

KAPLJIČNO TISKANJE POLPREVODNIŠKE PLASTI TiO₂ ZA ELEKTROKEMIJSKE SONČNE CELICE

Marija Drev^{1,2}, Urša Opara Kraševc², Mateja Hočevar², Marko Topič²

ZNANSTVENI ČLANEK

¹CBS Inštitut, Prijateljeva cesta 12, 8210 Trebnje

²Fakulteta za elektrotehniko, Univerza v Ljubljani, Tržaška 25, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Elektrokemijske sončne celice so obetajoča, razmeroma nova tehnologija sončnih celic, ki s kemijsko reakcijo generirajo elektron, ko barvilo absorbira svetlobo. Pomenijo tako ekonomsko kot tehnično alternativo silicijevim sončnim celicam, saj njihova izdelava temelji na tiskarskih tehnikah. Med različnimi tiskarskimi tehnikami se kapljični tisk vedno bolj uveljavlja za tiskanje funkcionalnih materialov v elektroniki. Največji izziv za uspešno kapljično tiskanje je priprava funkcionalne tiskarske barve s primerno viskoznostjo in površinsko napetostjo. V našem prispevku predstavljamo pripravo tiskarske barve TiO₂ po Pechinijevi metodi. Viskoznost tiskarske barve TiO₂ smo uravnali z optimizacijo molskega razmerja med izhodnimi surovinami pri pripravi sola in z molskim razmerjem med titanovim izopropoksidom in dodanimi nanodelci TiO₂. Plasti TiO₂, pripravljene s kapljičnim tiskanjem, smo preizkusili kot polprevodniške plasti za elektrokemijske sončne celice. Največja dosežena učinkovitost takšnih elektrokemijskih sončnih celic pod standardnimi pogoji je bila 4,1 %.

Ključne besede: elektrokemijske sončne celice, kapljični tisk, Pechinijeva metoda

Ink-jet printing of TiO₂ layers for dye-sensitized solar cells

ABSTRACT

A dye sensitized solar cell (DSSC) is a relatively new class of a low cost solar cell that chemically generates electricity using its ability to create an electron when a dye absorbs sunlight. DSSCs could be economically and technically a simpler alternative to the silicon-based solar cells while their manufacturing involves printing techniques. Ink-jet printing technique has been already demonstrated for printing functional materials for electronics. A major challenge in applying ink-jet printing technique for the deposition of functional materials is the formulation of ink with a suitable viscosity and surface tension. In our study sol-gel inks based on the Pechini method were realized by the optimization of the molar ratio between the precursors in the sols and a molar ratio between TiO₂ nanopowder and titanium isopropoxide. Ink-jet printed TiO₂ layers were used to assemble DSSCs. Efficiencies up to 4.1 % were achieved when DSSCs were tested under standard test conditions.

Keywords: Dye sensitized solar cells, Ink-jet printing, Pechini method

1 UVOD

Elektrokemijske sončne celice (*dye-sensitized solar cell*, DSSC) sta leta 1991 v reviji Nature prvič opisala O'Regan in Grätzel [1]. Sledil je hiter razvoj novega področja, in številne raziskave so bile usmerjene v izboljševanje učinkovitosti pretvorbe in stabilnosti celic. V zadnjem desetletju so rezultati raziskav vodili do novih rekordnih učinkovitosti pretvorbe in izboljšanja njihove stabilnosti. Kljub nižji učinkovitosti pretvorbe (do 11 %) so te celice obeta-

joča alternativa konvencionalnim sončnim celicam [2], predvsem zaradi enostavne in cenovno ugodne tehnologije izdelave, ki temelji na tisku.

Elektrokemijska sončna celica je sestavljena iz dveh elektrod, ki sta iz stekla ali polimerne folije, prekrte s tanko plastjo električno prevodnega in optično prosojnega oksida (TCO, *transparent conductive oxide*) [3]. Sprednja elektroda je fotoaktivna, na TCO-podlago je nanesena porozna plast TiO₂, njena površina pa je prekrita s kemijsko vezanim barvilom. Protielektroda (zadnja elektroda) je TCO-podlaga, prekrita s tanko plastjo platine (≈5 nm), prostor med elektrodama pa zapolnjuje elektrolit z redoks parom trijodid/jodid (I₃⁻/I⁻).

