

CONTRIBUȚII LA DEZVOLTAREA CELULELOR FOTOELECTROCHIMICE PE BAZĂ DE DIOXID DE TITAN NANOSTRUCTURAT ȘI COLORANT

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor
la

Universitatea Politehnica din Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Fiz. Ștefan Dănică Novaconi

Conducător științific: *prof. univ. dr. ing. Nicolae Vaszilcsin*
Referenți științifici: *prof. univ. dr. Iosif Mălăescu*
CS I dr. Ioan Grozescu
conf. univ. dr. ing. Andrea Kellenberger

Ziua susținerii tezei: 28.09.2013

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 9. Inginerie Mecanică |
| 2. Chimie | 10. Știința Calculatoarelor |
| 3. Energetică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 4. Ingineria Chimică | 12. Ingineria sistemelor |
| 5. Inginerie Civilă | 13. Inginerie energetică |
| 6. Inginerie Electrică | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor |
| 8. Inginerie Industrială | 16. Inginerie și Management |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2013

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Asigurarea cu energie, necesară desfășurării activităților de bază și a confortului, condiționează evoluția ascendentă a nivelului de trai al populației globului. În fapt, consumul de energie pe cap de locuitor este considerat astăzi ca un indice al nivelului de trai. Pe fondul creșterii pronunțate a necesarului de energie al omenirii și al problemelor legate de poluarea mediului, generate de utilizarea pe scară largă a combustibililor fosili, s-a impus, ca o prioritate absolută, identificarea și dezvoltarea de resurse alternative și regenerabile de energie. Dintre acestea, captarea directă a energiei solare, în special conversia ei directă în energie electrică, a devenit, pe zi ce trece, tot mai tentantă. Celulele solare fotovoltaice actuale și de perspectivă, realizate din diferite materiale și cu diverse structuri, urmăresc îndeobște obținerea unei puteri maxime, la un preț de cost cât mai mic. Chiar dacă nu excelează prin performanță, celulele solare fotoelectrochimice pe bază de semiconductor nanostructurat și colorant au revenit puternic în actualitate, datorită randamentului bun de conversie și al prețului de cost scăzut. Lucrarea de față abordează atât modalități noi și eficiente de producere a nanostructurilor semiconductoare pentru acest tip de celule, cât și aspecte legate, în special, de aditivarea electrolitului acestora, în vederea ameliorării performanțelor lor.

Lucrarea a fost elaborată în urma cercetărilor efectuate la Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara, la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului a Universității „Politehnica” din Timișoara și la Facultatea de Fizică a Universității de Vest din Timișoara.

Mulțumesc pe această cale conducătorului de doctorat Prof. univ. dr. ing. Nicolae Vaszilcsin pentru încredere, înțelegere și profesionalism. Îi mulțumesc, de asemenea, pentru sprijinul și libertatea pe care mi-a oferit-o pe parcursul elaborării prezentei lucrări.

Mulțumesc de asemenea domnului fizician doctor CS. I Ioan Grozescu pentru sprijin, perseverență și încrederea pe care mi-a acordat-o.

De asemenea, vreau să mulțumesc colaboratorilor de la INCEMC-Timișoara, Universitatea „Politehnica” din Timișoara și de la Universitatea de Vest din Timișoara pentru sprijinul și ajutorul pe care mi le-au acordat.

Cercetările au fost finanțate de către Ministerul Educației și Cercetării prin intermediul Programelor CEEEX și PN II.

