA VJEŽBE

2025

Vilko Mandić

Ivana Panžić

Davor Gašparić

Floren Radovanović-Perić

Sadržaj

Uvod.....	1
Vježba 1: Perovskiti – priprema tankog filma	2
Vježba 2: Efikasnost fotonaponskih ćelija.....	4
Vježba 3: Određivanje kapaciteta baterija	6

Uvod

Anorganske tehnologije obuhvaćaju skup različitih pojmova, vezanih uz razvoj, dizajn i primjenu konvencionalnih kao i novih materijala primarno zasnovanih na anorganskim konstituentima. Dočim predavanja omogućuju neograničeno proširivanje znanja studenata u svezi spomenute fenomenologije, vježbe su povezane s određenim ograničenjima praktično izvedbenog tipa. U tom kontekstu u nastavku bit će ponuđeno upoznavanje studenata s nužnom praktičnom komponentom znanja prvenstveno o naprednim procesima anorganskih tehnologija (proizvodnja tehničkih plinova, procesi gorenja, dobivanje anorganskih soli, kiselina, lužina, metala, silikatnih materijala) i procesnim uređajima. Od najveće važnosti je povezivanje temeljnih i praktičnih tehničkih znanja s ključnim aspektima kružnog gospodarstva, ekonomski održivih principa procese proizvodnje, uz osvrt na okolišne reperkusije istih.



Slika 1. Shema ciklusa kružnog gospodarstva, te ekonomsko okolišne održivosti proizvodnje za anorganske tehnologije.

Naziv vježbe

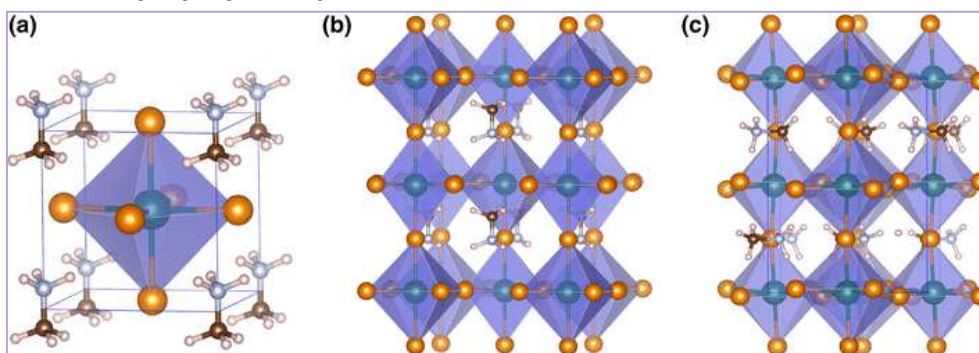
Vježba 1: Perovskiti – priprema tankog filma

Cilj vježbe

Upoznati se sa strukturom perovskitnih materijala i pripremom tankih filmova rotacijskim oblaganjem.

Uvod

Strukturu kalcijevog titanata CaTiO_3 otkrio je njemački mineralog Gustav Rose i nazvao ga perovskitom prema mineralogu Levu Aleksejeviču von Perovskom. Perovskiti podrazumijevaju grupu materijala koji posjeduju formulu ABX_3 , gdje je A kation većeg ionskog promjera (npr. CH_3NH_3^+), B je kation manjeg ionskog promjera (npr. Pb^{2+}), a X je jednovalentni halidni anion ili kisik (npr. I^-). Slika 2 prikazuje primjer jedne perovskitne kristalne strukture $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI₃).



Slika 2. Kristalna struktura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pri različitim fazama: a) kubična b) tetragonska i c) ortorombska.