Ob osvetlitvi celice preide molekula barvila, ki je kemijsko vezana na plast TiO₂, iz osnovnega (HOMO) v vzbujeno stanje (LUMO). Sledi prenos elektrona iz energijskega nivoja LUMO v prevodni pas TiO₂. Elektron nato preko mreže TiO₂ in TCO-plasti preide preko zunanega tokokroga, kjer opravi koristno delo, do zadnje elektrode. Pozitivno nabita molekula barvila se iz vzbujenega stanja povrne v osnovno stanje s prejemom elektrona od jodidnega iona v elektrolitu. Z oksidacijo jodidnega iona nastane trijodidni ion, ki se zaradi difuzije giblje proti zadnji elektrodi, kjer s platino kot katalizatorjem poteče redukcija trijodidnega iona v jodidni ion. Ta se nato zaradi difuzije giblje proti sprednji elektrodi in s tem sklene električni tokokrog elektrokemijske sončne celice [4].

Za izdelavo elektrokemijskih sončnih celic z visoko učinkovitostjo pretvorbe sončne energije v električno potrebujemo optimalno aktivno elektrodo (plast TiO₂) [5]. To dosežemo z veliko notranjo površino plasti TiO₂, ki jo pridobimo z uporabo nanokristaliničnih delcev anatasa, saj omogoča vezavo zadostne količine barvila in s tem zagotavlja učinkovito absorpcijo svetlobe. Sočasno pa mora biti zagotovljen tudi dober prenos elektronov v plast TiO₂, kar dosežemo s povezovanjem nanodelcev. Za nanos plasti TiO₂ se največ uporablja sitotisk, na laboratorijskem nivoju pa tudi metoda »*doctor blade*« [6]. V našem laboratoriju smo želeli preizkusiti primernost kapljičnega tiskanja za elektrokemijske sončne celice, kar bi omogočalo manjšo porabo materiala in večjo izbiro različnih vzorcev. Razvoj je bil osredinjen na pripravo primerne tiskarske barve TiO₂ za nanašanje s kapljičnim tiskanjem.

Začetek kapljičnega tiskanja sega v leto 1878, ko je lord Rayleigh [7], angleški fizik, objavil, da ima curek tekočine zaradi svoje nestabilnosti težnjo ločiti se v posamezne kapljice, kar je privedlo do razvoja nekaterih tehnologij kapljičnega tiskanja. Zgodovinsko gledano je bil kapljični tisk uspešno uporabljen za grafični trg, v zadnjem času pa se je kapljično tiskanje razširilo tudi na področji elektronike in biologije. V elektroniki se je uveljavilo za različne aplikacije, kot so integrirana vezja, v proizvodnji organskih svetlečih diod (OLED), LCD-prikazovalnikov (*liquid crystal display*) in radijske identifikacije RFID (*radio frequency identification tags*). Konvencionalne tehnike za mikroelektroniko, kot so litografija in druge metode za tiskanje prevodnih plasti, so drage, kompleksne in zamudne, poleg tega pa pri nekaterih metodah, kot sta jedkanje in elektronanašanje, nastane tudi velika količina odpadnega materiala. Kapljično tiskanje je primerno tudi za plastične podlage, ki so občutljive za visoko temperaturo. Sedanje raziskave so usmerjene predvsem v izdelavo funkcionalnih tiskarskih barv za nanos plasti s primernimi optičnimi in električnimi lastnostmi.

Namen naše raziskave je bil razvoj tiskarske barve TiO_2 na osnovi Pechinijeve metode [8], ki bi bila primerna za kapljično tiskanje, in ovrednotenje učinkovitosti tiskanih plasti TiO_2 v elektrokemijski sončni celici.

