

Kiša kao obnovljivi izvor energije

Ban, David

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:612361>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

David Ban

KIŠA KAO OBNOVLJIVI IZVOR ENERGIJE

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA I KEMIJA; SMJER: NASTAVNIČKI

David Ban

Diplomski rad

Kiša kao obnovljivi izvor energije

Voditelj diplomskog rada: prof. dr. sc. Krešo Zadro

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2022.

Ovim putem želio bih se zahvaliti mentoru prof. dr. sc. Kreši Zadri za sve ideje i savjete, pristupačnost i uloženo vrijeme, čime je omogućio uspješnu izradu ovog rada.

Veliku zahvalu zaslužuje moja majka koja je, s velikom znatiželjom, čitala ovaj rad te davala konstruktivne kritike i nove ideje. Nadalje, zahvalan sam joj za svu podršku tijekom mog dosadašnjeg obrazovnog puta.

Najveća zahvala ide mojoj ženici koja me podržava u svemu što činim, potiče da uvijek dajem ono najbolje od sebe i vjerno stoji uz mene prilikom svih lijepih i teških trenutaka.

Sažetak

Sva bića svakodnevno trebaju energiju za obavljanje osnovnih životnih procesa. Također, u zadnjih nekoliko desetljeća, moderna civilizacija je sve više ovisna o električnoj energiji za uspješno funkcioniranje. Energija koju koristimo dolazi iz primarnih izvora, a najbitniji takav izvor je Sunce. Za prikupljanje energije iz Sunca, još od kraja 19. stoljeća, koriste se solarne ćelije. Kako im i samo ime nalaže, prikupljanje energije iz Sunca moguće je samo tijekom vedrih i sunčanih dana. S obzirom na to da se neka područja u svijetu ne mogu osloniti na stalan prtok sunčevih zraka, znanstvenici traže nove načine sakupljanja sve one raspršene energije koja se, nažalost, ne iskorištava. Tako su, u zadnjih nekoliko godina, znanstvenici s različitih instituta napravili nekoliko uređaja koji sakupljaju energiju pomoću kišnih kapi. Tako je, svjetlo (vjerojatno kišnog) dana ugledao *triboelektrični nanogenerator (TENG)* kojim je, pomoću triboelektriciteta, moguće sakupljati energiju iz kišnih kapi. Zatim je, nekoliko godina kasnije, nastao *generator energije na bazi kapljica* (engl. droplet-based electricity generator, DEG) koji, uz nekoliko preinaka u strukturi TENG-a, postiže puno veću efikasnost. Upravo najzanimljiviji uređaj nastao je integriranjem triboelektričnog nanogeneratora na silikonsku solarnu ćeliju pomoću zajedničke elektrode načinjene od poli(3,4-etilendioksitiofena):poli(stirensulfonata), skraćeno PEDOT:PSS-a. Takav hibridni sustav prikupljanja energije kombinira prednosti visoke izlazne struje, koju daje solarna ćelija, s visokim izlaznim naponom TENG-a. Iz tih razloga, ovakav uređaj omogućuje sakupljanje energije neovisno o vremenskim prilikama i dobi dana.

Ključne riječi: energija, sakupljanje energije, Sunce, kiša, solarna ćelija, triboelektrični nanogenerator, generator energije na bazi kapljica, hibridni sustav za sakupljanje energije

Rain as renewable source of energy

Abstract

All beings need energy to carry out basic life processes every day. Also, in the last few decades, modern civilization is increasingly dependent on electricity for successful functioning. The energy we use comes from primary sources, and the most important of them is the Sun. Solar cells have been used to collect energy from the Sun since the end of the 19th century. As their name suggests, collecting energy from the Sun is only possible during clear and sunny days. Given that some areas in the world cannot rely on a constant influx of sunlight, scientists are looking for new ways to collect all that scattered energy that is, unfortunately, not used. So, in the last few years, scientists from different institutes have made several devices that collect energy using raindrops. Thus, the triboelectric nanogenerator (TENG) with which, using triboelectricity, is possible to collect energy from raindrops, saw the light of (probably rainy) day. Then, a few years later, a droplet-based electricity generator (DEG) was created, which, with several changes in the structure of the TENG, achieves much higher efficiency. The most interesting device was created by integrating a triboelectric nanogenerator on a silicon solar cell using a common electrode made of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), abbreviated PEDOT:PSS. Such a hybrid energy harvesting system combines the advantages of the high output current of a solar cell with the high output voltage of a TENG. For these reasons, this kind of device enables the collection of energy regardless of the weather conditions and time of day.

Keywords: energy, energy harvesting, Sun, rain, solar cell, triboelectric nanogenerator, droplet-based electricity generator, hybrid energy harvesting system

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Energija	2
2.1. Izvori energije	6
2.1.1. Neobnovljivi izvori energije	6
2.1.2. Obnovljivi izvori energije	7
2.2. Dobivanje energije.....	8
3. Solarne ćelije.....	10
3.1. Tehnologija solarnih ćelija.....	11
3.2. Struktura solarnih ćelija	13
4. Uređaji za dobivanje električne energije.....	15
4.1. Triboelektrični nanogenerator (TENG)	15
4.1.1. Princip rada TENG-a	16
4.1.2. Efikasnost sakupljanja i pretvorbe električne energije TENG-a.....	17
4.2. Generator energije na bazi kapljica (DEG).....	20
4.2.1. Princip rada DEG-a.....	21
4.2.2. Efikasnost sakupljanja i pretvorbe električne energije DEG-a.....	24
5. Integrirani Si/PEDOT:PSS/PDMS uređaj.....	26
6. Zaključak.....	34
Literatura	36

1. Uvod

Snažan ekonomski rast u kombinaciji s klimatskim promjenama doveo je do povećanja globalne potražnje za električnom energijom u 2021. godini za više od 6 % u odnosu na godinu prije. To je ujedno i najveći rast potražnje nakon velike financijske krize 2010. godine [1]. Zbog svih klimatskih promjena koje svake godine sve jače možemo iskusiti, države članice Europske Unije obvezale su se Pariškim sporazumom da će do 2030. smanjiti emisije ugljičnog dioksida za najmanje 55 %, gledajući u odnosu na razine iz 1990. Također, postavljen je cilj kojim bi do 2050. Europska unija postala prvo klimatski neutralno gospodarstvo i društvo [2].

Tijekom cijele 2020. godine je, zbog zatvaranja mnogih država uslijed pandemije SARS-CoV-2 virusa došlo je do drastičnog pada potražnje za električnom energijom. No, to se sve promijenilo ponovnim otvaranjem mnogih kompanija te je ubrzo povećana i potražnja za raznim izvorima energije. Proizvodnja električne energije temeljena na obnovljivim izvorima energije, u 2021. godini je dosegla najvišu razinu svih vremena od otprilike 8000 TWh što je oko 500 TWh više nego prijašnje godine. U sklopu toga, proizvodnja električne energije pomoću solarnih ćelija povećala se za 170 TWh. Globalne emisije stakleničkih plinova u 2021. godini narasle su za 6 % u odnosu na 2020. te iznose 36,3 Gt. Bez obnovljivih izvora energije, porast globalnih emisija ugljičnog dioksida tijekom 2021. godine bio bi veći za 220 Mt [3]. Međunarodna energetska agencija (engl. International Energy Agency, IEA) u sljedeće dvije godine (od 2022. do 2024.) očekuje prosječni godišnji porast potražnje za električnom energijom od 2,7 % [1]. Sve to, kako nam osnovna načela ekonomije nalažu, stavlja veliki pritisak na cijene električne energije diljem svijeta. To je jedan od razloga zašto se svake godine sve više razgovara o iskorištavanju energije Sunca, koje ima u izobilju, izravnom pretvorbom u električnu energiju pomoću solarnih ćelija. Mnogi dijelovi svijeta imaju cjelogodišnji pristup sunčevim zrakama, stoga bi manji objekti mogli neiskorištene površine pretvoriti u solarne kolektore (krovovi, fasade, prozori...). No, sada dolazimo do sljedećeg pitanja.

Što je s onim dijelovima svijeta koji većim dijelom godine imaju kišne dane? Znamo da efikasnost solarnih ćelija drastično pada tijekom tmurnih i kišnih dana, tj. prikupljanje električne energije iz energije Sunca jako ovisi o vremenskim uvjetima. Ta nepredvidljiva priroda solarne energije najveći je problem prilikom njenog prihvaćanja i češće upotrebe u svakodnevnom životu. Zbog navedenih razloga, znanstvenici diljem svijeta u zadnjih

nekoliko godina pokušavaju pronaći nove načine kojima bi se povećala efikasnost solarnih ćelija. Jedan od tih načina je dobivanje električne energije prikupljanjem mehaničke energije upotrebom *triboelektričnih nanogenerators* (TENG-ova). Nadalje, integracijom triboelektričnih nanogenerators na solarne ćelije moguće je prikupljanje solarne energije tijekom sunčanih, a mehaničke energije kišnih kapi tijekom tmurnih i kišnih dana. U ovom radu izložen je pregled istraživanja u zadnjih nekoliko godina, do kojih problema i novih spoznaja su došli te kako ih možemo ukomponirati u svakodnevni život.

2. Energija

Sva tijela imaju određena svojstva kojima ih možemo opisati poput mase, obujma i gustoće. No, sva tijela sadrže i neku vrstu energije. *Energiju* najlakše možemo opisati kao sposobnost nekog tijela da obavi rad [4, 5, 6]. Ona je ljudima, kao i svim živim organizmima, potrebna za obavljanje najosnovnijih zadataka poput hodanja do dućana ili podizanja stvari na policu. Energiju kao fizikalnu veličinu označavamo velikim slovom E , a mjernu jedinicu energije *džul* označavamo velikim slovom J , u čast engleskog fizičara Jamesa P. Joulea koji je povezo toplinu s mehaničkom energijom što je dovelo do zakona očuvanja energije te prvog zakona termodinamike. Postoje različiti oblici energije kao što su svjetlosna, toplinska, kemijska, solarna i nuklearna. U mehanici energiju možemo grupirati u dva osnovna tipa – potencijalnu i kinetičku. Kinetička energija (E_k) je skalarna veličina, jer ne ovisi o smjeru gibanja tijela, koju tijelo mase m ima zbog gibanja brzinom v . Općenito, kinetička energija tijela je proporcionalna umnošku mase i kvadrata brzine tijela:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2.$$

Napomenimo da je promjena kinetičke energije nekog tijela jednaka radu rezultantne sile na to tijelo [5, 6]. S druge strane, energiju koju neko tijelo ima zbog svog položaja u polju neke konzervativne sile zovemo potencijalna energija. Za tijela koja imaju neku potencijalnu energiju kažemo da imaju sposobnost, tj. potencijal, za obavljanje rada. Konzervativne sile su one kod kojih rad ne ovisi o putu, već o početnom i konačnom položaju tijela. Računanje gravitacijske potencijalne sile između dva tijela pogledati ćemo na primjeru privlačne sile između Zemlje i nekog tijela koje je za r udaljeno od nje. Ta gravitacijska sila biti će proporcionalna umnošku njihovih masa, a obrnuto proporcionalna kvadratu udaljenosti

$$F_g = G \frac{Mm}{r^2}.$$

U njoj G označava gravitacijsku konstantu koja iznosi $6,67 \cdot 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}$, a M označava masu Zemlje. Za dobivanje izraza za gravitacijsku potencijalnu energiju potrebno je pronaći rad gravitacijske sile na tijelo koje se pomiče iz jedne točke (r_1) u drugu (r_2), neovisno o tome giba li se prema ili od Zemlje. S obzirom na to da u ovom slučaju postoji promjenjiva gravitacijska sila, rad se računa kao:

$$W_{gp} = \int_{r_1}^{r_2} F_r dr$$

gdje F_r označava radijalnu komponentu gravitacijske sile koja ima suprotni smjer od gravitacijske sile F_{gp} pa uvrštavanjem u prethodni izraz dobivamo:

$$W_{gp} = -GMm \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2}.$$

Rješavanjem integrala i uvrštavanjem granica dobiva se općenitiji izraz za gravitacijsku potencijalnu energiju:

$$E_{gp} = -\frac{GMm}{r}.$$

U gravitacijskom polju Zemlje kažemo da tijelo ima gravitacijsku potencijalnu energiju, dok u električnom polju nekog naboja pričamo o električnoj potencijalnoj energiji čija se formula može izvesti istim postupkom [5, 6]. Promatrajući formulu za gravitacijsku silu između dva tijela vidimo da akceleracija sile teže ovisi o udaljenosti tijela od središta Zemlje, stoga ako je tijelo blizu Zemljine površine njena će težina biti konstantna. Kada u takvim uvjetima promatramo tijelo mase m koje se nalazi na nekoj visini h_1 iznad površine Zemlje (h_0) gravitacijsku potencijalnu energiju sustava Zemlja-tijelo možemo izračunati formulom:

$$E_{gp} = mg\Delta h.$$

S obzirom na to da nultu razinu gravitacijske potencijalne energije smijemo proizvoljno odrediti, visina h_1 nam govori na kojoj udaljenosti iznad početne koordinate je tijelo. Rad koji je gravitacijska sila izvršila jednak je negativnoj promjeni potencijalne energije između dvije točke prostora. Negativni predznak govori nam da je, kada se tijelo giba dolje (pada), rad gravitacijske sile pozitivan i obrnuto. Ako gledamo neko tijelo koje je u početnom trenutku na visini h_1 te na koje djeluje samo gravitacijska sila, koristeći teorem rada i energije, možemo iskoristiti činjenicu da je ukupni rad koji vrši ta sila jednak promjeni kinetičke energije, ali i negativnoj promjeni gravitacijske potencijalne energije sustava. Po završetku gibanja tijelo će biti na visini h_2 . Uzimajući to u obzir možemo napisati:

$$\Delta E_k = -\Delta E_{gp}$$

$$E_{k2} - E_{k1} = E_{gp1} - E_{gp2}.$$

Uvrštavanjem izraza za kinetičku i potencijalnu energiju te grupiranjem energija na početku i na kraju dolazimo do izraza za ukupnu mehaničku energiju sustava Zemlja-tijelo:

$$\frac{1}{2}mv_1^2 + mgh_1 = \frac{1}{2}mv_2^2 + mgh_2.$$

S lijeve strane jednadžbe imamo izraz za ukupnu mehaničku energiju tijela koje se nalazi na visini h_1 u početnom trenutku. Na desnoj strani imamo izraz za ukupnu mehaničku energiju tijela u konačnom trenutku. Iz tog zapisa jednostavno je iščitati da je ukupna mehanička energija u početnoj točki h_1 jednaka ukupnoj mehaničkoj energiji u konačnoj točki h_2 . No, s obzirom na to da su točke h_1 i h_2 proizvoljno odabrane točke unutar gibanja tijela, ukupna mehanička energija će biti stalna u svim točkama tijekom gibanja tijela. Taj zakon nazivamo *Zakon očuvanja mehaničke energije*. Ono što se tijekom ovakvog gibanja događa je pretvorba jednog oblika energije u drugi. Ovaj oblik zakona očuvanja energije odnosi se na slučajeve u kojima na tijelo djeluju konzervativne sile. No, što se događa s ukupnom energijom sustava kada na neko tijelo djeluju i nekonzervativne sile poput trenja? Do sada smo gledali koliki rad vrše gravitacijska potencijalna i kinetička energija. No, sada je potrebno uzeti u obzir i djelovanje rada nekonzervativnih sila. Iz iskustva znamo da će se ruke, kada ih trljamo međusobno, zagrijati. Isto se događa kada, za vrijeme vožnje u autu, naglo stisnemo kočnice sve dok auto ne stane. Dio kinetičke energije prelazi u toplinsku energiju koja zagrijava gume i asfalt. Tako dolazi do povećanja unutarnje energije tijela (ΔU). Eksperimentima je pokazano da je povećanje unutarnje energije tijela po iznosu jednako radu koji je podloga izvršila nad tijelom uslijed trenja. Kada uvrstimo rad nekonzervativnih sila u zakon očuvanja energije dobivamo:

$$E_{k1} + E_{gp1} - \Delta U = E_{k2} + E_{gp2}$$

te uvrštavanjem

$$\Delta E_k = E_{k2} - E_{k1} \text{ i } \Delta E_{gp} = E_{gp2} - E_{gp1}$$

dobivamo

$$\Delta E_k + \Delta E_{gp} + \Delta U = 0.$$

Ovaj izraz, koji je poznat kao *Zakon očuvanja energije*, kaže da je ukupna energija izoliranog sustava konstantna bez obzira na procese koji se zbivaju u tom sustavu [5, 6]. Ovaj zakon se može interpretirati tako da se energija ne može ni stvoriti ni uništiti, već da može samo prijeći s jednog tijela na drugo te iz jednog oblika energije u drugi. Na tom saznanju temelji se moderna civilizacija. Upravo je pretvorbom jedne vrste energije u drugu te vršenjem rada nauštrb te energije moguće kuhanje hrane, vožnja automobilima, osvjetljenje gradova, rad na računalima i sl. Konkretno, kinetičku energiju rijeka moguće je pretvoriti u električnu

energiju koja se potom može pretvoriti u svjetlosnu te iskoristiti za osvjetljavanje ulica gradova. Na isti način, moguće je nabrojati tisuće jednako bitnih ili bitnijih primjera za funkcioniranje zajednice.