Prema kemijskom sastavu, perovskitni materijali mogu se podijeliti u 3 skupine: hibridni organsko – anorganski halogenidni perovskiti, anorganski perovskiti i perovskiti bez olova. Hibridni organsko – anorganski halogenidni perovskiti značajna su klasa poluvodičkih materijala koja privlači veliku pažnju u područjima fotokatalize, optoelektronike i fotonaponskih tehnologija. Perovskitne fotonaponske ćelije (PSC) klasificiraju se kao obećavajuće fotonaponske ćelije sljedeće generacije u obliku tankog filma. Pažnja koju privlače PSC ćelije, posljedica je njihovih glavnih prednosti: visoke učinkovitosti (preko 25 %), niske cijene, niske stope rekombinacije elektron-šupljina, podesivog energijskog procijepa, visoke mobilnosti nositelja naboja, itd. Međutim, postoje određeni problemi koji otežavaju širu i komercijalnu primjenu PSC-a, pri čemu je glavni taj što su organski perovskiti skloni i vlazi i oksidacijskoj degradaciji, što ograničava njihovu dugoročnu stabilnost. Perovskit MAPbI₃ (MA = CH_3NH_3^+) najviše je istražen spoj u ovoj skupini i široko se koristi kao aktivni sloj za prikupljanje svjetlosti u perovskitnim fotonaponskim ćelijama (PSC) zbog svoje visoke učinkovitosti. Jedan od glavnih nedostataka je strukturna stabilnost materijala u kontekstu vlage, temperature i oksidirajuće okoline. MAPbI₃ perovskit kristalizira u tetragonskom kristalnom sustavu pri sobnoj temperaturi. Ovaj perovskit ima dvije fazne promjene pri temperaturi od 160 K i 330 K. Pri temperaturi od 160 K imamo prvi fazni prijelaz iz ortorompske u tetragonsku kristalnu strukturu, dok pri 330 K je drugi fazni prijelaz iz tetragonske u kubičnu kristalnu strukturu.

Postupak

Priprema podloge: mikroskopsko stakalce izreže se na kvadrate dimenzija 2×2 cm. Najprije se staklo očisti acetonom, zatim se ispire propanolom u ultrazvučnoj kupelji tijekom 15 minuta. Nakon toga, površina stakla ispuhuje se tehničkim dušikom, a posljednji korak pripreme supstrata je izlaganje ozonskoj atmosferi (ozonizacija) u trajanju od 15 minuta.



Slika 3. UV Ozon čistač Ossila



Slika 4. Uređaj za rotacijsko oblaganje

Priprema MAPbI_3 tankog filma odvija se u 2 koraka:

Priprema otopine PbI_2 :

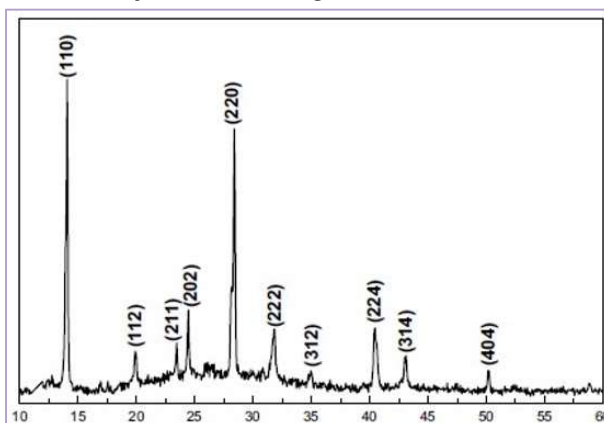
Izvagati 0,40 g PbI_2 (olovnog jodida) i otopiti ga u 2,00 ml DMF-a (dimetilformamida), zatim dobivenu otopinu rotacijskim oblaganjem (spin-coating) nanijeti na podlogu (staklo) tijekom 10 sekundi pri 1000 okretaja min^{-1} nakon čega slijedi zagrijavanje na 100 °C u trajanju od 10 minuta.

Priprema otopine MAI:

Izvagati 0,01 g MAI (metilamonijeva jodida) i otopiti ga u 2,00 ml DMF-a, te dobivenu otopinu nanijeti na prethodno dobiveni film PbI_2 rotacijskim oblaganjem pri 500 okretaja min^{-1} u trajanju od 5 sekundi, zatim 1000 okretaja min^{-1} u trajanju od 10 sekundi te potom termički obraditi pri 100 °C u trajanju od 10 minuta pri čemu će boja perovskitnog filma prijeći iz svjetlo žute u tamno smeđu.