2 MATERIALI IN METODE

2.1 Priprava tiskarske barve TiO_2

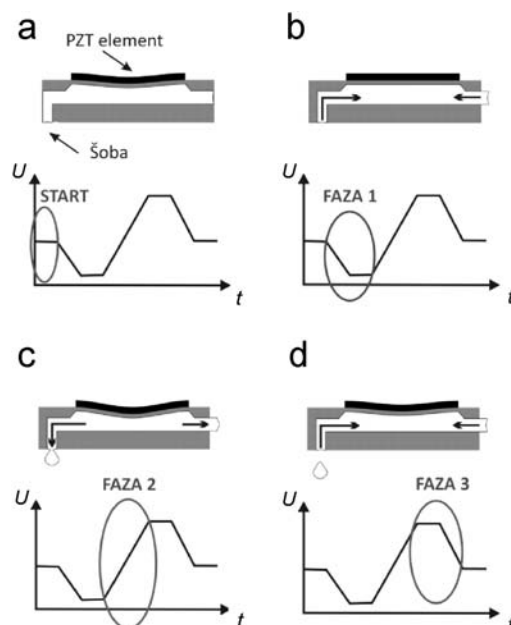
Priprava tiskarske barve TiO_2 je temeljila na Pechinijevem postopku, ki je bil že uspešno preizkušen pri pripravi elektrokemijskih sončnih celic po metodi »doctor blade« [9, 10]. Najprej smo pripravili sol TiO_2 . Uporabili smo titanov izopropoksid (Fluka), citrsko kislino (Fluka) in etilen glikol (Riedel-de Haen). Sol smo prenesli v terilni mlinček in dodali nanokristalinični prah TiO_2 (P25, Degussa). Suspenzijo smo uro in pol mleli v mlinčku, da je nastala homogena tiskarska barva TiO_2 , primerna za pripravo plasti. Tiskarsko barvo TiO_2 smo s kapljičnim tiskalnikom nanесли na TCO-podlago (steklo z električno prevodno prevleko na osnovi $\text{SnO}_2\text{:F}$, katere plastna upornost je 8Ω) in jo termično utrjevali 1 h pri temperaturi 450°C .

2.2 Kapljično tiskanje plasti TiO_2

Za kapljično tiskanje [11] funkcionalnih tiskarskih barv se največ uporablja piezoelektričen način krmljenja tiskarske glave. Ta vsebuje v šobi piezoelektrični element, ki ga krmili generator električnih signalov. Z napetostjo spreminjamo obliko piezoelektričnega materiala in s tem povečujemo oziroma

zmanjšujemo volumen funkcionalne tiskarske barve v šobi. Tako nastane tlak, ki prisili generiranje kapljice iz šobe. Nastanek kapljice lahko delimo v tri faze, ki so skupaj s tipično obliko pulza prikazane na **sliki 1**.

Pred začetkom pulza oziroma ko je glava tiskalnika neaktivna, je na piezoelektrični element priključena minimalna napetost, ki omogoča rahlo ukrivljenost piezoelektričnega elementa (**slika 1a**). Signal na začetku pulza vodi do relaksacije elementa in do povečanja volumna rezervoarja ob šobi. S tem nastane negativno vzdolžno valovanje, ki se širi od sredine rezervoarja proti obema koncema (to je proti ustju šobe in proti odprtini za dovod funkcionalne tiskarske barve v rezervoar šobe), kar vodi do dotoka tiskarske barve iz rezervoarja in stran od ustja šobe (na **sliki 1b** prikazano s puščicama). Pri dovodu črnila iz rezervoarja se negativno vzdolžno valovanje odbije kot pozitivno vzdolžno valovanje. Druga faza (**slika 1c**) pulza je upogib piezoelektričnega elementa, ki zmanjša volumen rezervoarja ob šobi. Upogib elementa ustvari pozitivno vzdolžno valovanje, ki se skupaj s pozitivnim vzdolžnim nihanjem iz prve faze sklopi v ojačeno valovanje, ki doseže ustje šobe. Energija vzdolžnega valovanja se v ustju šobe pretvori v kinetično energijo, ki omogoči funkcionalni tiskarski barvi izbrizg iz šobe z veliko hitrostjo. Ko negativno vzdolžno valovanje, ki je bilo odbito na površini dovoda tekočine v rezervoar, doseže odprtino šobe, potegne tekočino nazaj v rezervoar in kapljica je formirana.