Koncept unutarnje energije jedan je od ključnih za razumijevanje termodinamike. Definira se kao zbroj kinetičkih energija svih čestica i zbroj potencijalnih energija njihovih međusobnih interakcija, a ovisi samo o početnom i konačnom stanju sustava. Zbog toga kažemo da je funkcija stanja sustava. Također, nije moguće direktno izmjeriti unutarnju energiju već promjenu unutarnje energije koju definiramo kao

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Kada se sustavu dovede toplina (Q), a sustav tijekom tog procesa ne vrši rad (W), tada je povećanje unutarnje energije sustava jednako toplini koja mu je dovedena, odnosno

$$\Delta U = Q.$$

S druge strane, kada sustav uslijed ekspanzije u okolinu vrši rad, a ne dovodi mu se toplina, tada energija napušta sustav i odlazi u okolinu zbog čega se unutarnja energija tijela smanjuje, odnosno možemo napisati da je

$$\Delta U = -W.$$

Naposljetku, kada dolazi do prijenosa topline i vršenja rada, ukupnu promjenu unutarnje energije sustava definiramo kao

$$\Delta U = Q - W \leftrightarrow Q = \Delta U + W.$$

Ova jednadžba poznata je kao *Prvi zakon termodinamike*. Govori nam da dio dovedene topline mijenja unutarnju energiju sustavu, a dio odlazi na vršenje rada u odnosu na okolinu. Ona je zapravo drugi način zapisivanja zakona očuvanja energije kada se u obzir uzme vršenje rada i prijenos topline [6]. Također, vidimo da pomoću te jednadžbe možemo, mjerenjem topline i rada, izračunati promjenu unutarnje energije.

Svi termodinamički procesi koji se događaju u prirodi su ireverzibilni procesi, odnosno događaju se spontano samo u jednom smjeru. Jedan takav proces je prijenos topline s toplijeg na hladnije tijelo za koji iz iskustva znamo da se neće spontano događati u suprotnom smjeru. Za opisivanje smjera u kojem će se termodinamički sustavi spontano događati koristi se *Drugi zakon termodinamike*. Ovaj zakon može se izreći na više načina. Jedan od njih govori da nije moguće napraviti takav toplinski stroj koji će svu dobivenu toplinu prevesti u rad. Drugim riječima, ne postoji stroj čija će termalna efikasnost biti 100 %. Također, možemo reći da spontani prijenos topline s hladnijeg spremnika na topliji nije moguć, a najkraća formulacija ovog zakona kaže da se entropija Svemira povećava [6].

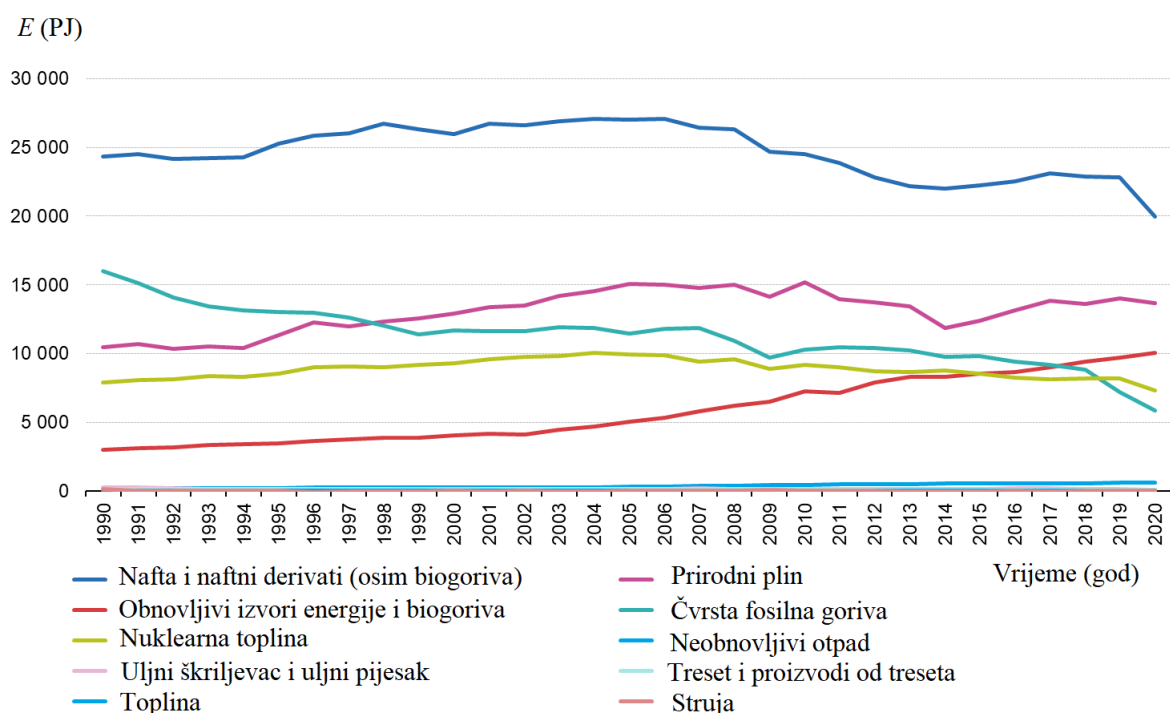
2.1. Izvori energije

Još od prapovijesti ljudi su, kako bi si olakšali život, koristili razne izvore energije. Neke svjesno, a neke nesvjesno. Jedan od prvih i najvažnijih izvora energije na Zemlji je velika vatrena kugla oko koje se konstantno okrećemo nazvana Sunce. Ono nam služi kao primarni izvor energije (toplinska i svjetlosna energija) koji pomoću najnovijih tehnologija vrlo lako možemo pretvoriti u sekundarni izvor energije kao što je električna energija kojom napajamo skoro cijelu infrastrukturu. Osim Sunca, postoji još nekoliko izvora primarne energije koje ćemo spomenuti ubrzo. Ono o čemu se često, u svakodnevnom životu, priča su obnovljivi i neobnovljivi izvori energije. To je najjednostavnija i najpoznatija podjela između vrsta energije, stoga je svakako valja proučiti.

2.1.1. Neobnovljivi izvori energije

U najpoznatije izvore ove vrste energije ubrajamo ugljen, naftu i zemni (prirodni) plin, a ukratko ih zovemo *fosilnim gorivima*. Ti izvori energije, koji se nalaze u Zemljinoj unutrašnjosti, nastali su prirodnim procesima anaerobnog raspadanja ostataka biljnog i životinjskog podrijetla zakopanih na velikim dubinama. Za nastanak fosilnih goriva potrebni su ekstremni uvjeti, poput visoke temperature i tlaka, a vrsta dobivenog goriva ovisi i o postotku prisutne organske tvari te proteklom vremenu. Zbog velikih količina fosilnih goriva koje se svake godine izvade iz Zemljine unutrašnjosti, i činjenice da proces nastanka istih iziskuje specifične uvjete i puno vremena, nije teško pretpostaviti zašto ih nazivamo neobnovljivim izvorima energije. Neki znanstvenici, prema trenutačnim saznanjima, predviđaju da bi ljudska civilizacija mogla iscrpiti sve zalihe fosilnih goriva do kraja ovog stoljeća, no to nije najveći problem kada se ovakva tema spomene. Naime, globalna potražnja za energijom je veća od 12 milijardi tona ekvivalenta nafte što rezultira emisijom 39,5 Gt ugljikova(IV) oksida (CO₂) u atmosferu [7]. S obzirom na to da se globalna potražnja za fosilnim gorivima svakodnevno povećava, povećavat će se i emisija stakleničkih plinova što posljedično, kroz sljedećih nekoliko desetljeća, može povećati prosječnu globalnu temperaturu za nekoliko stupnjeva. To naravno, može imati katastrofalne posljedice u obliku prirodnih katastrofa koje su sve češće diljem svijeta. Sljedeća negativna posljedica korištenja fosilnih goriva u Europskoj Uniji manifestira se iz činjenice da je EU ovisna o uvozu nafte i plina iz država koje nisu članice. Najveća od njih je Rusija, stoga posljedice te ovisnosti osjećamo skoro cijelu 2022. godinu zbog napete situacije u Ukrajini. Unatoč negativnim

učincima korištenja fosilnih goriva ona se i dalje najviše koriste kao izvor energije. Statistički ured europskih zajednica (Eurostat) objavio je izvještaj o ekonomiji energije u Europskoj Uniji (EU) uzimajući u obzir godišnje podatke svake članice. Iz njega se može iščitati da je 68,4 % energije unutar EU dobiveno iz fosilnih goriva, dok su obnovljivi izvori energije bili zaslužni za samo 17,4 % ukupno dobivene energije (Slika 1) [8]. Iako su fosilna goriva daleko najkorištenija za dobivanje energije, bitno je nadodati postojanje negativnog trenda u korištenju fosilnih goriva koji je započeo nakon velike financijske krize 2008. godine.



Slika 1: Bruto dostupna energija unutar EU za različite vrste goriva u periodu od 1990. do 2020. godine [8].

2.1.2. Obnovljivi izvori energije

Cilj cijelog čovječanstva je, zbog razloga navedenih u prijašnjem poglavlju, prebacivanje na izvore energije koji se neće istrošiti u tako izgledno vrijeme te koji emitiraju manje stakleničkih plinova kako bi se istovremeno smanjilo zagađenje. Takve izvore energije zovemo obnovljivima, a neki od najpoznatijih su solarna energija, energija vode i vjetra te geotermalna energija. Članak 3. u hrvatskom Zakonu o energiji, donesen 2001. godine, obnovljive izvore energije definira kao: „izvori energije koji su sačuvani u prirodi i

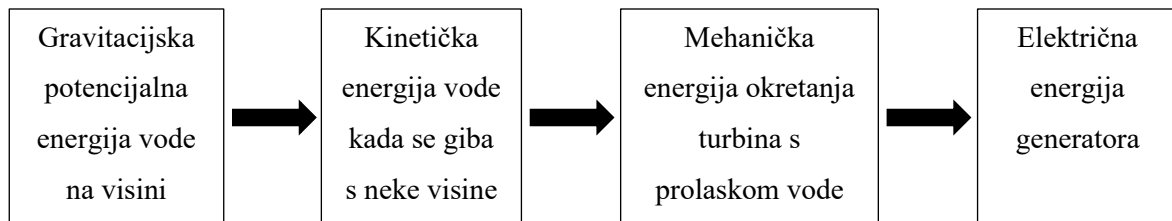
obnavljaju se u cijelosti ili djelomično“ (NN 68/2001). Kako joj samo ime nalaže, energije dobivene iz obnovljivih izvora ima u izobilju te se veliki dio raspršuje svuda oko nas. Uz činjenicu da je globalna potražnja energije u konstantnom porastu, logični su pokušaji znanstvenika da nađu nove načine kojima bi mogli iskoristiti svu tu raspršenu energiju, čime bi većina stanovništva profitirala. Na Konferenciji Ujedinjenih naroda o klimi (COP26) krajem 2021. godine, u sklopu obveza iz Pariškog sporazuma, donesena je obveza razvijenih zemalja da povećaju financijska sredstva za borbu protiv klimatskih promjena koja bi u sljedećim godinama trebala dostići 100 milijardi USD [2]. S obzirom na visoke cijene nabave i uvođenja sustava za korištenje obnovljive energije, Fond za zaštitu okoliša i energetska učinkovitost sufinancira nabavu istih kroz programe energetske obnove. Sve ovo postalo je bitnije nakon iznenadnog porasta cijena energije. Naime, tijekom 2021. godine, cijena uvezene energije u EU povećala se za otprilike 115 %. Cijene energije proizvedene u EU, u istom tom razdoblju, povećale su se za 73 % [9]. Strategijom energetske razvoja Hrvatske u razdoblju do 2030. planira se povećanje udjela obnovljivih izvora u odnosu na potrošnju na barem 32 %, dok bi do 2050. taj udio trebao iznositi 65 % [10]. Svakako valja napomenuti da je korištenje obnovljivih izvora energije u konstantnom porastu od 1990. pa do danas (Slika 1) [8].

2.2. Dobivanje energije

Davne 1831. godine britanski znanstvenik Michael Faraday izvodio je pokuse kojima je pokazao da se promjenjivim magnetskim poljem može inducirati struja kroz neki vodič u procesu nazvanim *elektromagnetska indukcija*. Kasnije je, škotski fizičar James C. Maxwell rođen upravo te 1831. godine, pomoću Faradayevih saznanja objedinio elektricitet i magnetizam u jednu teoriju elektromagnetizma koja sadrži četiri kratke, ali beskonačno genijalne, jednačbe. Također, Faradayeva saznanja dovela su do razvitka *električnog generatora* – možda i najbitnijeg uređaja za funkcioniranje moderne civilizacije [6, 11].

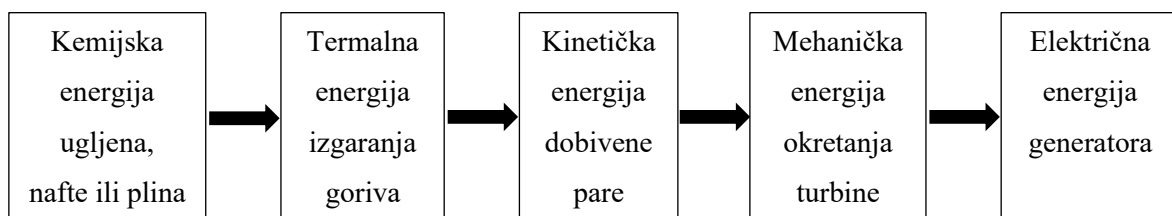
Električni generator je uređaj koji mehaničku energiju iz različitih izvora pretvara u električnu. Sastoji se od magneta, koji služi kao izvor magnetskog polja, i zavojnica u kojima se inducira električni napon. Izvor magnetskog polja je najčešće nepomičan pa se naziva stator, a zavojnice su te koje se rotiraju unutar magnetskog polja pa ih, skupa s osovinom na koju su povezane, nazivamo rotorom. Ovisno o načinu izrade razlikujemo izmjenični (*engl. alternating current, AC*) i istosmjerni (*engl. direct current, DC*) generator električne energije. Većina generirane električne energije dobivena je u elektranama u kojima se

električni generator pokreće *turbinama*. Turbine su rotori koji sadrže mnogo lopatica koje se, uslijed kontinuiranog protoka radnog fluida, okreću. Tako se kinetička energija rotora, dobivena pomoću kontinuiranog protoka radnog fluida, pretvara u električnu (Shema 1 i 2). Najčešći fluidi koji se koriste kao izvor energije su vjetar (vjetroelektrane, slika 2), voda (hidroelektrane, shema 1), para (termoelektrane, shema 2) te plinovi dobiveni izgaranjem goriva (plinske elektrane) [6, 12].