Karakterizacija:

Nakon pripreme tankog filma rotacijskim oblaganjem, slijedi karakterizacija tankog filma XRD metodom. Rendgenska difrakcija uz okružujući upadni kut (GIXRD): prvo se izvodi z-scan pomoću kojeg se traži maksimum intenziteta s obzirom na visinu postolja za uzorak. Zatim se pokrene rocking scan te 2θ scan kako bi se utvrdilo pri kojoj vrijednosti će signal biti najintenzivniji. Započinje se mjerenje uz uvjete snimanja: raspon (2θ), upadni kut (θ), korak ($^\circ$), te vrijeme zadržavanja između svakog koraka (s).



Slika 5. Difraktogram perovskita MAPbI_3 .

Zadatak

Nacrtati difraktogram na temelju dobivenih podataka te ga prokomentirati. Objasniti na koji način atmosfera i okolišni uvjeti utječu na strukturu i svojstva perovskitnog materijala u kontekstu fotoaktivnih materijala u fotonaponskim ćelijama.

Naziv vježbe

Vježba 2: Efikasnost fotonaponskih ćelija

Cilj vježbe

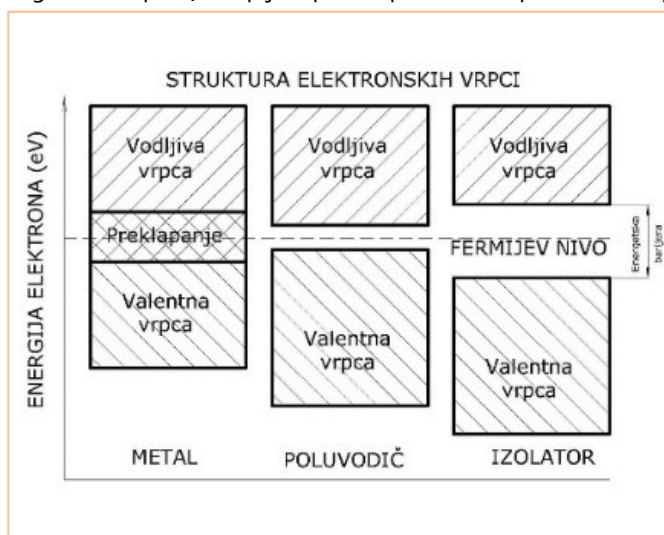
Upoznati se s osnovama fotonaponskih ćelija te odrediti efikasnost i faktor popunjenosti.

Uvod

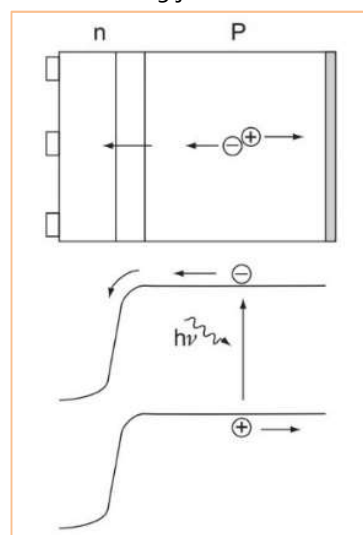
Fotonaponska energija ima najveći potencijal među obnovljivim izvorima energije, a može se pretvoriti u uporabu električnu energiju pomoću fotonaponske (FV) konverzije u fotonaponskim ćelijama.

Fotonaponska ćelija je uređaj koji pretvara svjetlosnu energiju u električnu energiju pomoću fotoelektričnog efekta, aktivni dio fotonaponske ćelije je poluvodiči čija elektronska struktura (slika 6) omogućuje apsorpciju svjetlosti odnosno fotona pri čemu dolazi do generiranja elektrona koji u konačnici za rezultat daju električnu energiju.

Pretvorba energije u fotonaponskim ćelijama sastoji se od dva ključna koraka. Prvo, apsorpcija svjetlosti stvara par elektrona i šupljina, a potom se elektron i šupljina odvajaju unutar ćelije gdje elektroni idu prema negativnom polu, a šupljine prema pozitivnom polu čime se generira električna energija.



Slika 6. Shema elektronske strukture materijala.