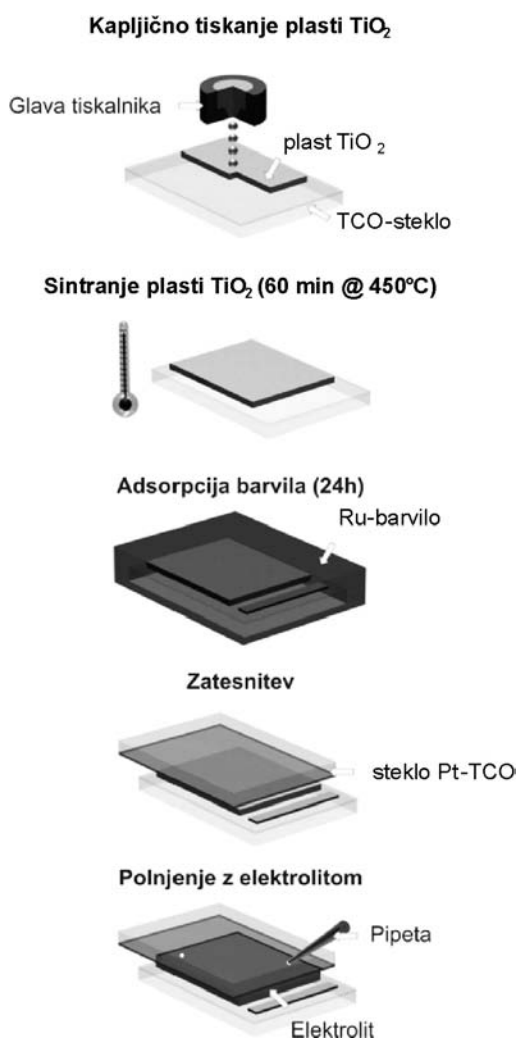
Slika 1: Shematski prikaz tipičnega cikla brizganja kapljice pri nezveznem postopku kapljičnega tiskanja s piezoelektričnim kristalom: (a) začetna lega piezoelektričnega kristala; (b) faza 1 (ekspanzija): funkcionalna tiskarska barva napolni šobo iz rezervoarja; (c) faza 2 (kompresija): kapljica je izbrizgana; (d) faza 3 (ekspanzija): faza za eliminacijo nastanka neželenih manjših kapljic

Tretja faza (slika 1d) onemogoča nastajanje manjših, neželenih kapljic in z upogibom piezoelektričnega elementa izniči vsa preostala valovanja v šobi.

Za vsako funkcionalno tiskarsko barvo se glede na njene lastnosti določi specifična oblika pulza.

2.3 Izdelava elektrokemijskih sončnih celic

S kapljičnim tiskanjem smo na prevodno steklo nanесли polprevodno plast TiO_2 , ki smo jo nato utrdili pri temperaturi $450\text{ }^\circ\text{C}$ (slika 2). Sledilo je prekrivanje plasti TiO_2 z monomolekulsko plastjo rutenijevega barvila. Pripravljeno fotoanodo in protielektrodo (steklena podlaga TCO, prekrita s tanko plastjo platine) smo zatesnili s polimerno folijo. Skozi odprtino v zadnji elektrodi smo v celico vbrizgali elektrolit z redoks parom. Za vsak tip plasti TiO_2 smo izdelali tri enake elektrokemijske sončne celice z aktivno površino $0,5\text{ cm}^2$.