Timișoara, martie 2013

Novaconi Ștefan-Dănică

Novaconi, Ștefan-Dănică

Contribuții la dezvoltarea celulelor fotoelectrochimice pe bază de dioxid de titan nanostructurat și colorant

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 73, Editura Politehnica, 2013,
186 pagini, 103 figuri, 8 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-606-554-712-4

Cuvinte cheie: solvotermal, nanoparticule, TiO_2 , celule solare, DSSC, fotoelectrochimic, raspuns spectral

Rezumat,

Lucrarea abordează problematica conversiei directe în electricitate a energiei solare prin intermediul celulelor solare fotoelectrochimice cu strat semiconductor nanostructurat poros și colorant. Primul capitol tratează noțiuni generale despre importanța, principiile de funcționare și principalii parametri ai celulelor solare. În capitolul al doilea, s-a pus accentul pe principiile de bază, pe funcționarea, dar și pe problemele apărute la construcția celulelor fotoelectrochimice cu colorant. Următorul capitol pune accentul și tratează amplu, atât obținerea prin metode solvotermale de nanostructuri semiconductoare de TiO_2 , cât și caracterizarea acestora. Ulterior a fost studiat comportamentul și performanțele celulelor fotoelectrochimice asamblate, supuse iradierii luminoase continue și/sau pulsatorii, în vederea ameliorării caracteristicilor acestora. Ultima parte și-a propus identificarea de metode de creștere a eficienței celulelor fotoelectrochimice pe baza unor modele matematice asociate.

Cuprins

Capitolul 1 ENERGIA SOLARĂ, CELULE FOTOVOLTAICE	9
1.1. Energia în contextul actual	9
1.2. Istoric.....	10
1.3. Radiația solară.....	12
1.4. Situația actuală și strategiile de viitor	16
Strategia randamentului de conversie ridicat.....	18
Strategia costurilor mici de fabricație	18
1.5. Tehnologiile fotovoltaice	19
Celule solare cu siliciu monocristalin și policristalin	19
Celule solare cu filme subțiri	20
Semiconductori din grupele III-V	20
Celule solare fotoelectrochimice	21
1.6. Principiile de funcționare a celulelor fotovoltaice.....	22
1.7. Principalii parametri ai celulelor solare	25
Capitolul 2 CELULE SOLARE FOTOELECTROCHIMICE CU COLORANT	31
2.1. Considerații generale.....	31
2.2. Principii de bază ale celulelor solare cu coloranți	32
2.2.1. Conceptul de celulă solară excitonică	32
2.2.2. Absorbția luminii de către colorantul monostrat în peliculele semiconductoare mezoscopice.	34
2.3. Procesele de transfer de sarcină în DSSC	36
2.3.1. Dinamica procesului	36
2.3.2. Separarea sarcinii la interfața semiconductor-colorant-electrolit.....	38
2.3.2.1. Procese la interfața semiconductor - moleculă_colorant - electrolit	40
2.3.3. Transportul de sarcină și reacția inversă la contraelectrod	44
2.3.3.1. Transportul de electroni în electrodul semiconductor nanostructurat ...	44
2.3.3.2. Transportul de ioni în electrolitul redox	46
2.3.4. Regenerarea colorantului	46
2.3.5. Recombinarea.....	47
2.4. Materiale pentru celule DSSC; construcția celulei	48
2.4.1. Substratul celulei	48
2.4.2. Electrozi cu nanoparticule.....	49
2.4.2.1. Semiconductori din oxizi	49
2.4.2.2. Obținerea electrozilor nanostructurați din TiO ₂	49
2.4.2.3. Coloranții sensibilizatori	54
2.4.2.4. Electroliții.....	56
2.4.2.5. Catalizatorii contraelectrodului.....	59
Capitolul 3 SINTEZA SOLVOTERMALĂ A NANOPARTICULELOR DE DIOXID DE TITAN	61
3.1. Introducere	61
3.2. Metode solvotermale de obținere a nanocristalelor de TiO ₂	66
3.2.1. Metoda solvotermală clasică (MSC).....	66