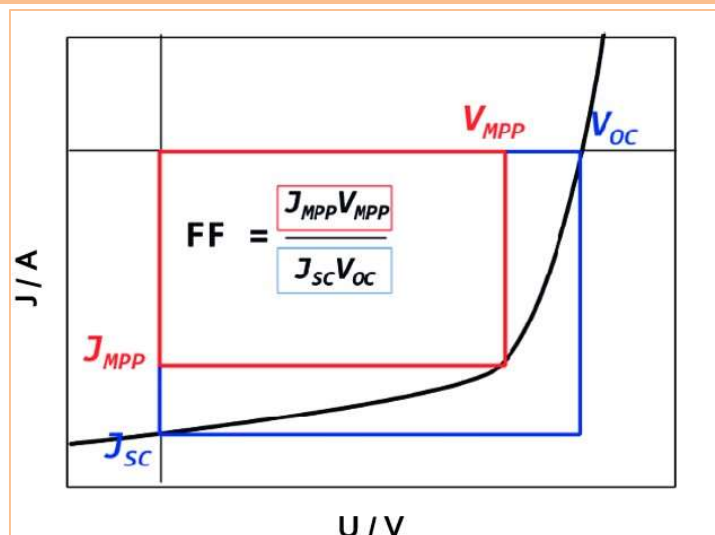
Slika 7. Shema fotonaponske ćelije.

Strukturu fotonaponske ćelije kristalnog silicija (slika 7) čini sloj p-tipa baze u kojoj se većina svjetlosti apsorbira i u kojoj se generira energija. Nakon apsorpcije svjetlosti, nositelji naboja (elektroni) difundiraju prema spoju, gdje ih snažno ugrađeno električno polje usmjeruje preko spoja. Električna energija se prikuplja na metalnim kontaktima na prednjem i stražnjem dijelu ćelije.

Unazad nekoliko godina dva smjera su oblikovala istraživačko područje fotonaponskih tehnologija. Prvo je smanjenje troškova široko rasprostranjenih kristalnih silicijevih fotonaponskih panela, a drugo je razvoj nove klase materijala, primjerice metal – halogenidnih perovskita.

Jedno od glavnih značajki fotonaponskih ćelija je njihova efikasnost PCE (*Power Conversion Efficiency*), a to je parametar koji određuje koliko fotonaponska ćelija pretvori Sunčeve svjetlosti u električnu energiju. Veća vrijednost PCE znači da fotonaponska ćelija bolje iskorištava Sunčevu svjetlost za proizvodnju električne energije. Primjerice, komercijalne fotonaponske ćelije mogu imati PCE između 15% i 22%, dok eksperimentalne ćelije sa naprednijim tehnologijama mogu dostići efikasnost višu od 30%.

J – V (strujno – naponska) krivulja fotonaponskih ćelija prikazuje odnos između izlazne struje (J) i napona (V) pri različitim uvjetima osvjetljenja. J – V krivulja je ključna za analizu učinkovitosti fotonaponskih ćelija, jer pokazuje kako ćelija reagira na promjene napona pri različitim uvjetima (slika 8).



Slika 8. J–V (strujno-naponska) krivulja fotonaponskih ćelija.

Faktor popunjenosti (*Fill Factor*) predstavlja omjer između maksimalne snage koju fotonaponska ćelija može proizvesti i teorijske snage kada bi se J–V krivulja ponašala kao idealna foto-dioda, odnosno pri uvjetima napona otvorenog kruga i jakosti struje kratkog spoja.

Postupak

Izračun efikasnosti fotonaponskih ćelija (PCE) izvodi se pomoću podataka o izlaznoj snazi koju fotonaponska ćelija generira kad je obasjana sunčevom svjetlošću i njezinom površinom. Efikasnost fotonaponskih ćelija se definira kao odnos između električne energije koju fotonaponska ćelija generira i ukupne fotonaponske energije koja padne na površinu ćelije.