Slika 2: Shematski prikaz izdelave elektrokemijskih sončnih celic

2.4 Karakterizacija tiskarske barve TiO_2 , plasti TiO_2 in elektrokemijskih sončnih celic

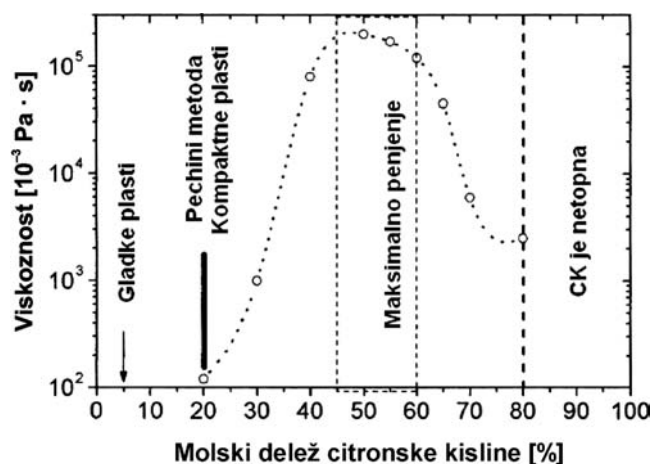
Viskoznost pripravljene tiskarske barve TiO_2 smo merili z viskozimetrom (Cole Parmer, Vibro). Debelino natisnjene plasti smo ugotovili s površinskim profilometrom Taylor-Hobson. Količino barvila, ki se je vezala na plast, smo določili s spektroskopsko metodo (UV-Vis-spektrometer, Lambda 950 Perkin Elmer) [5]. Meritve tokovno – napetostnih ($I - U$) karakteristik smo opravili s sončnim simulatorjem Oriel Class A pri standardnih preizkusnih pogoji (1000 W/m^2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, AM 1.5).

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Največji poudarek pri razvoju tiskarske barve TiO_2 je bil na optimizaciji viskoznosti. Na viskoznost močno vplivajo koncentracije vhodnih surovin v solu, kot tudi koncentracija dodanih nanodelcev TiO_2 . Slika 3 prikazuje vpliv molskega deleža citronske kisline (CK) v etilen glikolu (EG) na viskoznost sola in hkrati označuje molski delež, ki jo je Pechini uporabil v svojem patentu. Visok molski delež citronske kisline v začetni mešanici za pripravo sola poveča viskoznost sola in s tem negativno vpliva na pogoje tiskanja.

Dodatek nanodelcev TiO_2 k solu zagotavlja večjo učinkovitost elektrokemijskih sončnih celic, vendar pa vpliva na povečanje viskoznosti tiskarske barve TiO_2 . Z večjo koncentracijo nanodelcev TiO_2 se zmanjša tudi stabilnost suspenzije, tvorijo se aglomerati in posledično se zamašijo šobe.

Začetni preizkus kapljičnega tiskanja je temeljil na plasti TiO_2 z molskim razmerjem $x(\text{CK}) : x(\text{EG}) = 1 : 4$, ki se uporablja za nanašanje po metodi »doctor blade«. Viskoznost tako pripravljene paste je bila prevelika, in kapljično tiskanje ni bilo mogoče. Za znižanje viskoznosti smo preizkusili različna topila, kot so etanol, izopropanol, n-butanol in etilen glikol,



Slika 3: Vpliv molskega deleža citronske kisline v etilen glikolu na viskoznost sola [12]

Tabela 1: Prikaz osnovnih karakteristik tiskarske barve TiO₂, plasti TiO₂ in elektrokemijskih sončnih celic iz teh plasti

plast	μ (Pa s) pri 70 °C	napetost U/V pri 70 °C	d/ μ m	$\frac{n(\text{barva})}{V(\text{plast})}$ (mol/cm ³)	J_{sc} (mA/cm ²)	η /%
KT15-7	0,022	25	3,1	$8,7 \cdot 10^{-5}$	5,9	2,33
KT15-10	0,025	25	4,9	$1,3 \cdot 10^{-4}$	9,7	4,11
KT8-7	0,031	40	5,2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	7,4	2,68
KT8-10	0,046	40	3,3	$2,1 \cdot 10^{-4}$	9,4	4,09

vendar se je z dodatkom topil porušila stabilnost suspenzije.