Shema 1: Pretvorbe energije u hidroelektrani.

Tako dobivena električna energija dalekovodima se prenosi iz elektrana u firme i kućanstva gdje se potom pretvara u druge oblike energije. Termoelektrane su najpoznatija vrsta elektrana te ih ima najviše u svijetu, ali nažalost i emitiraju najviše stakleničkih plinova jer za dobivanje pare koriste različita goriva, poput ugljena i zemnog plina. Iz tih razloga sve više država prelazi na dobivanje energije iz elektrana koje koriste prethodno spomenute obnovljive izvore energije.



Shema 2: Pretvorbe energije u termoelektrani.

Uz prijašnje navedene tu su još i, nama najzanimljivije, solarne elektrane (Slika 2) te elektrane koje koriste morsku energiju (plima i oseka, valovi, salinitet, temperaturna razlika na različitim dubinama) [12].



Slika 2: Elektrane na obnovljive izvore energije. Sunčana elektrana Kaštelir (lijevo) [13] i vjetroelektrana Korlat 1 (desno) [14].

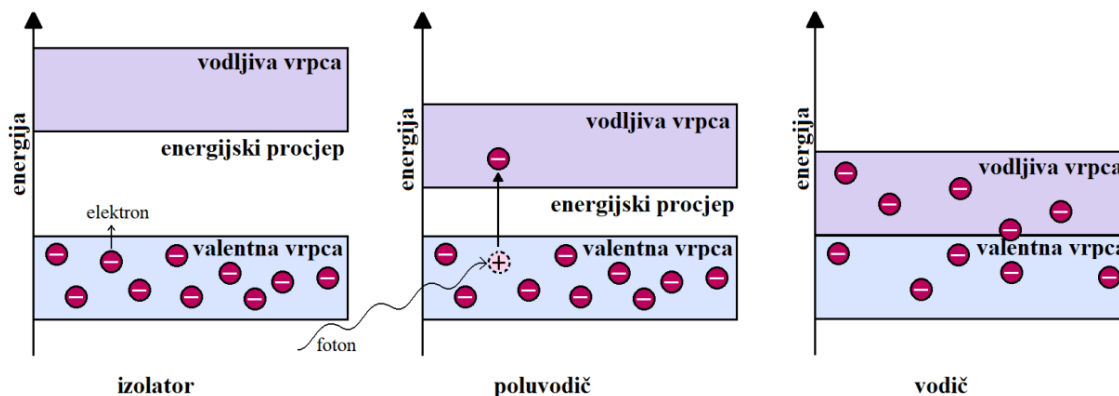
3. Solarne ćelije

Sunce je čovječanstvu bilo prvi izvor energije, a uz malo truda može biti i zadnji koji je potreban za opstanak civilizacije. Jedan od načina korištenja sunčeve energije je pretvaranje iste u električnu energiju pomoću solarnih ćelija. Pretvaranje sunčeve energije u električnu postiže se *fotoelektričnim efektom* – fizikalnom pojavom kod koje se djelovanjem elektromagnetskog zračenja iz materijala izbijaju elektroni. Ovu pojavu, kao i mogućnost pretvorbe sunčeve energije u električnu, davne 1839. godine otkriva tada devetnaestogodišnji francuski fizičar Edmond Becquerel. Uranjajući elektrode, načinjene od platine, u kiseli elektrolit i obasjavanjem svjetlošću dobio je napon te struju. Prvu pravu solarnu ćeliju napravio je 1883. godine Charles Fritts tako što je poluvodički selenij (Se) premazao tankim slojem zlata (Au) [15, 16]. Takva izvedba solarne ćelije imala je vrlo nisku efikasnost od otprilike 1 %. Sam postupak, kojim iz sunčeve energije možemo dobiti električnu, nije bio u potpunosti jasan te ga klasična fizika nije mogla objasniti sve dok, 1905. godine, Albert Einstein nije predložio teoriju prema kojoj se svjetlost ne ponaša kao val već kao skup čestica koje danas zovemo *fotonima* (kvanti energije). To objašnjenje rezultiralo je Nobelovom nagradom za fiziku koju je 1921. godine dobio Albert Einstein. Prvu modernu solarnu ćeliju razvili su znanstvenici iz nezavisnog razvojnog laboratorija Bell Laboratories (danas zvan Bell Labs) 1954. godine. Bazirala se na kristalnom siliciju, a efikasnost se povećala s početnih 6 % na 11 % u sljedećih nekoliko godina [15, 16]. Solarna tehnologija vrlo brzo je pronašla put do NASA-e (engl. National Aeronautics and Space Administration) gdje se koristila za napajanje instrumenata na raznim satelitima. Prvi takav satelit koji je za napajanje aktivno koristio solarne ćelije bio je Vanguard I 1958. godine [15, 16]. Danas se, zbog velike efikasnosti, niskih troškova proizvodnje i održavanja te jako malog ugljičnog otiska, solarne ćelije i dalje masovno koriste u svemirskim misijama [17].

3.1. Tehnologija solarnih ćelija

Uređaji koji pomoću *fotonaponskog* (engl. Photovoltaic, PV) efekta svjetlost pretvaraju u električnu energiju široko su poznati kao solarne ćelije. Udaranjem zraka svjetlosti koje su, prema Einsteinu rojevi kvanata energije, u fotonaponsku ćeliju dolazi do međudjelovanja s elektronima vezanim unutar kristalne rešetke. Zbog toga neki elektroni dobiju toliko energije koliko im je potrebno da izađu iz kristalne rešetke. Posljedično, unutar kristalne strukture postoji mjesto na kojem je nekada bio vezan elektron, koje se naziva *šupljina* ili *rupa*, i slobodni elektron koji se može gibati unutar postojeće strukture. Za takve slobodne elektrone kažemo da se gibaju u valentnoj vrpce kristala, a slobodni elektron i šupljina tvore par elektron-šupljina pri čemu elektron, kako već znamo, ima negativan naboj dok šupljina zbog gubitka elektrona poprima pozitivan naboj. Par elektron-šupljina ima mogućnost gibanja kroz rešetku tako da, kada jedan elektron izađe iz rešetke, u tu novonastalu šupljinu može doći elektron koji je bio vezan na drugom mjestu iza kojeg nastaje nova šupljina. U tom slučaju nova šupljina i prvi elektron tvore par elektron-šupljina te se čini kao da se i prva šupljina pomaknula, iako je to fizički nemoguće. Što je viša temperatura materijala, to su te zamjene elektrona i šupljina češće i brže.

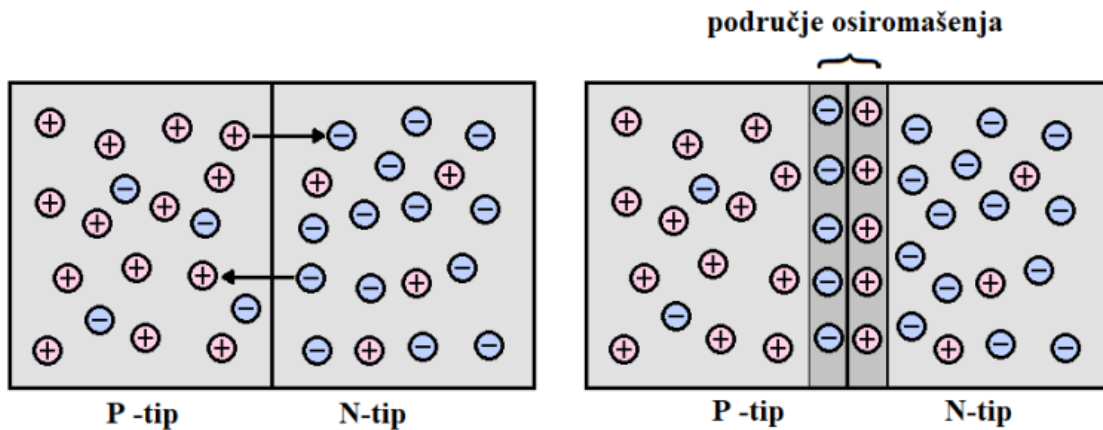
Kako bi došlo do nastanka struje potrebno je nekako motivirati elektrone da se gibaju usmjereno, a to se postiže potencijalnom barijerom. Svaki put kada kvant energije iz kristalne strukture oslobodi elektron, on će pod utjecajem potencijalne barijere ići prema jednoj strani ćelije, dok će šupljina, nastala oslobađanjem elektrona, ići prema suprotnoj strani. Tako neće doći do ponovnog preklapanja, tj. rekombinacije elektrona i šupljine. Potencijalnu barijeru možemo stvoriti malim izmjenama unutar kristalne strukture materijala [16]. U slučaju solarnih ćelija najčešće se koristi silicij čiji *energetski procjep* (engl. Band Gap) između valentne i vodljive vrpce ima takvu vrijednost da nije premali, zbog čega bi elektroni spontano prelazili između vrpce, a nije ni toliko velik da elektroni koji prime energiju od fotona svejedno nemaju dovoljno energije za ulazak u vodljivu vrpcu (Slika 3). Strukturu silicija možemo mijenjati dopiranjem, tj. unošenjem nečistoća u samu kristalnu strukturu. Silicij se nalazi u 14. skupini periodnog sustava elemenata te ima četiri valentna elektrona, a svi oni tvore veze s četiri druga atoma silicija u kristalnoj strukturi. Ako unutar kristalne strukture jedan atom silicija (Si) zamijenimo s atomom fosfora (P) koji ima pet valentnih elektrona to znači da će u novonastaloj kristalnoj strukturi postojati jedan elektron viška, tj. elektron koji nije vezan unutar kristalne strukture, stoga se može slobodno gibati.



Slika 3: Razlika između energetske strukture izolatora, poluvodiča i vodiča. [18]

Ukoliko to napravimo na nekoliko mjesta unutar kristalne strukture silicija, utoliko će postojati nekoliko slobodnih elektrona te takvu vrstu silicija zovemo *n-tip* silicija zbog postojanja slobodnih elektrona, tj. negativnih naboja unutar kristalne strukture. S druge strane, kada umjesto nekoliko atoma silicija stavimo atome bora (B) koji imaju samo tri valentna elektrona možemo zaključiti da će ti atomi moći tvoriti samo tri veze sa susjednim atomima silicija. To znači da će četvrti atom silicija, koji je pored atoma bora, imati jednu vezu manje, odnosno na tom mjestu dobivamo šupljinu. Ovaj tip silicija dopiran borovim atomima nazivamo *p-tip* silicija zbog postojanja šupljina koje nose pozitivan naboj.

Spajanjem ova dva tipa silicija nastaje takozvani *p-n spoj* pri čemu, zbog neravnoteže naboja, dolazi do spontanog prelaženja slobodnih elektrona iz n-tipa u p-tip te do rekombinacije elektrona i šupljina. No, taj se proces ne događa beskonačno dugo. Kada se elektroni i šupljine rekombiniraju, u p-tipu silicija će postojati ukupni pozitivni naboj jer su atomi fosfora izgubili po jedan elektron, dok će u n-tipu silicija nastati ukupni negativni naboj jer su atomi bora primili po jedan elektron. Ti se elektroni sada više ne mogu slobodno kretati jer tvore veze između atoma bora i silicija u kristalu. Razlika u nabojima na dvije strane spoja tvorit će električno polje koje će sprječavati daljnji spontani prelazak nosioca naboja, drugim riječima dolazi do nastanka potencijalne barijere koju nazivamo *područje osiromašenja* (engl. depletion region) (Slika 4) [16, 19]. Kada bi foton predao elektronu unutar p-tipa silicija dovoljno energije da se oslobodi i nastane par elektron-šupljina, taj elektron bi se vrlo brzo našao na spoju između dvaju tipova silicija gdje bi se zbog razlike naboja ubrzao preko potencijalne barijere u n-tip silicija. Šupljinu, zbog njenog pozitivnog naboja, područje osiromašenja sprječava da prijeđe u n-tip silicija pa ona ostaje u p-tipu gdje je i nastala.

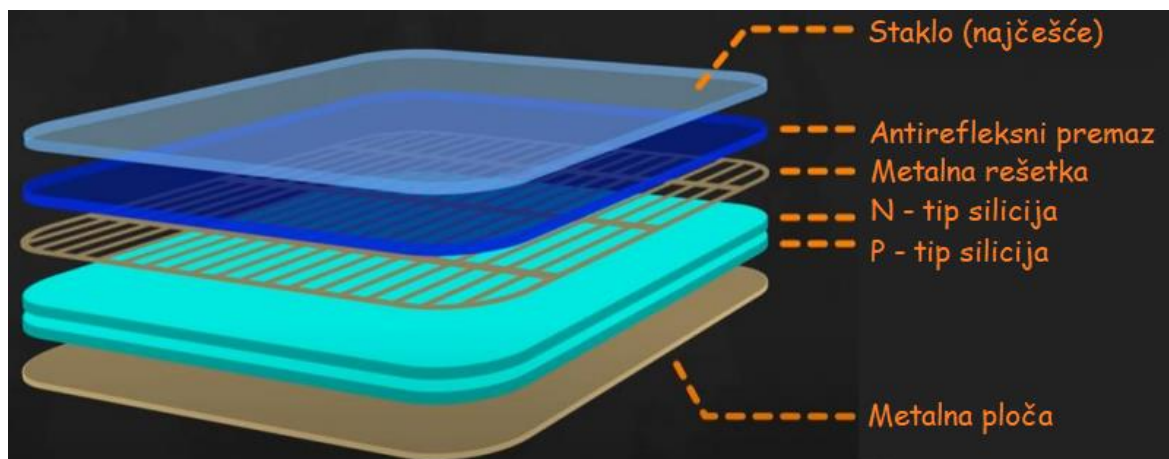


Slika 4: Nastanak područja osiromašenja spajanjem p-tipa i n-tipa silicija [18].

Elektron koji je prešao iz p-tipa u n-tip ne može se preko potencijalne barijere vratiti nazad jer nema dovoljno energije, a zbog malog broja šupljina u n-tipu silicija vrlo je mala vjerojatnost da će se taj elektron rekombinirati s nekom šupljinom. Suprotna stvar se događa kada foton pogodi elektron unutar n-tipa silicija. U tom slučaju elektron ne može prijeći energetska barijeru već ostaje u n-tipu dok se šupljina ubrzava preko zone osiromašenja [16, 19]. Možemo vidjeti da osvjetljavanjem p-n spoja, pomoću ova dva procesa, dolazi do raspodjele pozitivnog i negativnog naboja tako da se u n-tipu nakuplja višak negativnog naboja, a u p-tipu višak pozitivnog naboja. Zbog toga će se, ako ova dva tipa silicija spojimo pomoću vanjskog strujnog kruga, tim vodičem elektroni iz n-tipa usmjereno gibati prema šupljinama u p-tipu gdje će doći do njihove rekombinacije. Drugim riječima, strujnim krugom će poteći struja. Na ovom principu, uz manje izmjene kod različitih vrsta, funkcionira većina solarnih ćelija koje su trenutačno u primjeni.