3.2.2. Metoda solvotermală asistată ultrasonor (MAU).....	68
3.2.3. Metoda solvotermală în câmp de microunde (MSM)	71
3.2.4. Metoda solvotermală rapidă prin imersarea autoclavei (MIA)	75
3.2.5. Metoda solvotermală rapidă prin încălzirea inductivă a autoclavei (MSI) ...	77
3.2.6. Metodă inductivă rapidă de încălzire omogenă a mediilor reactive (MIR) ..	81
3.3. Sinteza nanocristalelor de TiO ₂ dopat și nedopat prin metode solvotermale...84	
3.3.1. Sinteza TiO ₂ prin MSC.....	87
3.3.2. Sinteza TiO ₂ prin MAU.....	90
3.3.3. Sinteza TiO ₂ prin MSM	94
3.3.4. Sinteza TiO ₂ prin MIA.....	98
3.3.5. Sinteza TiO ₂ prin MSI.....	101
3.4. Sinteza TiO ₂ dopat cu platina prin MSI și MIA	106
Spectre UV-Vis.....	110
Suprafața specifică	112
Concluzii:	114
Capitolul 4 FOTOCELULE ELECTROCHIMICE PE BAZA DE TiO₂ ȘI	
COLORANT. RĂSPUNS SPECTRAL ȘI PERFORMANȚE.....	117
4.1. Considerații generale.....	117
4.2. Arhitectura celulei solare cu sensibilizator bazat pe colorant	117
4.3. Determinări experimentale de conversie și a răspunsului spectral a celulelor	
fotoelectrochimice pe baza de TiO ₂ și colorant	125
4.4. Comportamentul celulelor fotoelectrochimice pe bază de TiO ₂ și colorant în	
lumină pulsatorie.....	137
4.5. Influența acidului clorhidric asupra timpului de răspuns și a performanțelor	
celulelor fotoelectrochimice în lumină pulsatorie	141
Concluzii:	145
Capitolul 5 DEZVOLTAREA DE MODELE MATEMATICE ASOCIATE CELULELOR	
DSSC.....	147
5.1. Introducere	147
5.2. Modelarea matematică a DSSC	149
Modelarea DSSC ca mediu pseudo-omogen	149
Modelarea optică ray-tracing a straturilor nanocristaline.....	154
Conectarea ierarhică a modelelor de la diferite scări dimensionale	155
Nivel cuantic. Metoda matricilor de transfer	156
Simulări Monte Carlo.....	159
Metoda numerică bazată pe ecuații diferențiale	161
5.3. Creșterea eficienței celulelor pe baza modelelor matematice asociate	
dezvoltate; rezultate numerice	163
Concluzii generale.....	168
Bibliografie:	176

Listă abrevieri:

AcN – acetonitril
AFM –microscopie de forță atomică
AM - masă atmosferică
BET – metodă de determinare a suprafeței specifice (Brauner-Emmet-Teller)
CIGS - diselenură de cupru-indiu-galiu
CIS - diselenură de cupru-indiu
CMC – carboximetilceluloză
DMF - N,N-dimetilformamidă
DMPII - iodură de 1,2-dimetil-3- propilimidazol
DMSO – dimetilsulfoxid
DRX – difracție de raze X
DSSC – celule solare pe bază de colorant
 E_g – energia benzii interzise
FA – formamidă
FF - factor de umplere
FTO - oxid de staniu dopat cu fluor
HID – sursă de lumină cu descărcare de mare intensitate
IMPS - măsurători spectrale de fotocurent cu modularea intensității
IPCE - numărul electronilor ce parcurg circuitul extern/numărul fotonilor incidenti
 I_{SC} – curent de scurt circuit
ITO – oxid de staniu dopat cu indiu
 $LHE(\lambda)$ - randamentul de colectare a luminii
LJI – lățimea vârfului la jumătatea înălțimii
MAU - metodă solvotermală asistată ultrasonor
MC - simulare Monte Carlo (simulare statistică utilizând numere aleatoare)
MEB – microscopie electronică cu baleiaj
MSI - metodă solvotermală cu încălzire prin inducție
MIA - metodă solvotermală prin imersarea autoclavei
MSC – metodă solvotermală clasică
MSM - metodă solvotermală în câmp de microunde
N719, N749 – colorant pe bază de ruteniu
NCS – tiocianat de amoniu
NMP - N-metilpirolidonă
NMF - N-metilformamidă
SCN – tiocianat de sulf
TBA – tetrabutilamoniu
TBP - tetrabutilpiridină
TBT – tetrabutiltitanat
 T_c – temperatură de culoare
TCO – strat oxidic electroconductor transparent
THF – tetrahidrofuran
UV-VIZ-NIR – ultraviolet, vizibil și infraroșu apropiat
 V_{OC} – tensiune de mers în gol