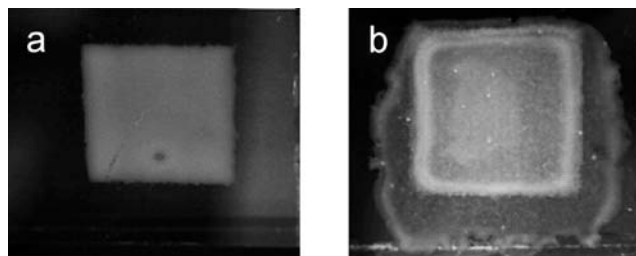
Sol primerne viskoznosti smo pripravili z znižanjem molskega razmerja iz $x(\text{CK}) : x(\text{EG}) = 1 : 4$ na $x(\text{CK}) : x(\text{EG}) = 1 : 9$. Na viskoznost sola vpliva tudi koncentracija Ti-izopropoksida, zato smo kot izhodiščno molsko razmerje postavili $x(\text{Ti-izopropoksid}) : x(\text{CK}) : x(\text{EG}) = 1 : X : 9X$ in spreminjali koncentracijo Ti-izopropoksida.

V nadaljevanju so prikazani rezultati različnih tiskarskih barv TiO₂, ki temeljijo na dveh različnih solih ($X = 8, 15$) in dveh različnih koncentracijah nanodelcev TiO₂, in sicer $x(\text{Ti-izopropoksid (sol)}) : x(\text{TiO}_2 \text{ (nanodelci)}) = 1 : Y$ ($Y = 7, 10$). V **tabeli 1** so prikazane osnovne karakteristike tiskarske barve TiO₂, plasti TiO₂ in elektrokemijskih sončnih celic, izdelanih iz teh plasti. Vzorci so označeni kot KTX-Y, kjer KT pomeni plast, naneseno s kapljičnim tiskanjem, X molsko razmerje $x(\text{Ti-izopropoksid}) : x(\text{CK}) : x(\text{EG}) = 1 : X : 9X$ in Y molsko razmerje med titanovim izopropoksidom v solu in nanodelci TiO₂.

Iz **tabele 1** lahko razberemo, da je viskoznost tiskarske barve TiO₂ odvisna tako od X kot Y in je večja, ko je X manjši in Y večji. Priključna napetost, ki vpliva na upogib piezoelektričnega elementa, je bila določena za posamezno tiskarsko barvo in je odvisna od njene viskoznosti. Za vzorca KT15-7 in KT15-10 je bila priključna napetost 25 V, za KT8-7 in KT8-10 pa 40 V. Uspešno tiskanje smo dosegli tudi z uravnavanjem oblike pulza.

3.1 Debelina plasti

Debelina plasti je močno odvisna od viskoznosti tiskarske barve TiO₂, saj je le-ta povezana s koncentracijo nanodelcev TiO₂. Z večanjem koncentracije nanodelcev TiO₂ se poveča debelina plasti, kar ne velja za tiskarsko barvo TiO₂ KT8-10, katere viskoznost je najvišja, debelina plasti pa le 3,3 μ m. Ta odmik je najverjetnejše posledica zamašitve šob zaradi prevelike vsebnosti nanodelcev TiO₂. Največja dosežena debelina s kapljičnim tiskanjem je bila 5,2 μ m, kar pa pomeni majhno aktivno površino plasti ter posledično nizek izkoristek elektrokemijskih sončnih celic. Za povečanje aktivne površine oziroma debeline plasti smo želeli natisniti več plasti, kar pa najverjetneje zaradi neprimerne površinske napetosti funkcionalne tiskarske barve TiO₂ ni bilo mogoče. Na



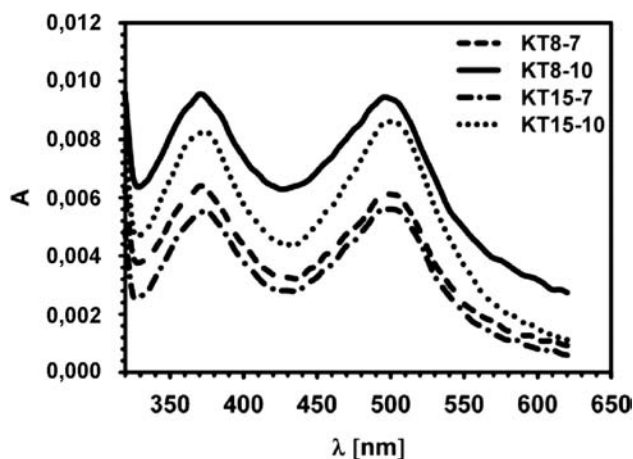
Slika 4: Termično utrjena plast TiO₂ za elektrokemijske sončne celice, natisnjena s kapljičnim tiskalnikom (A) in po izkušnji večplastnega tiskanja plasti TiO₂ po termičnem utrjevanju (B)

sliki 4 je prikazan poizkus nanašanja dveh plasti. Težava je predvsem pri sintranju druge plasti, ki se med segrevanjem razlije preko prvotne plasti.