3.2. Struktura solarnih ćelija

Da bi mogli razmišljati o načinima dodavanja triboelektričnog nanogeneratora na solarne ćelije moramo prvo razumjeti kako je sama solarne ćelija sastavljena. Solarne ćelija sastavljena je od nekoliko slojeva, kao što vidimo na slici 5, a svaki ima određenu funkciju koja je bitna za rad. U samoj srži solarne ćelije nalazi se ono najbitnije za rad, a to je p-n spoj. On je najčešće napravljen od monokristalnog silicija dobivenog procesom Czochralskog rasta kristala nakon čega se reže u *wafere* [16, 20]. Kako bi mogla poteći



Slika 5: Struktura Si solarne ćelije [21].

struja, kao što smo već rekli, p-n spoj mora biti povezan u strujni krug. To se postiže stavljanjem *wafera* između dvije kontaktne površine napravljene od metala. Najbolje bi bilo prekriti cijeli *waferski* metalnim pločama. Tako bi smanjili otpor koji bi nosioci naboja iskusili, no tako bi naišli na drugi problem. Da bi solarna ćelija funkcionirala potrebno je da svjetlost udara u p-n spoj čime bi se pokrenula cijela reakcija. Znanstvenici su tome problemu morali doskočiti pažljivo kako bi maksimizirali efikasnost. Ubrzo su shvatili da je najbolje rješenje da se na gornjoj površini stavi metalna rešetka koja nije prevelika, kako ne bi zasjenila preveliki dio same srži ćelije, a s druge strane da nije premala što bi smanjilo električnu vodljivost. Naime, tada bi elektroni imali veći put koji bi morali proći do vodljivog dijela zbog čega bi se povećala mogućnost da se negdje po putu rekombinira s nekom šupljinom. Poželjno je da donja kontaktna površina u potpunosti pokriva spoj. Tako se smanjuje otpor te taj stražnji sloj također služi kao zaštita za onaj bitan dio solarne ćelije [16]. Sljedeći sloj koji se stavlja na metalne kontakte je antirefleksni sloj čija uloga je povećanje efikasnosti ćelije. Odgovor na pitanje: „Zašto su svi solarni paneli tamno plavi?“ leži u tome da je reflektivnost ovisna o valnoj duljini, stoga korištenjem prozirnog premaza koji ima plavu boju, te pri pravoj debljini tog sloja, povećavamo količinu apsorbirane svjetlosti [21]. Završni sloj sačinjen je od stakla ili nekog drugog čvrstog materijala koji služi kao zaštita od udaraca, prljavštine i raznih vremenskih nepogoda.

4. Uređaji za dobivanje električne energije

Sve većom pojavom i razvitkom *Interneta stvari* (engl. Internet of Things, IoT) dolazi do sve veće potražnje za raznim sakupljačima energije [22]. Kada pričamo o sakupljanju energije, misli se na prikupljanje sve one raspršene mehaničke energije iz naše okoline. Kada bi se samo malo bolje osvrnuli oko sebe vidjeli bi potencijal koji je oko nas, a ne iskorištavamo ga. Koliko bi kao civilizacija napredovali, kada bi iskorištavali mehaničku energiju svakog udarca u pod prilikom hodanja [23] ili kinetičku energiju kišnih kapi koje udaraju u krovove i kišobrane [22, 23, 24]? Naravno, uređaji koji tako pretvaraju energiju bi, zbog limitiranog iznosa energije u okolini, davali puno manje količine električne energije od klasičnih generatora koji koriste neobnovljive izvore, poput ugljena ili nafte za gorivo [22]. S druge strane, upravo bi iz tog razloga takvi uređaji svakako bili povoljniji po okoliš, a konsekvntno i po ljude. S obzirom na to da bi se takvi uređaji morali masovno proizvoditi, poželjno je da izrada bude što ekonomičnija te da sadrže što manje toksičnih tvari po ljude, a i okoliš. Također, da ih, u idealnom slučaju, zbog jednostavnosti korištenja nije potrebno puniti svakodnevno kao klasične uređaje za spremanje energije, poput baterija i kondenzatora. Zbog navedenih razloga sve se više znanstvenika okreće uređajima koji će energiju prikupljati iz obnovljivih izvora poput Sunca, vjetra ili vode. U okviru ovog rada najzanimljiviji način dobivanja energije iz obnovljivih izvora je upravo kiša. S obzirom na to da veliki dio stanovništva nema konstantan pristup sunčevoj svjetlosti, koju pomoću solarnih ćelija pretvaramo u električnu energiju, znanstvenici traže načine kojima mogu iskoristiti energiju iz drugih vremenskih (ne)prilika kao što je kiša. Timovi znanstvenika iz različitih područja aktivno rade na proizvodnji i ispitivanju novih uređaja koji će biti efikasni u dobivanju električne energije pomoću kapljica vode. Iako hidroenergija nije novi pojam u modernom svijetu, dobivanje veće količine energije iz valova i kišnih kapi djeluje nedostižno trenutačnom tehnologijom hidroelektrana koje rade pomoću velikih elektromagnetskih generatora (EMG) čija efikasnost pretvaranja kinetičke energije malih frekvencija u električnu pada svaki put kada pritek vode nije u većim količinama [24].

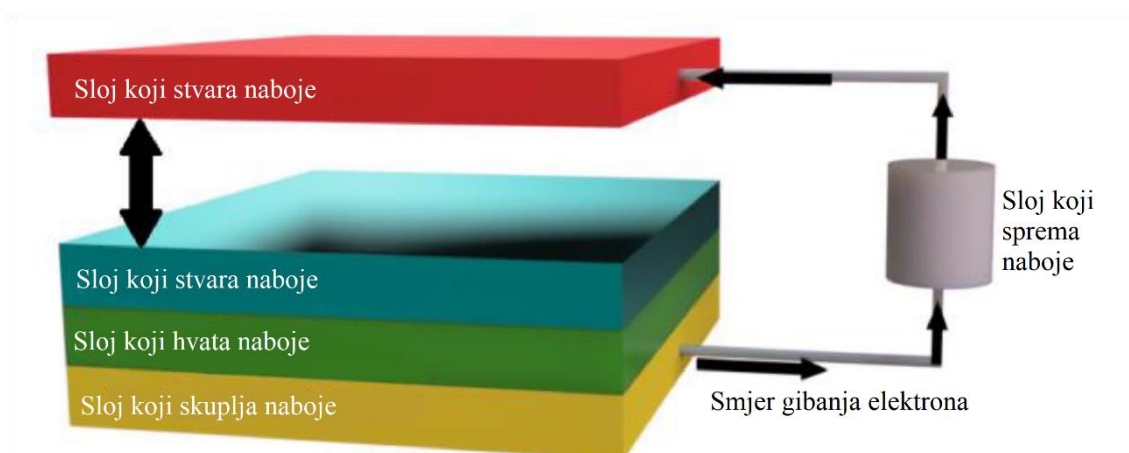
4.1. *Triboelektrični nanogenerator (TENG)*

Triboelektricitet jedna je od pojava koja je svima poznata u obliku statičkog elektriciteta, s kojim se ponekad susrećemo, te je često spominjana u negativnom svjetlu zbog velikog napona koji je tako moguće proizvesti. To je vrsta kontaktne elektrifikacije

između dva materijala, a samo ime potječe od grčke riječi *tribo* koju možemo prevesti kao *trljanje* [25]. Trljanjem dvaju materijala dolazi do povećanja kontaktne površine između njih zbog čega električni naboji prelaze s jednog tijela na drugo, tj. dolazi do separacije naboja. No, fenomen triboelektriciteta može se iskoristiti za dobivanje električne energije iz mehaničke pomoću uređaja koji je izmislio i prvi puta napravio profesor Zhong Lin Wang i njegovi suradnici 2012. godine, a zovemo ga *triboelektrični nanogenerator* (engl. triboelectric nanogenerator, TENG) [22, 25, 26].

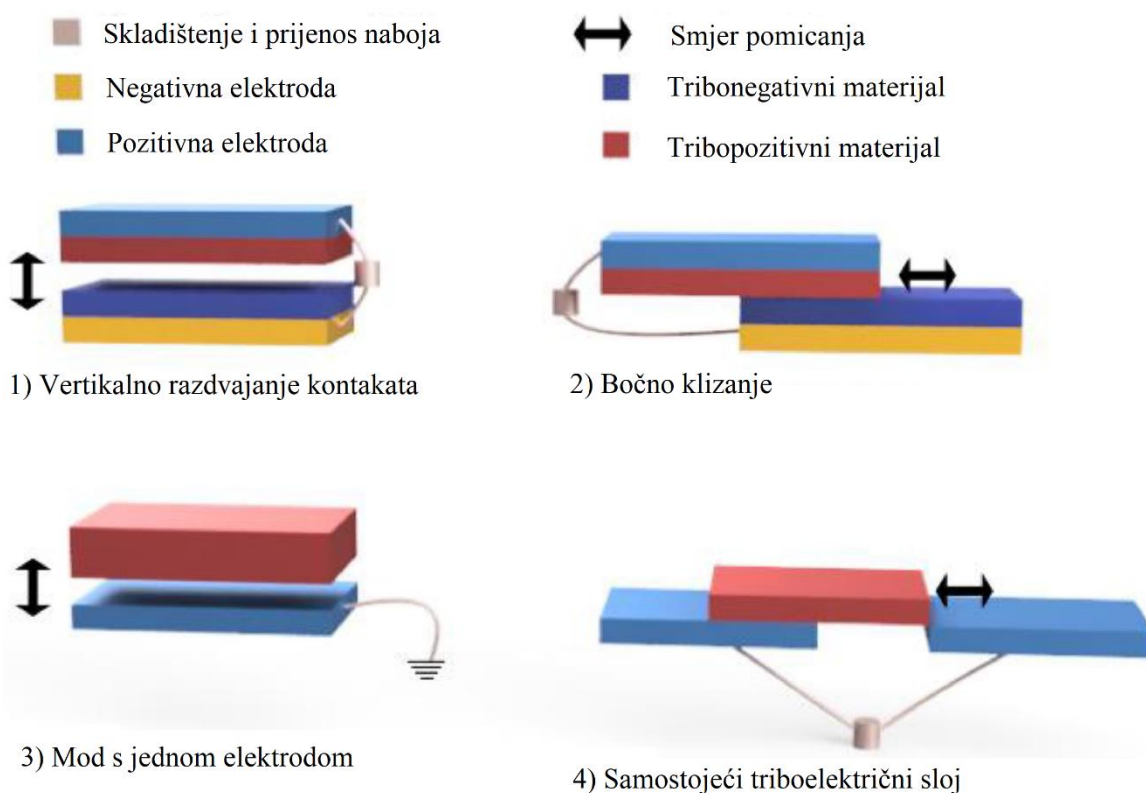
4.1.1. Princip rada TENG-a

Kada, pod utjecajem vanjske mehaničke energije, dva materijala dođu u kontakt dolazi do induciranja električnih naboja na površinama tih materijala. Pod utjecajem dodatne mehaničke energije dolazi do razdvajanja tih materijala, te zbog nastanka električnog potencijala između površina, dolazi do spontanog prijenosa naboja s jednog vodljivog materijala na drugi. S obzirom na to da prijenos naboja u tom trenutku nije reverzibilan dolazi do gomilanja naboja na jednoj, a nedostatka naboja na drugoj strani, što uzrokuje nastanak izmjenične struje (AC) koja teče ovisno o polaritetu naboja kako bi sustav vratila u elektrostatsku ravnotežu [22, 23, 25]. Triboelektrični nanogenerator sastoji se od četiri sloja prikazana na slici 6. Prilikom kontakta slojeva koji stvaraju naboje dolazi do razdvajanja naboja uslijed čega jedan sloj postane pozitivno, a drugi negativno nabijen. Nastali naboj tijekom razdvajanja dvaju slojeva potom prolazi kroz sloj koji hvata naboje i kroz sloj koji skuplja naboje prije nego završe u sloju koji sprema naboje kako bi ih mogli kasnije koristiti [22, 25].



Slika 6: Struktura triboelektričnog nanogeneratora. Slojevi koji proizvode naboje (crveno i plavo), sloj koji hvata naboje (zeleno), sloj koji skuplja naboje (žuto) i sloj koji sprema naboje (sivo) [25].

Od kada je triboelektrični nanogenerator ugledao svjetlo dana 2012. godine predloženo je četiri različita moda rada istog. Mod vertikalnog razdvajanja kontakata (engl. vertical contact-separation mode, CS), mod bočnog klizanja (engl. lateral-sliding mode, LS), mod s jednom elektrodom (engl. single-electrode mode, SE) i mod samostojećeg triboelektričnog sloja (engl. freestanding triboelectric-layer mode, FT) [22, 23, 25, 27] koji su prikazani na slici 7. Sve te različite izvedbe proizvode struju na malo drugačiji način, no svi se svode na isti princip. Također, važno je napomenuti kako upotreba TENG-ova u praktične svrhe nije limitirana na samo jedan od ovih modova. Moguće je napraviti hibrid između dva modela ili ih povezati kako bi iskoristili prednosti svakog, a time i povećali efikasnost [27].

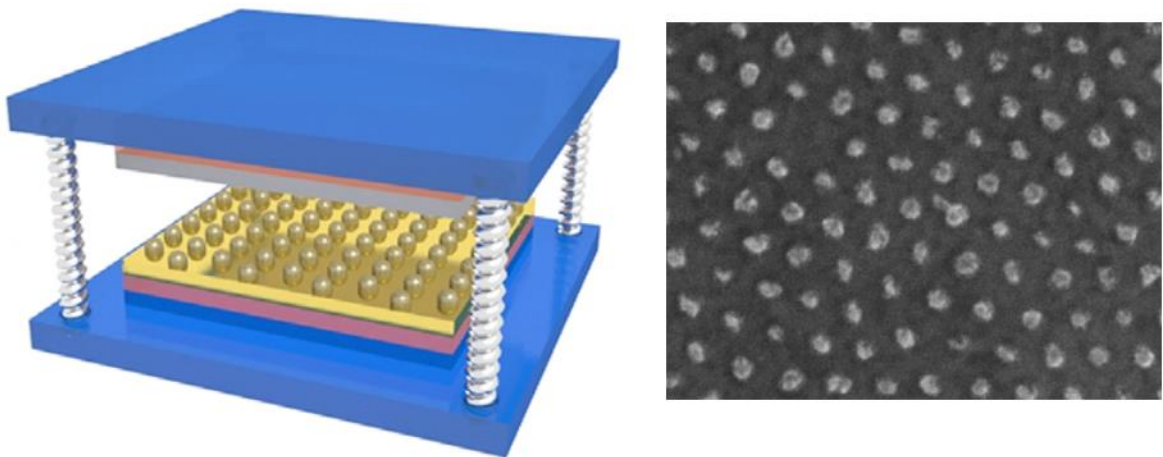


Slika 7: Različiti modovi rada triboelektričnog nanogeneratora: 1) Vertikalno razdvajanje kontakata, 2) Bočno klizanje, 3) Jedna elektroda i 4) Samostojeći triboelektrični sloj [25, 27].

4.1.2. Efikasnost sakupljanja i pretvorbe električne energije TENG-a

Vrlo bitna stavka za praktično korištenje bilo kakvih sakupljača energije je njihova efikasnost sakupljanja energije (engl. energy harvesting efficiency, EHE) [22]. Pod time se gleda koliko je električne energije dobiveno iz uložene mehaničke energije. Na efikasnost

utječu elektrostatska privlačna sila (F_e) između raznoimenih naboja koji nastanu ulaganjem mehaničke energije i pomaka naboja koji putuje suprotno od smjera sile. S obzirom na to da pretvorenu energiju možemo gledati kao umnožak dvaju spomenutih parametara, efikasnost će se povećavati proporcionalno s povećavanjem sile ili pomaka [22]. S obzirom na to da izlazna snaga, struja i napon ovise o triboelektričnoj gustoći površinskih naboja (engl. triboelectric surface charge density, σ) [27] te da je odbojna sila između naboja također usko povezana s gustoćom naboja, rađeno je više istraživanja čiji cilj je bio povećati upravo gustoću površinskih naboja kako bi se povećala efikasnost pretvaranja energije [22]. To je moguće postići modificiranjem sastava materijala, povećanjem efektivne kontaktne površine ili promjenom uvjeta u okolini. Jedan od načina za povećanje efektivne kontaktne površine materijala je promjenom morfologije same površine na mikro i nanoskalama. Kim *et al.* su proveli istraživanje u kojem su na kontaktnu površinu TENG-a dodali zlatne nanotočke (Slika 8) koristeći tehniku blok kopolimerne litografije (engl. block copolymer lithography, BCP).