Capitolul 1

ENERGIA SOLARĂ, CELULE FOTOVOLTAICE

1.1. Energia în contextul actual

Cererea de energie a crescut spectaculos în ultimii ani datorită dezvoltării economice și tehnologice la nivel global. Consumul primar de energie a crescut cu 2,7%, de la 429 exajoules în 2004, la 441 exajoules în 2005, ajungând la 522 exajoules în 2007. Se prognozează un consum de 622 exajoules în 2020, ajungându-se la un consum de 780 exajoules în 2035. Ca atare, se estimează o creștere cu 49% a consumului de energie la nivel mondial: 14% în țările membre OECD (Organizația pentru Cooperare și Dezvoltare Economică) și 84% în țările nemembre OECD [1].

În prezent producția de energie este puternic dependentă de combustibilii fosili (36,4% petrol, 27,8% cărbune, respectiv 23,5% gaze naturale) așa cum este prezentat în figura 1.1 [1,2].

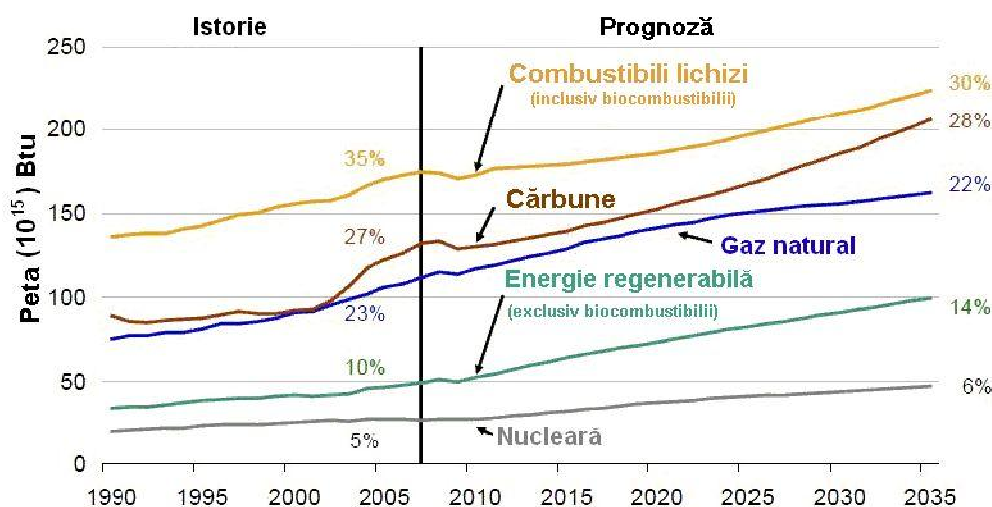


Fig. 1.1. Consumul primar de energie la nivel global [1,2]

Astfel, la nivelul anului 2008 se produceau 175 peta-BTU din petrol și derivate ale acestuia, 130 peta-BTU din cărbune și 115 peta-BTU din gaze naturale. Trebuie specificat că 1 BTU (British thermal unit) este echivalentul a 1055 J și reprezintă energia consumată pentru încălzirea unui pound de apă cu un grad Fahrenheit.