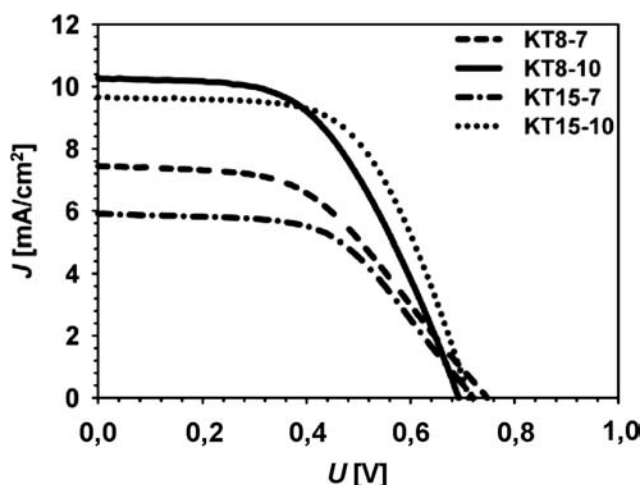
3.2 Količina vezanega barvila

Količino vezanega barvila na plasti TiO₂ smo določili iz absorpcijskega spektra, in sicer drugega absorpcijskega vrha pri 500 nm, ki je prikazan na **sliki 5**. Najvišjo količino vezanega barvila ($2,1 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³) smo opazili pri plasti KT8-10, kar je posledica visoke koncentracije molekul barvila, vezanih na plast TiO₂, oziroma nakazuje na veliko aktivno notranjo površino plasti TiO₂.

Velika količina adsorbiranega barvila na plast TiO₂ in s tem veliko število vzbujenih elektronov, ne vodi nujno k generiranju kratkostičnega toka. Ključnega pomena pri generiranju kratkostičnega toka (J_{sc}) je tudi morfologija plasti, predvsem povezanost nano-



Slika 5: Količina vezanega barvila na različne plasti TiO₂



Slika 6: Karakteristika $I - U$ za elektrokemijske sončne celice, pripravljene z različnimi plastmi TiO₂

delcev in adhezija plasti TiO₂ na TCO-podlago, saj je kratkostični tok, izmerjen med osvetlitvijo, enak razliki generiranih elektronov in tistih elektronov, ki so izpostavljeni rekombinacijam, med drugim tudi v plasti TiO₂.

Iz **tabele 1** lahko razberemo, da ima plast KT8-10 skoraj dvakrat več adsorbiranega barvila od plasti KT15-10, a hkrati nižji kratkostični tok. Razlog za to so lahko slabe povezave med delci v plasti TiO₂ pri KT8-10 oziroma slabša adhezija plasti s podlago, kar poveča število rekombinacij. Na **sliki 6** je prikazana karakteristika $I - U$ elektrokemijskih sončnih celic, kjer so plasti TiO₂ nanesene s kapljičnim tiskanjem.

Elektrokemijske sončne celice z največjim izkoristkom so bile pripravljene s plastjo KT8-10 in plastjo KT15-10, kjer je bila koncentracija nanodelcev TiO₂ največja. Učinkovitost pretvorbe elektrokemijskih sončnih celic, merjenih pri standardnih preizkusnih pogojih, je bila 4,1 %, kratkostični tok (J_{SC}) okoli 9,5 mA/cm², napetost odprtih sponk (U_{OC}) je bila 0,7 V in polnilni faktor (FF) 50,8.