Slika 8: Shematski prikaz BCP-TENG-a dobivenog dodavanjem zlatnih nanotočaka BCP tehnikom (lijevo) i kontaktna površina materijala slikana skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) nakon dodavanja nanotočaka zlata (desno) [28].

Takvim postupkom uspjeli su povećati efektivnu površinu čime je gustoća površinskih naboja postigla vrijednost od $788 \mu\text{C}/\text{m}^2$ [22, 28]. Provedeno je još studija u kojima su mijenjanjem morfologije površine postigli povećanje efektivne površine pomoću drugih metoda [29, 30]. Također, unatoč povećanju efektivne površine ovakvim načinom, ukoliko je površina načinjena od tvrdih materijala, utoliko se ta ista efektivna površina može smanjiti zato što se ne može deformirati tako da prati trodimenzionalnu površinu materijala s

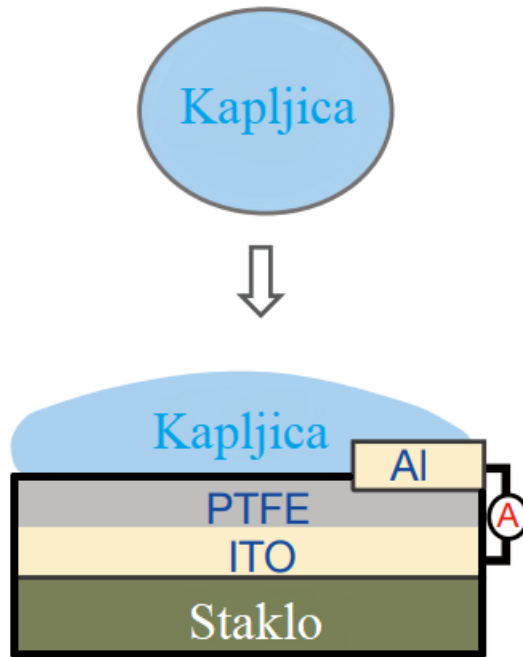
umetnutim česticama. U idealnom slučaju, površina materijala bit će sačinjena od elastičnih polimera ili tekućih metala [22]. Gustoća površinskih naboja može se povećati i kemijskim modificiranjem površine zbog povoljnog utjecaja jačih međumolekulskih privlačnih sila između kontaktnih slojeva. Materijali koji imaju veliku dielektričnu konstantu, poput barijeva titanata(IV) (BaTiO_3) ili stroncijeva titanata (SrTiO_3) često se umeću u materijale u obliku nanočestica kako bi im se promijenio sastav što bi rezultiralo povećanjem efikasnosti triboelektričnih nanogeneratorsa [27]. Naposljetku, mijenjanjem uvjeta poput tlaka ili temperature može se efikasno utjecati na izvedbu nanogeneratorsa. Mijenjanjem temperature dolazi do promjene permitivnosti materijala kao i temperaturnih defekata površine poput oksidacije ili defluorizacije. S druge strane, Wang *et al.* su pokazali povećanje površinske gustoće naboja triboelektričnog nanogeneratorsa sačinjenog od bakra i politetrafluoroetilena (Cu-PTFE) na $660 \mu\text{C}/\text{m}^2$ vršenjem pokusa u vakuumu. Tako su eliminirali utjecaj električnog izboja zraka za koji se inače događa pri visokom naponu, tj. kada je jakost električnog polja otprilike $33\,000 \text{ V}/\text{cm}$. Isti učinak je moguć korištenjem plinova koji mogu podnijeti visok napon te ublažiti utjecaj izboja poput sumporova(VI) fluorida (SF_6) [27]. Kako je već spomenuto, osim elektrostatske privlačne sile, na efikasnost TENG-a utječe i pomak naboja koji putuje suprotno od smjera sile. Najčešće se puno energije pretvori u toplinsku i druge oblike uslijed trenja zbog malo prostora što je potaknulo znanstvenike da krenu u potragu za načine kojima će, promjenom strukture nanogeneratorsa, povećati efikasnost [22]. To je moguće postići beskontaktnim modom koji se postiže pod utjecajem centrifugalnih sila tijekom vrtnje AMT-TENG-a (engl. automatic working-mode transition TENG) koji može poslužiti kao obični kontaktni nanogenerators za vrijeme mirovanja. Rotacijska mehanička energija pogodnija je za sakupljače energije jer nije potrebno puno prostora kako bi se povećao pomak naboja. Iz tog razloga zaključujemo da se pretvorbom linearne mehaničke energije u rotacijsku može povećati efikasnost nanogeneratorsa [22].

Studije su pokazale da je triboelektrični nanogenerators efikasniji za pretvorbu energije malih frekvencija (ispod 5 Hz) od sveprisutnih elektromagnetskih generatorsa čija efikasnost opada smanjenjem frekvencije. Iz tog razloga upravo se TENG-ovi razmatraju za dobivanje plave energije (engl. blue energy), tj. energije dobivene iz kinetičke energije valova i kiše. Za razliku od klasičnih elektromagnetskih generatorsa, izlazni napon TENG-a konstantan je neovisno o radnoj frekvenciji, stoga nije teško dobiti solidan napon čak i pri niskoj frekvenciji [27]. Tako naprimjer, nanogenerators koji radi na principu samostojećeg triboelektričnog sloja zatvoren u sferične stijenke koje sačinjavaju kuglu, može osvjetliti 70

svjetlosnih dioda (LED) koje svijetle u zelenom spektru. Takav nanogenerator pri frekvenciji valova od 1,43 Hz može proizvesti napon do 12 kV što jasno ilustrira prethodni zaključak [27]. Od kada su prvi put predstavljeni svijetu došlo je do značajnih napredaka u efikasnosti sakupljanja i pretvaranja energije različitih TENG-ova. Tako je prilikom raznih istraživanja čiji cilj je bio povećati efikasnost određenim preinakama samih uređaja, poput onih koji pumpaju (engl. charge-pumping TENG) ili pobuđuju naboje (engl. charge-excitation TENG), došlo do povećanja gustoće površinskih naboja na 1,25 mC/m² te na rekordnih 2,38 mC/m² kada se prilikom dizajniranja uređaja u obzir uzimao utjecaj izboja. Također, u istraživanjima za povećanje efikasnosti transfera energije demonstrirana je efikasnost od 70 % dok je efikasnost sakupljanja i pretvaranja energije bila skoro 80 % za triboelektrične nanogeneratore koji su bili prilagođeni za primijenjene mehaničke energije. Da bi se efikasnost povisila, potrebno je povećati gustoću površinskih naboja za što je potrebno napraviti još istraživanja te modificirati strujne krugove i uređaje [22]. Do sada, triboelektrični nanogeneratori uspjeli su generirati maksimalnu gustoću snage manju od 1 W/m², stoga znanstvenici aktivno traže nove načine generiranja struje iz okoline.

4.2. Generator energije na bazi kapljica (DEG)

Znanstvenicima sa sveučilišta City University iz Hong Konga i istraživačima s instituta Nebraska-Lincoln i Pekinškog instituta nanoenergije i nanosustava (engl. Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems) trebalo je dvije godine da razviju *generator energije na bazi kapljica* (engl. *Droplet-based electricity generator, DEG*). On se temelji na činjenici da kontinuirano udaranje kapljica u fluorirani materijal inducira veliku gustoću površinskih naboja na njegovoj površini [24, 31]. Struktura DEG-a slična je tranzistoru s efektom polja (engl. field-effect transistor, FET) koji je osnovni dio svakog modernog uređaja. Proizveden je nanošenjem *politetrafluoroetilena* (engl. polytetrafluoroethylene, PTFE) i malog komadića aluminijske na staklenu pločicu premazanu *indijevim kositrovim oksidom* (engl. Indium tin oxide, ITO) (Slika 9) [24]. Sve to nagnuto je pod 45° da bi kapljice lakše klizile s uređaja. Tako je dobiven uređaj koji pomoću kapljica proizvodi električnu energiju te je k tome i proziran pa je idealan za upotrebu na uređajima kojima je bitno da imaju konstantan prtok sunčevih zraka, poput solarnih ćelija.



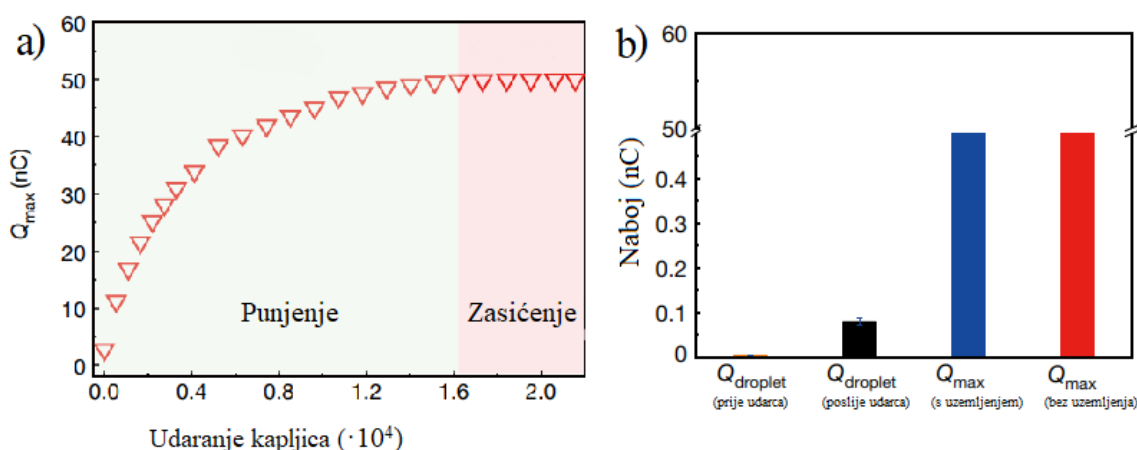
Slika 9: Shematski prikaz strukture DEG-a. Staklena podloga (zeleno), indijev kositrov oksid (ružičasto), politetrafluoroetilen (ljubičasto), aluminijska elektroda (bež), kapljica vode (plavo) [24].

4.2.1. Princip rada DEG-a

Glavna zamisao ovog uređaja bila je da će, s kontinuiranim udaranjem kapljica, PTFE poslužiti kao rezervoar za spremanje naboja i uz to inducirati suprotni elektrostatski naboj na ITO-u kako bi se taj naboj potom mogao prenijeti na aluminijsku elektrodu. Kapljica koja potom padne, te se pod utjecajem sile raširi po površini uređaja, služi kao vodljivi materijal koji zatvara strujni krug sačinjen od PTFE-a, ITO-a i aluminijske elektrode prikazan na slici 9 [24].

PTFE je sintetički polimer sačinjen u potpunosti od ugljika i fluora. Zbog dobrih izolacijskih svojstava najviše se koristi za izolaciju raznih žica i koaksijalnih kablova kao i u zrakoplovstvu. To je jedan od materijala koji ima najmanji koeficijent trenja te je poznat kao površina na kojoj se čak i macaklinu, vrsti guštera koja se pomoću Van der Waalsovih sila može penjati po većini površina, skliziže. Doduše, samo dok je suh, no i dalje je zanimljiva činjenica [32]. Zbog toga je ovaj materijal svoju upotrebu pronašao i u kuhinji gdje se koristi kao premaz protiv lijepljenja hrane široj javnosti poznat kao teflon. Nama najzanimljivije svojstvo poroznog politetrafluoroetilena je mogućnost spremanja naboja. Naime, prilikom udaranja kapljica u uređaj, dolazi do kontaktne elektrifikacije između tekuće i čvrste faze uslijed čega dolazi do postepenog nakupljanja naboja dok se ne dostigne točka zasićenja

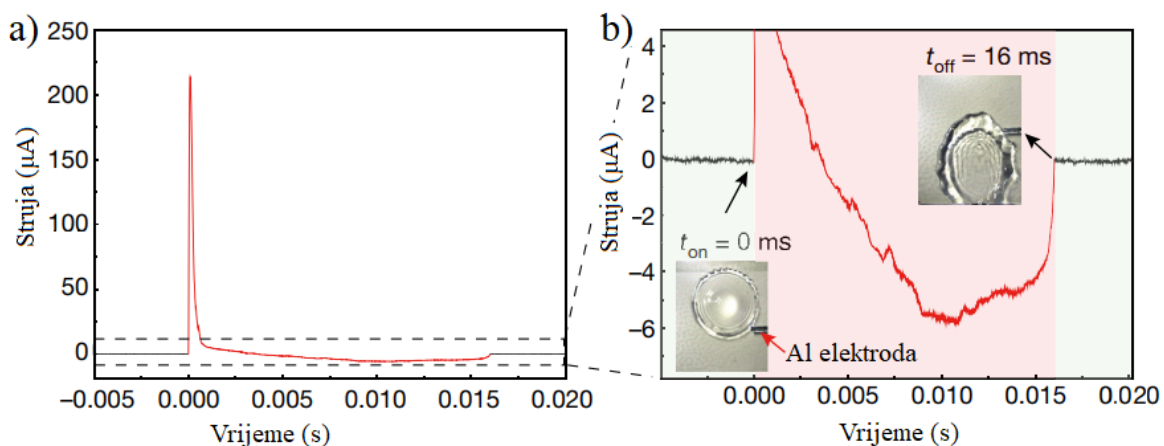
[24]. Na slici 10a vidi se da zasićenje dolazi nakon što je otprilike $1,6 \cdot 10^4$ kapljica udarilo u uređaj što pokazuje da se tako može održavati stabilan naboj na površini PTFE-a. Prilikom izvedbe pokusa koji pokazuje efikasnost u pretvorbi energije DEG-a, znanstvenici su koristili gore navedeni dizajn te još jedan uređaj (slijepu probu) koji je bio sastavljen na isti način, ali bez dodatka aluminijske elektrode. Slijepa proba, s obzirom na manjak aluminijske elektrode, temeljila se na principu kontaktne elektrifikacije odnosno, slijepa proba je zapravo triboelektrični nanogenerator. Uočili su da je efikasnost DEG-a bila nekoliko redova veličine veća od slijepa probe te su razmatrali što bi moglo utjecati na toliku razliku. Prepostavili su da je princip rada DEG-a nešto složeniji no što su prijašnje mislili. Za početak su ustanovili da je naboj, koji kapljice imaju prije i poslije udaranja u sami uređaj, zanemariv kao i činjenica je li izvor koji ispušta kapljice na uređaj uzemljen ili nije (Slika 10b) [24]. Prilikom mjerenja struje u ovisnosti o vremenu, može se uočiti da tijekom samog udarca kapljice u



Slika 10: a) Grafički prikaz ovisnosti skupljenog naboja o broju kapljica koje su udarile u uređaj. Sivi dio pokazuje da se naboj na površini uređaja konstantno povećavao sve dok nije postigao konstantnu vrijednost prilikom zasićenja (ružičasto) b) Naboj koji kapljice imaju (Q_{droplet}) prije i poslije udara u uređaj je zanemariv u odnosu na izmjereni naboj uređaja (Q_{\max}) [24].