După cum se cunoaște combustibilii fosili sunt pe cale de epuizare. Cu un necesar zilnic de 82,5 milioane barili de petrol (1 baril este echivalentul a

aproximativ a 159 litri), rezerva mondială se va epuiza în următorii 40 de ani la volumul anual actual de consum și la rezervele cunoscute. O situație mai bună este în cazul gazului natural, rezervele fiind estimate pentru 60 ani, iar pentru cărbune (cel mai abundent), rezervele sunt estimate pentru 150 de ani. Ținând seama de gradul înalt de poluare a mediului, datorat utilizării pe scara largă a acestor rezerve de combustibili fosili, se impune ca o prioritate absolută identificarea și dezvoltarea de resurse alternative și regenerabile de energie.

Creșterea temperaturii globale, datorată în principal efectului de seră și nevoia prevenirii tensiunilor politice având la bază resursele naturale neregenerabile, obligă statele lumii să procedeze la revizuirea politicii energetice. Implicațiile economice și geopolitice ale acestor fenomene sunt discutate pe larg în "Carta Verde" prezentată la Brussels în anul 2000 [3]. La nivel european s-au impus obiective precise pentru producerea energiei electrice prin implementarea la scară largă a tehnologiilor nepoluante. Astfel, s-au creat o serie de linii directoare ale Comunității Europene cu privire la ajutorul de stat pentru protecția mediului, prezentate la Brussels în 1994 și care au fost reînnoite în 2001 [4]. Aceste prime linii directoare, care au ca scop protecția mediului, au stat la baza întocmirii și, ulterior, a negocierii în 1997 a „Protocolului de la Kyoto” [5] între 160 de state. Acordul, intrat în vigoare în 2004, a fost ratificat și de România, care participă cu 1,2% la emisiile globale de CO₂. În esență, „Protocolul de la Kyoto” prevede pentru statele industrializate reducerea cu 5,2 % a emisiilor de CO₂ în perioada 2008-2012, comparativ cu nivelul anilor 1990.

Energiile alternative, în special cele regenerabile, prezintă un interes din ce în ce mai mare atât datorită amenințării încălzirii globale, cât și în condițiile existenței unei rezerve tot mai mici de combustibili fosili. Dintre toate energiile regenerabile, energia fotovoltaică este studiată cel mai intens pentru faptul că Pământul primește de la Soare, în medie, 1370 W/m². Această lucră este valabilă pentru încă cel puțin 5 miliarde ani, perioada estimată pentru rămânerea Soarelui pe secvența principală. Ca atare, captarea directă a acestei energii a devenit, pe zi ce trece, tot mai tentantă. Celulele solare actuale și de perspectivă, realizate din diferite materiale și cu diverse structuri, urmăresc îndeobște obținerea unei puteri maxime la un preț de cost cât mai mic. Astfel de dispozitive, cu un randament de peste 30%, au fost obținute deja în laborator [6].

1.2. Istoric

Omul a folosit energia solară, direct sau indirect, încă din cele mai vechi timpuri. La început – aproximativ secolul 7 - (ÎH) au fost utilizate lentile pentru concentrarea radiației solare în vederea aprinderii focului. Mai târziu, în imperiul Roman, energia solară a fost folosită pentru încălzirea băilor romane prin utilizarea ferestrelor de dimensiuni mari cu orientare spre sud, (secolul 1-4 DH). Aceste spații erau denumite „*heliocamini*” (case ale soarelui) [7].

În 1839, tânărul fizician francez Edmund Becquerel (19 ani), a observat creșterea curentului electric dintre un anod de platină și un catod oarecare într-o

celulă electrolitică în prezența luminii, ceea ce a constituit descoperirea efectului fotoelectric [8]. Willoughby Smith a descoperit în 1873 fotoconductivitatea seleniului prin observarea creșterii conductivității acestuia de la 15% la 100%, proporțional cu intensitatea luminii solare [9]. Prima celulă solară pe bază de seleniu a fost construită trei ani mai târziu de către William Grylls Adams și Richard Evans Day [10].