Izkoristki ekvivalentnih elektrokemijskih sončnih celic, pripravljenih po metodi »doctor blade« oziroma s sitotiskom, imajo izkoristke razmeroma večje, okoli 7,3 %, kar nakazuje, da bi bilo treba tiskarsko barvo TiO₂ za elektrokemijske sončne celice še dodatno optimizirati. Na tem mestu se tudi postavi vprašanje, ali je metoda nanašanja s kapljičnim tiskom primerna za nanašanje polprevodniške plasti TiO₂ za elektrokemijske sončne celice, za katere se zahteva debelina plasti okoli 10 μm.

4 SKLEP

V Laboratoriju za fotovoltaike in optoelektroniko smo se na področju elektrokemijskih sončnih celic do sedaj ukvarjali predvsem s pripravo polprevodniške plasti TiO₂ za nanašanje po metodi »doctor blade«.

razvojem paste TiO₂, ki temelji na Pechinijevem postopku, smo z metodo »doctor blade« omogočili enkratni nanos plasti debeline do 10 μm in dosegli izkoristke do 7,3 %. V tem prispevku smo želeli predstaviti kapljično tiskanje plasti TiO₂ za elektrokemijske sončne celice. Z optimizacijo paste TiO₂ smo pripravili primerno tiskarsko barvo, prilagojeno za kapljični tiskalnik, ki pa je zaradi nižje viskoznosti in nižje koncentracije nanodelcev TiO₂ vodila do manjše aktivne površine plasti TiO₂ in s tem do nižjih izkoristkov sončne celice. Izkoristek elektrokemijskih sončnih celic z debelino aktivne plasti okoli 4,9 μm, izmerjen pri standardnih pogojih, je bil 4,1 %. Za doseganje boljše učinkovitosti elektrokemijskih sončnih celic bi bilo potrebno večje število nanosov in nadaljnja optimizacija pripravljene tiskarske barve TiO₂, kar pa je v tem primeru ekonomsko dvomljivo. Naša študija pomeni prvi korak pri izdelavi kompleksnih optoelektronskih elementov na osnovi plasti TiO₂, saj kapljično tiskanje omogoča izdelavo kompleksnejših struktur.

Zahvala

Zahvaljujemo se dr. Petru Panjanu in g. Jožku Fišerju za meritve debeline vzorcev.

Operacijo delno financira Evropska unija, in sicer iz Evropskega socialnega sklada. Operacija se izvaja v okviru Operativnega programa razvoja človeških virov za obdobje 2007–2013, 1. Razvojne prioritete: Spodbujanje podjetništva in prilagodljivosti, prednostne usmeritve 1.1.: Strokovnjaki in raziskovalci za konkurenčnost podjetij.

5 LITERATURA

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353 (1991), 737–740
- [2] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley, 2003
- [3] U. Opara Krašovec, M. Berginc, M. Hočevar, M. Topič, *Vakuumist*, 28 (2008) 4, 4–8
- [4] U. Wurfel, J. Wagner, A. Hinsch, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), 20444–20448
- [5] U. Opara Krašovec, M. Hočevar, M. Berginc, M. Topič, *Postopkek priprave paste in izdelava plasti titanovega dioksida z veliko notranjo površino in dobro medsebojno povezavo nanodelcev ter dobro adhezijo na substrat*, slovenski patent, SI22807 (2009)
- [6] M. Hočevar, U. Opara Krašovec, M. Berginc, G. Dražič, N. Hauptman, M. Topič, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 48 (2008), 156–162
- [7] Rayleigh FRS, *Proceedings of the London Mathematical Society*, S1–10 (1) (1878), 4
- [8] M. P. Pechini, *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*, U.S. Patent No. 3330697, (1967)
- [9] U. Opara Krašovec, M. Berginc, M. Hočevar, M. Topič, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93 (2009), 379–384
- [10] M. Hočevar, M. Berginc, M. Topič, U. Opara Krašovec, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 53 (2010), 647–654
- [11] G. Wiederrecht, *Handbook of nanofabrication*, Elsevier, (2010)
- [12] S. Sakka, *Handbook of sol-gel science and technology, processing characterization and applications*, Kluwer Academic Publisher, (2005)