Efikasnost fotonaponskih ćelija η se može izraziti formulom:

$$\text{PCE} = \frac{\text{izlazna snaga } P_{\text{out}}}{\text{ulazna snaga } P_{\text{in}}} * 100 \%$$

Gdje je:

P_{out} – izlazna električna snaga koju fotonaponska ćelija proizvodi (W)

P_{in} – snaga svjetlosti koja pada na površinu fotonaponske ćelije (W)

Izlazna snaga se računa kao $P_{\text{out}} = U \times I$ [W], gdje su U napon [V], a I jakost struje [A], dok za vrijednost P_{in} se pretpostavlja vrijednost od 1000 W m^{-2} ako se koristi Sunčeva svjetlost.

Izvedba mjerenja: povezati multimeter sa terminalima fotonaponske ćelije u laboratoriju, te izmjerite napon U i jakost struje I ; dobivene vrijednosti zapisati. Isto mjerenje ponoviti tri puta. Potom isti način mjerenja provesti u uvjetima mraka i u uvjetima izloženosti fotonaponske ćelije izravne Sunčevoj svjetlosti

Zadatak

Iz dobivenih vrijednosti izračunati srednje vrijednosti napon i jakosti struje generirane prilikom osvjetljenja fotonaponske ćelije i izračunati efikasnost fotonaponskih ćelija na temelju dobivenih rezultata.

Iz J – V krivulja odrediti faktor popunjenosti (FF) za danu fotonaponsku ćeliju.

Prokomentirati koji parametri i na koji način mogu utjecati na efikasnost fotonaponskih ćelija.

Naziv vježbe

Vježba 3: Određivanje kapaciteta baterija

Cilj vježbe

Upoznati se s baterijama kao jednom od vrsta galvanskih članaka te s načinom određivanja kapaciteta i specifičnog kapaciteta različitih vrsta baterija

Uvod

Baterija je galvanski članak koji kemijsku energiju izravno pretvara u električnu energiju putem elektrokemijske oksidacijsko-redukcijske reakcije. Glavne komponente svake baterije su elektrode (anoda i katoda) i elektrolit. Anoda, odnosno negativna elektroda, je elektroda na kojoj se odvija oksidacija (elektroda koja otpušta elektrone u vanjski strujni krug i oksidira se tijekom elektrokemijske reakcije), dok katoda je pozitivna elektroda na kojoj se odvija redukcija (elektroda koja prihvaća elektrone iz vanjskog strujnog kruga i reducira se tijekom elektrokemijske reakcije). Elektrolit je ključna komponenta za svaki elektrokemijski uređaj, uključujući baterije, a njegova funkcija je ionski provoditi naboj između elektroda unutar ćelije i time balansirati prijenos električnog naboja kroz vanjski strujni krug.

Glavna podjela baterija je na primarne (nepunjive baterije) i sekundarne (punjive baterije) pri čemu polovi elektroda ostaju isti, mijenja se samo funkcija elektroda, gdje anoda postaje katoda, a katoda postaje anoda, ovisno o tome da li bateriji dovodimo električnu energiju (punjenje baterije) ili baterija preuzima funkciju izvora električne energije (pražnjenje baterije). Svaka baterija ima svoju funkciju, a to je elektrokemijski spremnik energije i izvor električne energije, a definirana je količinom naboja koji može pohraniti i to se naziva kapacitetom baterije (K), a izražava se kao mAh ili ako govorimo o specifičnom kapacitetu (K_s), tada ga izražavamo kao mAh kg^{-1} . Međutim ono što „pokreće” neki uređaj koji koristi bateriju je energija baterije, a ona se definira kao umnožak kapaciteta baterije i napona ($W = K \times U$) [kWh kg^{-1}]. Kod svake baterije je poželjno da ima što veću energiju jer ona određuje koliko dugo možemo neki uređaj napajati baterijom i da ima što manju masu. Upravo je to razlog zašto su danas Li-ionske baterije najpoželjnije od svih ostalih vrsta baterija. Litij kao materijal je vrlo lagan, ima masu svega 7 g/mol, a istovremeno daje veliki napon baterije koji se definira kao razlika elektrodnih potencijala katode i anode, a litij ima poprilično negativan elektrodni potencijal (-3,04 V) koji uz odgovarajuću katodni materijal u prikladnom elektrolitu može postići napone i do 5 V. Uz litij često se koristi cink, nikel i kadmij kao anodni materijali dok katodni materijali uglavnom su metalni oksidi i halogenidi, oksihalogenidi i sumpor.