În 1901, Max Planck a explicat distribuția spectrală din radiația solară. El a stabilit o relație cantitativă care explică dependența radianței spectrale a corpului negru de lungimea de undă a radiației emise și de temperatura corpului emisiv [11].

În 1905, Albert Einstein publica o scurtă comunicare privind cuantele de lumină (numite ulterior fotoni) cu ajutorul căreia a explicat efectul fotoelectric [12], ceea ce i-a adus premiul Nobel pentru fizică în 1921. Studiile lui Einstein și Planck reprezintă baza teoretică pentru toate dispozitivele fotovoltaice și semiconductoare. Fotonii excită electronii din banda de valență trecându-i în banda de conducție, de unde, devenind electroni liberi, sunt colectați și transportați în circuitul exterior.

Descoperiri importante au fost făcute și în domeniul materialelor pentru celule solare. Primul prototip de celulă solară cu joncțiune semiconductoare (cupru-oxid de cupru) a fost realizat de Wilhelm Hallwachs în 1904. Stratul barieră de la interfața metal-semiconductor a fost confirmat în 1914 de Goldman și Brodsky [13] și studiat în detaliu de Walter Schottky și alții în 1930 [14]. Efectul fotovoltaic al sulfurii de cadmiu, descoperit în 1932 de către Audubert și Stora, a deschis calea spre producerea celulelor fotovoltaice din compuși binari II-VI [15].

În 1939, Russell Ohl descoperă și patentează [16] joncțiunea p-n, iar pe baza acesteia descrie funcționarea celulelor solare pe bază de siliciu. Odată cu dezvoltarea tehnologiei de fabricație a siliciului monocristalin după metoda Czochralski și a tehnologiei dopării la temperaturi ridicate de către Fuller (Bell Labs), a fost posibilă realizarea de joncțiuni semiconductoare p-n aproape de suprafața semiconductorului. Utilizând aceste tehnologii, trei cercetători americani, Gerald Pearson, Calvin Fuller și Daryl Chapin au realizat în 1954 prima celulă pe bază de siliciu monocristalin, atingând un randament de conversie de 6%. În anii următori, au fost studiate joncțiuni p-n cu CdS, GaAs, InP și CdTe, în vederea creșterii eficienței care rezulta pe baza calculelor teoretice. Datorită costurilor de fabricație foarte mari (de ordinul sutelor de dolari pe watt) celulele solare au fost utilizate la început doar în domeniul spațial. Solar Power Corporation a reușit, la începutul anilor 70, să coboare prețul pentru modulul de celule solare din siliciu monocristalin la 10-20 \$/W [17]. Criza energetică din anii 1970 a stimulat interesul pentru găsirea de resurse alternative de energie, incluzând tehnologia fotovoltaică. După jumătatea anilor 70, celulele solare, de acum la prețuri mai scăzute, și-au găsit aplicație în electronică, comunicații, telecomunicații, etc. În acesta perioadă a fost dezvoltată generația a doua de celule fotovoltaice - cele cu siliciu policristalin și amorf, pelicule subțiri din siliciu, CdTe, CuInSe₂ (CIS), Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), precum și tehnologiile multijoncțiune, toate vizând creșterea randamentului de conversie. A treia generație de celule fotovoltaice a fost dezvoltată în anii 1990. Această generație include celulele solare pe bază de colorant, pe substrat polimer și celulele solare

nanocristaline. Datorită costurilor scăzute a materialelor, precum și a tehnologiei simple de fabricație se așteaptă ca, în viitorul apropiat, aceste celule să ocupe un segment important pe piața celulelor fotovoltaice.