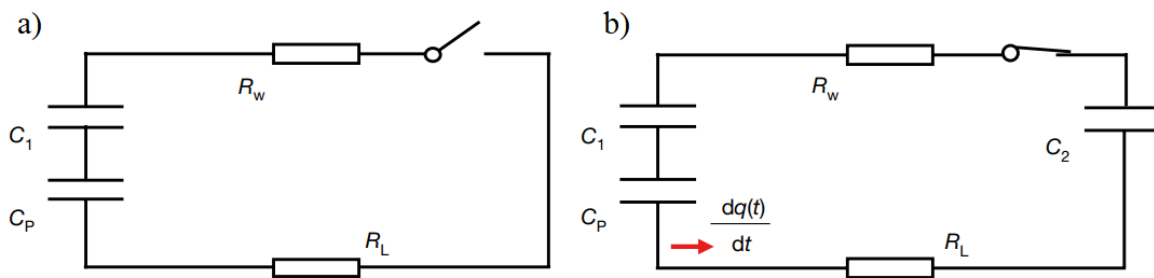
uređaj struja ne poteče, tj. vrijednost struje u tom trenutku je $0 \mu\text{A}$. S druge strane, kada se kapljica raširi po uređaju i dotakne aluminijsku elektrodu dolazi do trenutačnog rasta vrijednosti struje na $213,7 \mu\text{A}$ (Slika 11a). U tom trenutku možemo reći da je uređaj upaljen, dok je prije zatvaranja strujnog kruga bio ugašen. Na uređaj možemo gledati kao na strujni krug u kojemu kapljica ima ulogu otpornika, a PTFE ulogu kondenzatora (C_p). U tom slučaju kapljica i PTFE čine gornju ploču dok PTFE i ITO čine donju ploču kondenzatora. Po završetku punjenja, taj se kondenzator ponovno puni pomoću druga dva kondenzatora koji se formiraju na granici kapljice vode i PTFE-a (C_1) te na granici kapljice vode i

aluminija (C_2). Kondenzator na granici aluminija i kapljice vode nastaje tek nakon što se kapljica rasprši po uređaju i dotakne aluminijsku elektrodu pa je strujni krug prije toga otvoren (Slika 12a), a tek nakon prvotnog kontakta vode i elektrode dolazi do zatvaranja strujnog kruga (Slika 12b) [24]. Znanstvenici pretpostavljaju da struja naglo poteče zbog vrlo brzog usmjerenog gibanja naboja s ITO elektrode na aluminijsku tijekom početne faze širenja kapljice. Prijenos naboja s ITO na aluminijsku elektrodu događa se sve dok se kapljica širi te dostiže maksimum iznosa od 49,8 nC kada je površina raspršene kapljice najveća (Slika 13). Nakon toga, skupljanjem i klizanjem kapljice s uređaja, struja postaje negativna što sugerira da se naboj sada vraća s aluminijske na ITO elektrodu (Slika 11b). Nakon 16 ms kapljica više ne dotiče aluminijsku elektrodu te se uređaj „gasi“ pa prestaje prijenos naboja čime struja i iznos prenesenog naboja dolaze na početnu vrijednost.

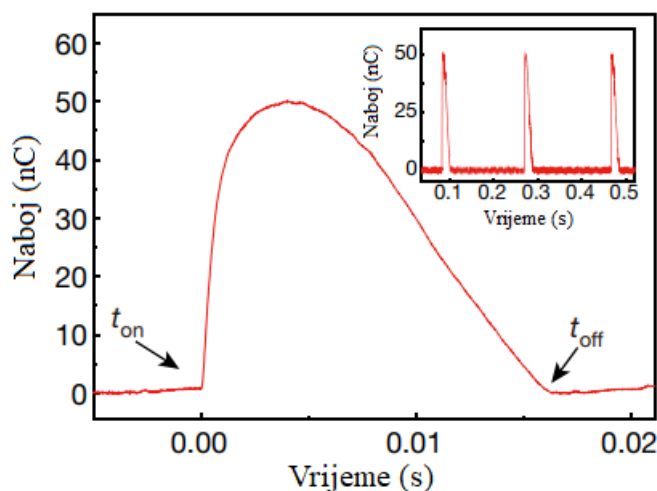


Slika 11: a) Grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu tijekom pada kapljice. b) Ovisnost struje o vremenu za isti grafički prikaz sa smanjenom skalom te ubačenim slikama u trenutku širenja kapljice i prvog doticaja s aluminijevom elektrodom u t_{on} (vrijeme kada se uređaj „upalio“) te prilikom klizanja kapljice niz uređaj i zadnjeg kontakta u t_{off} (vrijeme kada se uređaj „ugasio“)[24]

Završetkom ovog ciklusa sav se naboj vratio na ITO elektrodu čime je omogućen početak novog ciklusa kada sljedeća kapljica udari u uređaj. Pokazano je da je količina prenesenog naboja između ove dvije elektrode konstantna, što nam govori da nema smanjenja površinskog naboja na politetrafluoroetilenu [24]. Taj ciklički proces sa stalnim iznosom prenesenog naboja lijepo se vidi na malom grafu u gornjem desnom kutu slike 13.



Slika 12: a) Otvoreni strujni krug u kojem se nije formirao kondenzator na granici kapljice vode i aluminijske elektrode (C_2). b) Zatvoreni strujni krug nakon pada kapljice i stvaranja kondenzatora na granici kapljice vode i aluminijske elektrode (C_2). C_p je PTFE kondenzator, C_1 je kondenzator koji nastaje na granici PTFE-a i kapljice vode, R_w i R_L su impedancije kapljice vode i vanjskog strujnog kruga dok razlomak na slici b) označava struju koja poteče krugom (derivacija prenesenog naboja u ovisnosti o vremenu) [24].

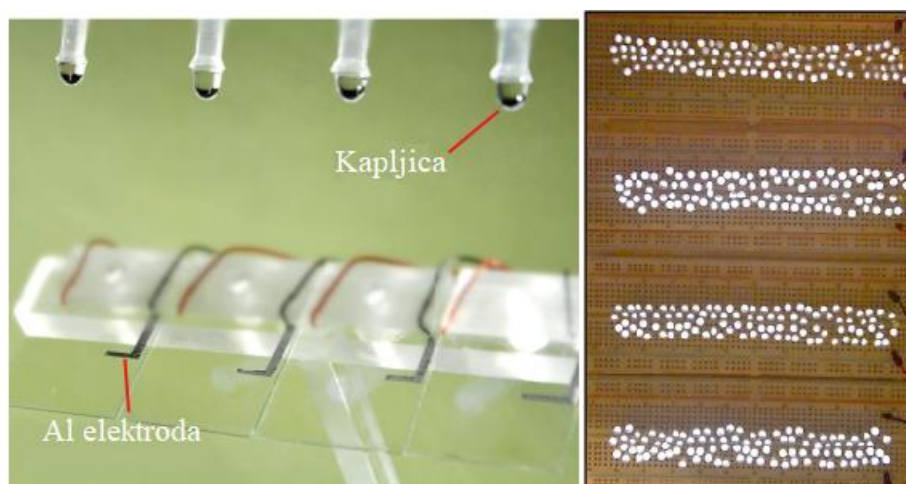


Slika 13: Grafički prikaz ovisnosti naboja o vremenu. Jasno uočavamo da se po gašenju uređaja, naboj vraća na početnu vrijednost. Smanjeni grafički prikaz u gornjem desnom kutu pokazuje istu stvar s povećanjem vremenske skale gdje je vidljivo ponašanje naboja prilikom paljenja i gašenja uređaja [24].

4.2.2. Efikasnost sakupljanja i pretvorbe električne energije DEG-a

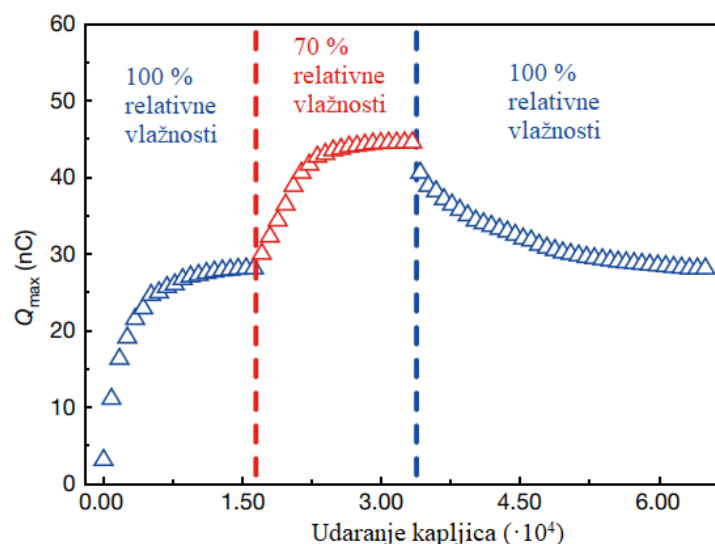
Pokusima je pokazano da četiri kapljice vode, svaka od 100 μL , kada dotaknu uređaj bačene s visine od 15 cm mogu dati dovoljno energije da 1400 svjetlećih dioda (LED) zasvijetli na trenutak. Nadalje, svaka kapljica istog tog volumena koja padne s 15 cm na uređaj može učiniti da 100 LED-ica trenutačno zasvijetli (Slika 14). Tako se dobiva trenutačni napon od 143,5 V te struja od 270,0 μA . Napomenimo da su te vrijednosti tri i četiri reda veličine veće u odnosu na uređaj koji nije sadržavao aluminijsku elektrodu (slijepa proba - TENG). Trenutačna gustoća maksimalne snage, pri otporu opterećenja od 332,0 $\text{k}\Omega$,

iznosila je $50,1 \text{ W/m}^2$ odnosno bila je tri reda veličine veća od vrijednosti na slijepoj probi. Prosječna efikasnost sakupljanja i pretvorbe električne energije DEG-a za jednu kapljicu bila je otprilike 2,2 % što je, sukladno sa svim ostalim mjerenjima, vrijednost veća od vrijednosti efikasnosti slijepo probe. Nadalje, postoje načini kojima se trenutna gustoća snage može povećati za što je, kao i kod TENG-a, potrebno povećati površinsku gustoću PTFE-a. To je moguće postići metodom ubrizgavanja iona (engl. ion-injection method), no takav način punjenja uređaja nabojima nije trajan te će se površinski naboj uređaja nakon nekog vremena smanjiti zbog čega će vrijednosti izlazne snage nakon nekog vremena biti jednake kao i kod uređaja kojemu nismo povećavali površinsku gustoću ubrizgavanjem naboja [24].



Slika 14: Slika postava četiri DEG-a na koje padaju kapljice vode (lijevo). Sto svjetlosnih dioda zasvijetli kada jedna kapljica padne na DEG (desno) [24].

S obzirom na to da bi se u svakodnevnom životu ovakvi uređaji koristili u različitim uvjetima, tako je stabilnost DEG-a promatrana u uvjetima velike vlažnosti. Pokazano je, da pri relativnoj vlažnosti od 100 %, s povećanjem broja kapljica koje udaraju u uređaj, raste i površinski naboj sve do zasićenja koje dolazi na 28,1 nC. Smanjenjem relativne vlažnosti na 70 %, površinski naboj se povećao na 44,0 nC gdje je došlo do zasićenja. Normalni uvjeti pri kojima su vršili prvotna mjerenja bili su na 65 % relativne vlažnosti i temperaturi od 20 °C pri čemu je maksimalna vrijednost površinskih naboja bila 49,8 nC. Na slici 15 se jasno vidi da je vraćanjem uređaja u uvjete gdje je vlažnost 100 % došlo do smanjenja vrijednosti površinskih naboja na prijašnjih 28,1 nC. Ovim pokusima pokazano je da ovakav uređaj, pomoću konstantnog udaranja kapljica vode, čak i pri oštrijim uvjetima može konstantno proizvoditi električnu energiju.



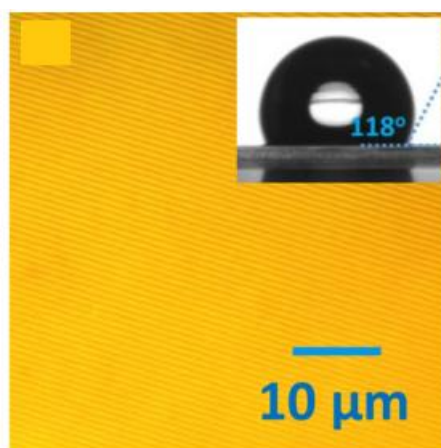
Slika 15: Grafički prikaz ovisnosti vrijednosti površinskih naboja o broju kapljica koje udare u uređaj za različite vrijednosti relativne vlažnosti [24].

5. Integrirani Si/PEDOT:PSS/PDMS uređaj

Kako je prijašnje rečeno, s obzirom na to da efikasnost solarnih ćelija pada s kišnim vremenom, moguće je spojiti solarnu ćeliju s triboelektričnim nanogeneratorom kako bi se povećala efikasnost uređaja te iskoristila energija koja se može dobiti iz kišnih kapi, a raspršuje se u okolinu. Korištenjem reduciranog grafenovog oksida obogaćenog nabojem (engl. charge-enriched reduced graphene oxide) ili optički prozirnog polidimetilsiloksana (engl. poly(dimethylsiloxane), PDMS) kojima se pokrije površina solarne ćelije moguće je napraviti uređaj koji će moći iskoristiti najbolje od oba svijeta. No, takvim načinom dobije se uređaj koji nije kompaktan jer je dodatnim žicama potrebno povezati dva u potpunosti neovisna uređaja za sakupljanje energije. Također, takav debeli sloj TENG-a koji bi se stavio na solarnu ćeliju bi, zbog velikog električnog otpora i male prozirnosti, loše utjecao na izlaznu struju i snagu cijelog sustava. Zbog visoke potencijalne efikasnosti, veliki interes je pobudila hibridna solarna ćelija načinjena od polimerne smjese poli(3,4-etilendioksitiofena):poli(stirensulfonata) (engl. poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS) koju se nanese na *wafer* od silicija [33]. Raznim načinima modifikacije PEDOT:PSS-a i nanostrukture silicija, koje su bitne za bolje skupljanje sunčeve svjetlosti kako bi se posljedično povećala gustoća struje kratkog spoja (J_{sc}), moguća je efikasnost pretvorbe snage veća od 17 %. No, zbog velikog omjera površine i volumena silicija s izraženom teksturom (nanocjevčice, nanožice, nanostošci i sl.), vrlo brzo dolazi do

rekombinacije naboja [33, 34]. Korištenje PDMS-a koji, poput silicija, ima teksturiranu površinu moglo bi dodatno poboljšati performanse TENG-a zbog veće kontaktne površine između vode i triboelektričnog sloja. Povećanje efikasnosti postiže se tako da, osim kao uređaj za skupljanje energije, PDMS igra ulogu zaštitnog sloja. Yuqiang *et al.* predložili su sustav za skupljanje energije s DVD uzorkom (engl. digital video disk pattern) tako što su integrirali hetero-spojnu silicijevu solarnu ćeliju i TENG koji radi pomoću jedne elektrode (prikazan na slici 7 pod 3) pri čemu im je PEDOT:PSS zajednička komponenta koja ima ulogu elektrode. Hetero-spoj Si/PEDOT:PSS služi za dobivanje energije iz sunčevih zraka, dok spoj PEDOT:PSS/PDMS tvori TENG koji služi za dobivanje energije iz kišnih kapi.