Tablica 1. Usporedba komercijalnih punjivih baterija.

Karakteristike	Olovni akumulator	Ni-MH	Ni-Cd	Li-Ion
Gravimetrijska gustoća(Wh/kg)	30-50	60-120	45-80	100-200
Anoda	Pb	Ni	Cd	C6
Katoda	PbO ₂	NiOOH	NiOOH	LCO; NMC; LFP
Životni vijek	300	500	1500	1000
Radna temperatura	-20 - 60 °C	-20 - 60 °C	-40 - 60 °C	-20 - 60 °C
Učinkovitost	90%	70-90%	70-90%	99%

Kod upotrebe elektrolita koji kao otapalo koristi vodu ima ograničavajući faktor, a to je sklonost vode elektrolizi pri naponu od 1,23 V što znači da sa termodinamičkog gledišta je to ukupni napon koji baterija može postići (iako uz prenapon potreban za izlučivanje kisika i vodika na elektrodama može se postići veći ukupni napon), zato se kao zamjena vodenom elektrolitu koristi organski elektrolit. Najveći nedostatak litij-metal baterija je

što nisu punjive i time nemaju zadovoljavajuću komercijalnu primjenu. Taj nedostatak su isključile litij-ionske baterije koje su po svim karakteristikama slične litij-metalnim baterijama, samo što nemamo litij-metal anodu već ugljik odnosno grafit koji zbog svoje slojevite strukture može interkalirati ione litija čime smo dobili reverzibilnost litij-ionske baterije, ali smo izgubili na specifičnom kapacitetu (do 10 puta manji) i elektrodnom potencijalu. Svaki novi dizajn baterije mora težiti što većem kapacitetu po jedinici mase i postići što veći napon koji ovisi o elektrodnom potencijalu katode i anode.

Utjecaj temperature na kapacitet baterije jedan je od ključnih čimbenika koji utječu na rad baterija. Budući da su procesi u bateriji elektrokemijske prirode i da sve kemijske reakcije pokazuju veću brzinu s porastom temperature, brzine reakcija u bateriji također rastu s temperaturom. Na temelju toga, sa porastom temperature raste i kapacitet baterije. Svaka baterija s vremenom gubi na kapacitetu (starenje baterije)

Postupak

U sklopu ove vježbe određivat će se kapacitet dviju vrsta baterija određenog kemizma gdje će se baterija (galvanski članak) prevesti od potpuno napunjenog stanja do potpuno ispražnjenog stanja te će se snimiti naponski profil (ovisnost napona o stanju napunjenosti). Iz dobivenih rezultata će se odrediti kapaciteti zadanih baterija.

Baterijama se prije samog mjerenja određuje masa, potom se snima naponski profil, a samo ispitivanje se provodi pomoću potencijostata. Mjerenje se provodi pri zadanoj struji, a mjeri se promjena napona u vremenu koje je potrebno za punjenje i pražnjenje zadane baterije (kronopotenciometrija).

Uvjeti mjerenja za Ni-Cd i Ni-MH navedeni su u daljnjem tekstu. Tijek izvedbe mjerenja naponskog profila se izvodi na način da se baterija pri zadanoj jakosti struje puni iz ravnotežnog stanja u napunjeno stanje, te se potom prazni strujom iste jakosti, ali suprotnog predznaka do ispražnjenog stanja. U zadnjem koraku se baterija ponovno puni do svog prvobitnog ravnotežnog stanja.

Uvjeti ispitivanja za nikal-kadmij i nikal-metal-hidridnu bateriju:

Parametri	Ni-Cd baterija	Ni-MH baterija
Jakost struje (mA)	200	100
Napunjeno stanje (V)	1.25	1.25
Ispražnjeno stanje (V)	0.9	0.9

Zadatak

Iz dobivenog naponskog profila odrediti kapacitet baterije (K) i specifični kapacitet baterije (K_s).

Napisati koje reakcije se odvijaju na elektrodama prilikom punjenja i pražnjenja korištenih baterija, te s obzirom na dobivene vrijednosti prokomentirati dobivene rezultate.