1.3. Radiația solară

Soarele este steaua aflată în centrul sistemului nostru solar și este una dintre miliardele de stele din univers. El este o stea de tip G2, de culoare galbenă, care are temperatura la suprafață de aproximativ 5.800 K. Cu o temperatură mai ridicată decât Soarele sunt stelele de tip A. Ele au culoare albă și o temperatură la suprafață de aproximativ 10.000 K. Cele mai fierbinți sunt cele de tipurile B și O și au culoarea albastră, iar cele mai reci, de tip M, au culoarea roșie cu o temperatură la suprafață de aproximativ 3.000 K. Conform cercetărilor actuale, vârsta Soarelui este de aproximativ 4,6 miliarde de ani, el aflându-se pe la jumătatea ciclului principal al evoluției (vârsta estimată fiind de 10 miliarde ani). Hidrogenul reprezintă aproximativ 74% din masa Soarelui, heliul 25%, iar restul este constituit din cantități mici de elemente mai grele. În centrul său, prin reacții de fuziune nucleară, în fiecare secundă, 564 de milioane de tone de hidrogen se transformă în aproape 560 de milioane de tone de heliu, iar diferența, de mai mult de 4 milioane de tone pe secundă, se transformă în energie radiativă (în jur de 383 yottawatt, adică $3,83 \cdot 10^{26}$ W). Luminozitatea soarelui (L_{sol}) este de $3,827 \cdot 10^{26}$ W, iar radiația medie (I_{sol}) este de $2,009 \times 10^7$ W m⁻² sr⁻¹.

Pământul orbitează în jurul Soarelui la o distanță medie de $1,496 \cdot 10^8$ km. În afara atmosferei terestre (AM 0), nivelul de iradiere (incluzând toate tipurile de radiație electromagnetică nu doar cele din spectrul vizibil), măsurat de sateliți, variază cu aproximativ 6,9% pe parcursul unui an (de la 1412 W/m² la începutul lunii ianuarie la 1321 W/m² la începutul lunii iulie) având o valoare medie de 1366 W/m². Această variație este datorată modificării distanței Pământ-Soare [18,19]. Așadar, pentru întreg globul pământesc (care are secțiunea de 127,400,000 km²) iradierea în afara atmosferei este de $1740 \cdot 10^{17}$ W +/- 3,5%. Ca urmare a absorbției atmosferice, Pământului este iradiat la suprafață de către Soare cu $1,2 \cdot 10^{17}$ W, sau altfel spus o energie de $3 \cdot 10^{24}$ Joule pe an. Nivelul de iradiere la nivelul solului depinde de latitudine, fiind dependent de lungimea drumului optic parcurs de radiație prin atmosfera terestră. Atenuarea este cu atât mai mare cu cât parcursul este mai lung și nu este aceeași pentru toate lungimile de undă (datorită absorbției spectrale specifice a componentelor atmosferice). A fost introdus termenul de "airmass" (AM). Acesta reprezintă lungimea relativă parcursă de radiația unei surse prin atmosfera terestră, raportat la drumul parcurs prin atmosferă de radiația sursei aflată la zenit și până la nivelul mării, deci prin definiție "airmass" la nivelul mării pentru sursa aflată normal la suprafața considerată orizontală este 1 (AM 1). AM crește odată cu creșterea unghiului dintre sursă și normală, atingând valoarea de 38 la orizont și nu ține cont de altitudine, deci, în unele cazuri AM poate fi mai mic decât 1 [20]. Modulele fotovoltaice sunt de obicei evaluate folosindu-se o iradiere spectrală corespunzătoare unui AM 1,5. Iradierea la nivelul solului pentru un AM 1,5

După unii autori [24] se poate scrie:

$$E_{n\lambda} = \frac{C_1}{\lambda^5 \cdot \exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1} \quad (1.3)$$

unde:

$$C_1 = 2 \cdot 10^{24} \cdot \pi h c^2 = 3,7427 \cdot 10^8 \text{ (W} \cdot \mu\text{m}^4 \cdot \text{m}^{-2}\text{)}$$

$$C_2 = 10^6 \cdot hc/k = 1,4388 \cdot 10^4 \text{ (}\mu\text{m} \cdot \text{K)}$$