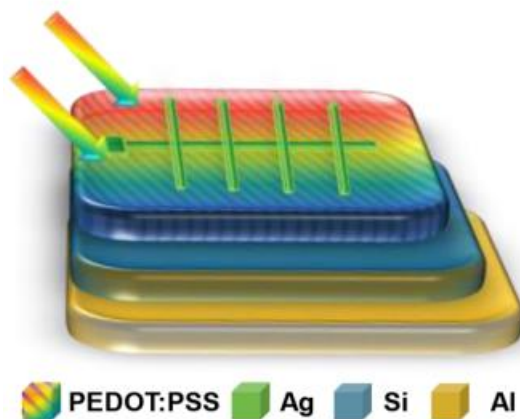
Zbog visoke fleksibilnosti PDMS-a i PEDOT:PSS-a vrlo ih se jednostavno može koristiti za utiskivanje u šablonu. Da bi se dobio utisnuti PEDOT:PSS film potrebno je, na komercijalni DVD koji se koristi kao početni supstrat, nanijeti otopinu PDMS-a koja se daljnjim zagrijavanjem stvrdne. Zatim se dobiveni PDMS film odlijepi čime se dobiva utisnuti PDMS predložak koji ima strukturu inverznu strukturi diska. Na površinu PEDOT:PSS sloja postavlja se PDMS modul te se kratko zažari. Skidanjem PDMS-a dobiva se utisnuti PEDOT:PSS sloj. Na slici 16 jasno se vidi uzorak koji je prenesen s DVD-a na PDMS, dok se na maloj slici u gornjem desnom kutu vidi kontaktni kut kapljice



Slika 16: Utisnuti PDMS sloj uslikan optičkim mikroskopom. Boja je dobivena interferencijom svjetlosti zbog uzorka sloja. Umanjena slika pokazuje kontaktni kut kapljice vode sa slojem (~118°) [33].

vode i PDMS filma koji iznosi otprilike 118° te govori o hidrofobnim svojstvima utisnutog PDMS filma. Hidrofobna svojstva sloja nam, naravno, odgovaraju s obzirom na to da TENG sakuplja energiju kada kapljice vode udare te skližu s površine uređaja i također sprečavaju kapljice vode da prodru u kristalnu strukturu silicija čime bi se ugrozio rad solarne ćelije.

Struktura solarne ćelije načinjene na ovaj način prikazana je na slici 17. Sloj PEDOT:PSS-a je u kontaktu s n-tipom silicija pri čemu tvore hetero-spoj čija je uloga stvaranje većeg ugrađenog potencijala pod čijim utjecajem se fotogenerirani elektroni i šupljine gibaju prema odgovarajućim elektrodama.



Slika 17: Slikoviti prikaz strukture hibridne solarne ćelije [33].

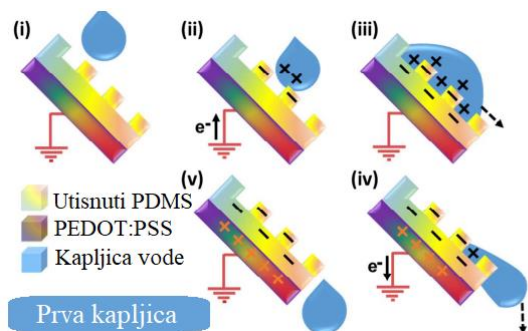
Do pretvorbe energije, tj. početka rada samog uređaja, dolazi kada se anoda i katoda spoje na opterećenje. Ulogu anode igra rešetka načinjena od srebra (Ag) koja se, sukladno s razlozima navedenim u poglavlju 2.2., stavlja na vrh ćelije dok ulogu katode igra ploča načinjena od aluminijsa (Al) koja se stavlja na dno, tj. stražnju stranu same ćelije. Pokazano je da ovako utisnuti PDMS i PEDOT:PSS slojevi pospješuju performanse hibridne ćelije. U tablici 1. vidi se da uređaj napravljen od ravnog sloja PEDOT:PSS-a na siliciju ima otprilike 13 % manju gustoću struje kratkog spoja u odnosu na druge dvije vrste uređaja koje imaju teksturirani silicij, tj. utisnuti PEDOT:PSS. To pripisujemo činjenici da uređaji koji imaju neku vrstu teksture manje reflektiraju upadnu svjetlost što rezultira povećanjem gustoće struje. S druge strane, kod uređaja koji ima teksturirani silicij uočava se malo manji napon otvorenog strujnog kruga. Objašnjenje leži u, kako je već spomenuto, povećanoj rekombinaciji površinskih naboja silicija zbog većeg omjera površine i volumena.

Vrsta uređaja	V_{OS} (V)	J_{KS} (mAcm ⁻²)	FP	EPS (%)
Si/ravni PEDOT:PSS	0,625	25,8	0,746	12,0
Teksturirani Si/ravni PEDOT:PSS	0,612	29,4	0,702	12,6
Si/utisnuti PEDOT:PSS	0,628	29,1	0,745	13,6

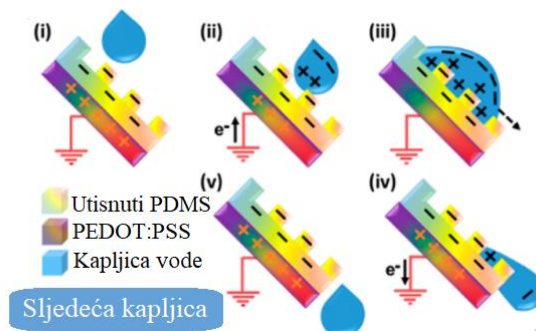
Tablica 1: Utjecaj strukture solarne ćelije na napon otvorenog strujnog kruga (V_{OS}), gustoću struje kratkog spoja (J_{KS}), faktor popunjenja (FP) i efikasnost pretvorbe snage (EPS) [33].

Ovim podacima pokazano je da uređaj koji radi pomoću utisnutog PEDOT:PSS sloja na siliciju, zbog svojih antirefektivnih svojstava, pojačava sakupljanje svjetlosti što rezultira povećanjem gustoće struje i , za razliku od uređaja s teksturiranim silicijem, ne smanjuje napon uslijed rekombinacije površinskih naboja [33]. Faktor popunjenja računa se kao omjer najveće moguće snage i i umnoška struje kratkog spoja s naponom otvorenog kruga. On nam govori o efikasnosti fotonaponske ćelije iz čega vidimo da je uređaj s utisnutim PEDOT:PSS slojem, još jednom, superiorniji od uređaja koji koristi teksturirani silicij [35]. S obzirom na to da faktor popunjenja ovisi o više faktora, a jedan od njih je i vrsta silicija koja se koristi, ovakav rezultat je očekivan.

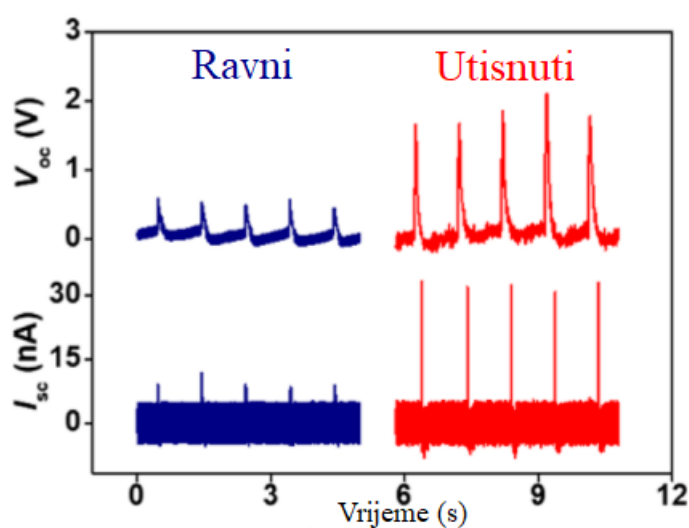
Kako bi novi uređaj mogao uzimati energiju iz kapljica kiše te pretvarati je u električnu, na prijašnje spomenutu hibridnu solarnu ćeliju mora se integrirati triboelektrični nanogenerator. Njega su Yuqiang *et al.* načinili pomoću utisnutog PDMS-a koji je bio triboelektrični sloj te PEDOT:PSS sloja kao elektrode. Udaranjem prve kapljice u površinu utisnutog PDMS-a (Slika 18 i) isti postaje negativno nabijen uslijed triboelektričnog efekta (Slika 18 ii). U međuvremenu, kapljica vode poprima pozitivni naboj kako bi sustav bio električno neutralan sve dok ne dođe do zasićenja naboja u području njihovog kontakta (Slika 18 iii). Kako kapljica vode odlazi, elektroni prelaze s PEDOT:PSS-a na tlo (uzemljenje) zbog negativne razlike električnog potencijala između PEDOT:PSS-a i tla (Slika 18 iv) sve dok se ne postigne ravnoteža (Slika 18 v). Kada sljedeća kapljica dođe u kontakt s PDMS-om (Slika 19 i), pozitivni naboji nošeni kapljicom vode privučeni su postojećim negativnim nabojima na PDMS-u koji ostaju na površini neko vrijeme (Slika 19 ii), dok istovremeno, elektroni iz tla dolaze na PEDOT:PSS zbog pozitivne razlike električnog potencijala (Slika 19 ii). Nakon toga, naravno, uslijed kontakta kapljice vode i površine dolazi do nastanka električnog dvosloja (Slika 19 iii). Prilikom odlaska kapljice vode s površine PDMS-a ponovni negativni električni potencijal potjerao bi elektrone iz PEDOT:PSS-a prema tlu (Slika 19 iv) prilikom čega se postiže nova ravnoteža (Slika 19 v). Triboelektrični nanogenerator prilikom konstantnog kontakta s kapljicama vode daje konstantnu izlaznu snagu. Pokazano je, kao i prije, da TENG koji koristi utisnuti PDMS sloj daje četiri puta veći izlazni napon otvorenog strujnog kruga (2,14 V u odnosu na 0,53 V) i tri puta veću struju kratkog spoja (33,0 nA u odnosu na 9,5 nA) od TENG-a s ravnim PDMS-om (Slika 20). Ovo poboljšanje rezultata pripisujemo većoj površini uređaja s utisnutim PDMS slojem [33].



Slika 18: Shematski prikaz mehanizma rada TENG-a za prvu kapljicu vode [33].



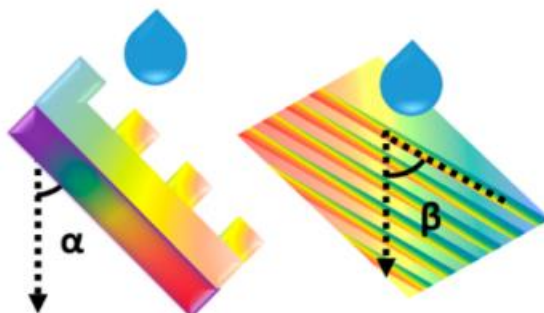
Slika 19: Shematski prikaz mehanizma rada TENG-a za svaku sljedeću kapljicu vode [33].



Slika 20: Grafički prikaz ovisnosti napona otvorenog strujnog kruga (V_{oc}) i struje kratkog spoja (I_{sc}) o vremenu za uređaj s ravnim PDMS-om (plavo) i utisnutim PDMS-om (crveno) [33].

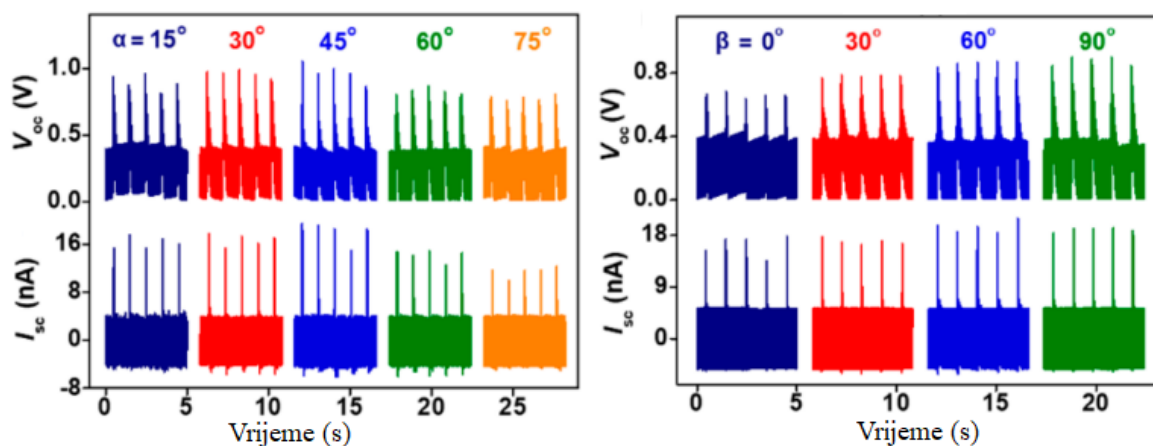
Ukoliko želimo provjeriti kolike su mogućnosti triboelektričnog nanogeneratora koji će energiju sakupljati iz kišnih kapi, utoliko valja provjeriti utjecaj kuta između ravnine površine uređaja i smjera pada kapljica (α), kao i kuta između smjera pada kapljica i strukture utisnute u PDMS (β) prikazanih na slici 21. Pokazano je da su struja kratkog spoja (I_{sc}) i napon otvorenog strujnog kruga (V_{oc}), iako ne puno, najveći pri kutu od 45° . Struja se povećanjem kuta s 15° na 45° povećala za otprilike 23 % (od 16,0 nA do 19,7 nA) dok se napon, za isto povećanje kuta, povećao za otprilike 7 % (od 0,90 V do 0,96 V). Takva opažanja pripisuju se povećanju kontaktne površine između kapljica i TENG-a s povećanjem kuta. Daljnjim povećanjem kuta dolazi do padanja vrijednosti struje i napona te su najmanje vrijednosti izmjerene pri kutu od 75° gdje je vrijednost struje bila 11,0 nA, a napona 0,75 V. Ovo smanjenje vrijednosti objašnjavamo činjenicom da povećanjem kuta nekolicina kapljica ne može odmah otjecati s uređaja već ostanu na površini i sprečavaju utjecaj elektrostatičke

indukcije (Slika 22 lijevo). Za razliku od kuta α , povećanjem kuta β dolazi do povećanja vrijednosti struje kratkog spoja te napona otvorenog strujnog kruga. Vrijednost struje se povećala sa 16,2 nA, pri kutu β od 0° , na 19,5 nA kada je isti taj kut bio 90° . Za iste kutove vrijednost napona povećala se s 0,64 V na 0,88 V (Slika 22 desno) [33].



Slika 21: Shematski prikaz kutova α (smjer pada kapljice i površine uređaja) i β (smjer pada kapljice i utisnute strukture) [33].

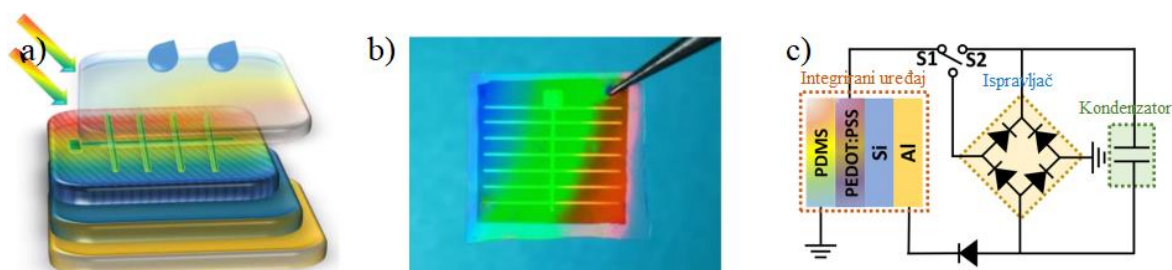
Ovakvo povećanje vrijednosti objašnjavamo povećanjem kontaktne površine između kapljica vode i površine uređaja. Kroz ove pokuse pokazano je da triboelektrični nanogenerator, koji je sačinjen pomoću utisnutog PDMS-a, može vrlo dobro koristiti i pretvarati mehaničku energiju kišnih kapi te pokazuju uspjeh Si/PEDOT:PSS/PDMS integriranog spoja [33].



Slika 22: Grafički prikaz ovisnosti struje kratkog spoja (I_{sc}) i napona otvorenog strujnog kruga (V_{oc}) o vremenu za različit kut između ravnine površine uređaja i smjera pada kapljica (α) (lijevo) te kutu između smjera pada kapljica i strukture utisnute u PDMS (β) (desno) [33].

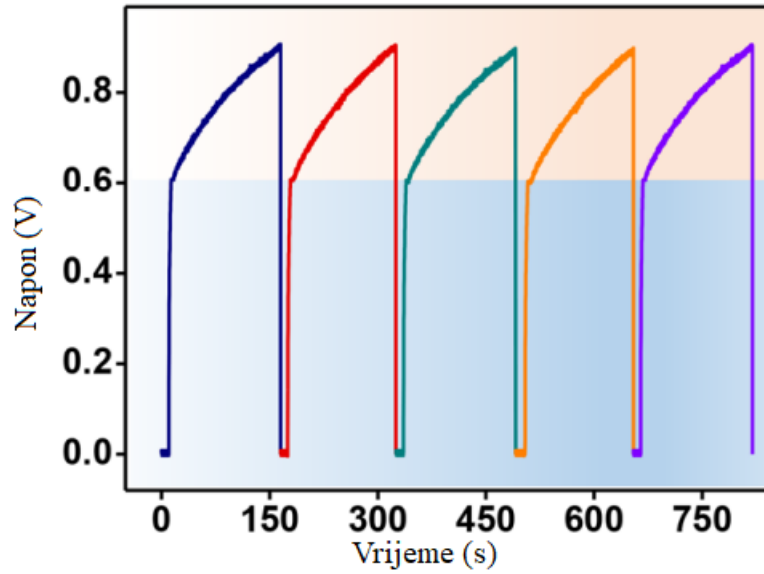
Na slici 23 a) i b) prikazan je uređaj kojega su dizajnirali Yuqiang *et al.* za istovremeno dobivanje energije iz sunčeve svjetlosti i kiše. Na prijašnje opisanu hibridnu solarnu ćeliju stavili su PDMS film zbog čega dolazi do promjene efikasnosti pretvorbe

snage za otprilike 3 % što je pripisano izvrsnoj propusnosti ($\sim 95\%$) PDMS filma [33]. Novo dobiveni uređaj može se ilustrirati strujnim krugom prikazanim na slici 23 c). Izmjenična struja koju daje triboelektrični nanogenerator se, pomoću ispravljača (engl. rectifier), pretvara u istosmjernu (DC) te se njome puni jedan kondenzator (engl. capacitor). Pretvorena izlazna struja TENG-a ima vrijednost od otprilike 24 nA te se njen prolazak kroz solarnu ćeliju sprečava pomoću diode. S druge strane, kada se prekidač S2 zatvori, dolazi do punjenja kondenzatora pomoću solarne ćelije te mu se napon poveća do 0,6 V u samo 4 sekunde (Slika 24 plavo područje). Njegov napon ostao bi na toj vrijednosti te bi, zbog



Slika 23: a) Shematski prikaz strukture uređaja koji električnu energiju daje iz sunčeve svjetlosti te kišnih kapi. b) Slika dobivenog uređaja. c) Dijagram strujnog kruga kojim se može opisati dobiveni uređaj [33].

niskog izlaza koji utječe na pouzdanost uređaja, TENG koji daje visoki napon mogao kompenzirati nedostatke solarne ćelije. Na slici 24 u narančastom području može se uočiti gotovo linearno povećanje napona kondenzatora koji se konstantno puni (otprilike 150 s) od 0,6 V do 0,9 V. Konstantno punjenje postignuto je udaranjem kapljica prilikom pada s visine od 40 cm brzinom od 13 mL s^{-1} . Zbog prijašnje navedenih razloga, kut između smjera padanja kapljica i površine uređaja postavljen je na 45° . Ovako simuliranim padalinama triboelektrični nanogenerator daje struju kratkog spoja od $\sim 0,49 \mu\text{A}$, napon otvorenog strujnog kruga od $\sim 3,27 \text{ V}$ te je izračunata maksimalna prosječna gustoća snage iznosa $1,74 \text{ mW m}^{-2}$ [33]. Nakon pet uzastopnih procesa punjenja sustav je pokazao stabilnost te mogućnost ponovnog ponavljanja.



Slika 24: Ovisnost napona o vremenu za kondenzator kojeg puni integrirani uređaj. Plavo područje prikazuje punjenje kondenzatora kada je samo S2 prekidač zatvoren dok narančasto područje prikazuje punjenje kondenzatora kada je samo S1 prekidač zatvoren [33].

6. Zaključak

S obzirom na ubrzano povećavanje razina stakleničkih plinova u atmosferi te uzimajući u obzir činjenicu da ćemo kroz nekoliko desetljeća potrošiti sve zalihe fosilnih goriva, znanstvenici ubrzano rade na traženju novih izvora energije. Ponajprije, poželjno je iskoristiti svu onu energiju koja se raspršuje svuda oko nas. Raznim istraživanjima pokazano je da sakupljanje energije iz kišnih kapi više nije tema znanstvene fantastike. Štoviše, pokazano je da se jednim uređajem može sakupljati energija kišnih kapi te sunčevih zraka. Iste studije pokazuju da je triboelektrični nanogenerator, u odnosu na sveprisutne elektromagnetske generatore, efikasniji za pretvorbu energije malih frekvencija, stoga ih se najviše razmatra za dobivanje plave energije. U zadnjih desetak godina došlo je do velikih napredaka u efikasnosti sakupljanja i pretvorbe energije raznih vrsta TENG-ova. Zbog činjenice da povećanje gustoće površinskih naboja doprinosi povećanju efikasnosti, znanstvenici su raznim preinakama uređaja uspjeli doći do vrijednosti od $1,25 \text{ mC/m}^2$ te rekordnih $2,38 \text{ mC/m}^2$ uzimajući u obzir utjecaj električnog izboja. Dodatna istraživanja su potrebna za dobivanje još boljih vrijednosti. Do sada, maksimalna gustoća snage triboelektričnih nanogeneratorsa bila je manja od 1 W/m^2 . S obzirom na to, napravljena je poboljšana verzija TENG-a, nazvana DEG, čija struktura sadrži sloj politetrafluoroetilena na staklenoj pločici koja je premazana indijevim kositrovim oksidom. Najveća razlika dolazi u dodavanju aluminijske elektrode kojom se, uslijed raspršenja kapljice vode, zatvara strujni krug. Pokusi s ovako sastavljenim uređajem daju trenutačni napon od $143,5 \text{ V}$ te struju kratkog spoja od $270,0 \text{ }\mu\text{A}$. Poboljšanje efikasnosti ovakvog uređaja najbolje se vidi u činjenici da je trenutačna gustoća maksimalne snage postigla vrijednost od $50,1 \text{ W/m}^2$. Prosječna efikasnost skupljanja i pretvorbe električne energije DEG-a za jednu kapljicu bila je otprilike $2,2 \%$. Također, pokazano je da takav uređaj može konstantno proizvoditi električnu energiju čak i pri uvjetima veće vlažnosti.

Šećer na kraju cijele ove sage dolazi u obliku integriranog sustava Si/PEDOT:PSS/PDMS za koji je pokazano da uspješno sakuplja energiju iz sunčeve svjetlosti i kišnih kapi te istu pretvara u električnu energiju kombinirajući visoki izlazni napon TENG-a s visokom izlaznom strujom solarne ćelije. Zbog izvrsne propusnosti PDMS filma, njegovim dodavanjem na hibridnu solarnu ćeliju dolazi do promjene efikasnosti pretvorbe snage za $\pm 3 \%$. Također, pokusima je pokazano da su struja kratkog spoja i napon otvorenog strujnog kruga najveći kada je ravnina uređaja nagnuta pod 45° u odnosu na smjer

pada kapljica. Integrirani spoj koji je sačinjen od utisnutog PEDOT:PSS sloja na siliciju u kombinaciji s utisnutim PDMS slojem daje vrijednosti struje kratkog spoja od otprilike 0,33 nA te napona otvorenog strujnog kruga od 2,14 V. Također, zahvaljujući dobrim antirefektivnim svojstvima utisnutog PEDOT:PSS sloja, takav uređaj ima sposobnost boljeg skupljanja svjetlosti čime postiže efikasnost pretvorbe snage od 13,6 %. Znanstvenici su ovom studijom pokazali da postoji novi koncept korištenja raspršene energije tijekom različitih vremenskih uvjeta. Nadamo se da će taj koncept kroz neko dogledno vrijeme zaživjeti u većim razmjerima kako bi se što prije odmaknuli od štetnih utjecaja fosilnih goriva te, po mogućnosti, započeli novo poglavlje u efikasnijoj i povoljnijoj eri dobivanja prijeko potrebne električne energije.

Literatura

- [1] International Energy Agency (IEA), Electricity, <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/electricity>, 5. 7. 2022.
- [2] Europsko vijeće, Vijeće Europske unije, Pariški sporazum o klimatskim promjenama, <https://www.consilium.europa.eu/hr/policies/climate-change/paris-agreement/>, 5. 7. 2022.
- [3] International Energy Agency (IEA), Global Energy Review: CO₂ Emissions in 2021, <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2>, 5. 7. 2022.
- [4] U.S. Energy Information Administration, Independent Statistics & Analysis, What is energy, <https://www.eia.gov/energyexplained/what-is-energy/>, 24. 8. 2022.
- [5] Brković, N. Zbirka zadataka iz fizike, LUK d.o.o., Zagreb, 2001.
- [6] Young, H. D.; Freedman, R. A. Sears and Zemansky's university physics: with modern physics. 13th edition: Pearson, 2012.
- [7] Abas, N.; Kalair, A.; Khan, N. Review of fossil fuels and future energy technologies. Futures. Volume 69 (2015) str. 31-49.
- [8] Eurostat Statistics Explained, Energy statistics – an overview, Gross available energy, https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Energy_statistics_-_an_overview#Gross_available_energy, 25. 8. 2022.
- [9] Europsko vijeće, Vijeće Europske unije, Cijene energije i sigurnost opskrbe, <https://www.consilium.europa.eu/hr/policies/energy-prices/>, 26. 8. 2022.
- [10] Fond za zaštitu okoliša i energetska učinkovitost, Obnovljivi izvori energije, <https://www.fzoeu.hr/hr/obnovljivi-izvori-energije/7573>, 26. 8. 2022.
- [11] Al-Khalili, J. The birth of the electric machines: a commentary on Faraday (1832) 'Experimental researches in electricity'. // Phil. Trans. R. Soc. A. 373: 20140208. (2015).
- [12] U.S. Energy Information Administration, Independent Statistics & Analysis, Electricity explained: How electricity is generated, <https://www.eia.gov/energyexplained/electricity/how-electricity-is-generated.php>, 26. 8. 2022.

- [13] HEP Grupa, Obnovljivi izvori energije, SE Kaštelir. <https://www.hep.hr/projekti/obnovljivi-izvori-energije/neintegrirane-sunceve-elektrane/3422>, 26. 8. 2022.
- [14] HEP Grupa, Obnovljivi izvori energije, VE Korlat. <https://www.hep.hr/projekti/obnovljivi-izvori-energije/vjetroelektrana-korlat/3468>, 26. 8. 2022.
- [15] Sabas, M. History of Solar Power. 18. 2. 2016., Institute for energy research; <https://www.instituteforenergyresearch.org/renewable/solar/history-of-solar-power/>, 7. 7. 2022.
- [16] Hersch, P.; Zweibel, K.; Basic Photovoltaic Principles and Methods. Golden, Colorado: Solar Energy Research Institute, 1982.
- [17] NASA Technology Transfer Program, High-Efficiency Solar Cell. <https://technology.nasa.gov/patent/LEW-TOPS-50>, 7. 7. 2022.
- [18] Sitar, M. Istraživanje materijala primjenom strojnog učenja. Diplomski rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 2019.
- [19] Jäger, K.; Isabella, O.; H. M. Smets, A.; A. C. M. M. van Swaaij, R.; Zeman, M.: Solar Energy Fundamentals, Technology and Systems. Delft University of Technology, 2014.
- [20] U.S. Department of Energy: Energy Efficiency and Renewable Energy; The History of Solar, https://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/solar_timeline.pdf, 7. 7. 2022.
- [21] The Science Asylum: How Do Solar Panels Work?, <https://www.youtube.com/watch?v=8RjGHmlOu58&t=367s>, 7. 7. 2022.
- [22] Weon-Guk Kim, Do-Wan Kim, Il-Woong Tcho, Jin-Ki Kim, Moon-Seok Kim, and Yang-Kyu Choi. Triboelectric Nanogenerator: Structure, Mechanism, and Applications // ACS Nano. Volume 15 (2021), str. 258-287.
- [23] Zhao, K., Zhu, Z. Application of Triboelectric Nanogenerator in Smart Home and Clothing. Frontiers in Mechanical Engineering (2020) 6:576896.
- [24] Xu, W.; Zheng, H.; Liu, Y.; Zhou, X.; Zhang, C.; Song, Y.; Deng, X.; Leung, M.; Yang, Z.; Xu, R. X.; Wang, Z. L.; Zeng, X. C.; Wang, Z. A droplet-based electricity generator with high instantaneous power density. // Nature. Volume 578 (2020), str. 392–396.
- [25] Walden, R.; Kumar, C.; Mulvihill, D. M.; Pillai, S. C. Opportunities and Challenges in Triboelectric Nanogenerator (TEENG) based Sustainable Energy Generation

- Technologies: A Mini-Review. // *Chemical Engineering Journal Advances*. Volume 9 (2022), 100237, ISSN 2666-8211.
- [26] Wang, Z. L. Nanogenerators, Self-Powered Systems, Blue Energy, Piezotronics and Piezo-Phototronics – A Recall on the Original Thoughts for Coining These Fields. // *Nano Energy*. Volume 54 (2018), str. 477–483.
- [27] Wu, C.; Wang, A. C.; Ding, W.; Guo, H.; Wang, Z. L. Triboelectric Nanogenerator: A Foundation of the Energy for the New Era. // *Adv. Energy Mater.* Volume 9 (2019), 1802906.
- [28] Kim, D.; Jeon, S.-B.; Kim, J. Y.; Seol, M.-L.; Kim, S. O.; Choi, Y.-K. High-Performance Nanopattern Triboelectric Generator by Block Copolymer Lithography. // *Nano Energy*. Volume 12 (2015), str. 331–338.
- [29] Park, S.-J.; Seol, M.-L.; Jeon, S.-B.; Kim, D.; Lee, D.; Choi, Y.-K. Surface Engineering of Triboelectric Nanogenerator with an Electrodeposited Gold Nanoflower Structure. // *Sci. Rep.* Volume 5 (2015), 13866.
- [30] Kim, W.-G.; Tcho, I.-W.; Kim, D.; Jeon, S.-B.; Park, S.-J.; Seol, M.-L.; Choi, Y.-K. Performance-Enhanced Triboelectric Nanogenerator Using the Glass Transition of Polystyrene. // *Nano Energy*. Volume 27 (2016), str. 306–312.
- [31] Sun, Q.; Wang, D.; Li, Y.; Zhang, J.; Ye, S.; Cui, J.; Chen, L.; Wang, Z.; Butt, H.-J.; Vollmer, D.; Deng, X. Surface charge printing for programmed droplet transport. // *Nat. Mater.* Volume 18 (2019), str. 936–941.
- [32] Stark, A. Y.; Dryden, D. M.; Olderman, J.; Peterson, K. A.; Niewiarowski, P. H.; French, R. H.; Dhinojwala, A. Adhesive interactions of geckos with wet and dry fluoropolymer substrates. *J. R. Soc. Interface* 12 (2015): 20150464.
- [33] Liu, Y.; Sun, N.; Liu, J.; Wen, Z.; Sun, X.; Lee, S.-T.; Sun, B. Integrating a Silicon Solar Cell with a Triboelectric Nanogenerator *via* a Mutual Electrode for Harvesting Energy from Sunlight and Raindrops // *ACS Nano* 2018 12 (3), str. 2893-2899.
- [34] Oh, J.; Yuan, H. C.; Branz, H. An 18.2 %-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures. // *Nature Nanotech.* Volume 7 (2012), str. 743–748.
- [35] Kanareykin, A. I. On the correctness of calculating the Fill Factor of the solar module. 2021 IOP Conf. Ser.: *Earth Environ. Sci.* 808 012018.