Cum suprafețele reale emit mai puțină energie decât cea emisă de corpul negru, s-a introdus termenul de emisivitate (ε). Emisivitatea este definită ca raportul dintre puterea totală emisă de o suprafață reală și puterea totală emisă de corpul negru, aflate la aceeași temperatură.

$$\varepsilon = \frac{E}{E_n} \quad (1.4)$$

Emisivitatea dată de relația (1.4) este de fapt valoarea medie a acesteia pentru întreg spectrul și în toate direcțiile. De fapt, emisivitatea unei suprafețe depinde nu doar de temperatura acesteia, ci și de lungimea de undă și de direcție. Prin emisivitate spectrală (pentru lumină monocromatică) înțelegem raportul dintre puterea totală emisă de suprafața unei surse reale și puterea totală emisă de corpul negru, aflat la aceeași temperatură și la aceeași lungime de undă.

$$\varepsilon_\lambda = \frac{E_\lambda}{E_{n\lambda}} \quad (1.5)$$

Datorită emisivității suprafeței solare ($\varepsilon \approx 0,95$) și pe baza relației (1.4) se explică diferența de temperatură dintre suprafața solară și temperatura echivalentă a corpului negru ce ar radia aceeași cantitate de energie.

Făcând abstracție de costurile de instalare și al panourilor, prețul de cost real al energiei electrice solare depinde de poziționarea geografică a amplasamentului de module, fiind direct legat de intensitatea radiației solare incidente. Această intensitate variază în funcție de latitudine, altitudine, precum și în funcție de condițiile atmosferice. Spre exemplu, locuitorii țărilor nordice plătesc mai mult pentru acest tip de energie. Cu toate acestea însă, datorită investițiilor masive făcute, unitățile de producție, cercetare și dezvoltare tehnologică în domeniul fotovoltaic sunt foarte dezvoltate în aceste țări.

În țările din sudul Europei, în momentul de față, accentul este pus pe obținerea energiei termice direct din radiația solară, în special pentru încălzirea apei calde menajere. Excepție face Spania, cel mai însoțit stat european și al patrulea producător de echipamente de obținere a energiei cu ajutorul radiației solare [25]. Aici accentul se pune mai ales pe obținerea energiei termice din energie solară (la temperaturi ridicate prin concentrarea radiației), acesta fiind convertită mai apoi în energie electrică. Această metodă de conversie este eficientă, dar este restrânsă la zonele cu insolație mare și cu multe zile senine. Panourile fotovoltaice în schimb, pot fi amplasate practic oriunde în lume, ele convertind lumina direct în electricitate cu un randament bun și pentru o perioadă îndelungată de timp. Robustețea panourilor fotovoltaice, absența componentelor în mișcare (excepție sistemele hibride), precum și costul de întreținere deosebit de mic al colectoarelor gata instalate, înclină balanța

După cum se observă, iradierea cea mai mare este în sudul Europei, în special în țările mediteraneene. Acest lucru se datorează insolației ridicate, factorului AM mai redus decât în zonele nordice și numărului mare de zile însorite pe perioada unui an. În cazul României, cel mai mare potențial solar este în Dobrogea, Bărăgan, Transilvania și în zona Banat-Crișana.

1.4. Situația actuală și strategiile de viitor

În 2000 piața de desfacere a celulelor fotovoltaice a depășit 300 MW, creșterea anuală ulterioară a depășit prognozele anterioare cu peste 300%, pentru perioada 2000-2010. Ca atare, producția de panouri fotovoltaice a prezentat un interes tot mai mare și a cunoscut o dezvoltare fără precedent. Producția de panouri solare pe plan mondial, precum și primele zece firme producătoare de panouri fotovoltaice, după capacitatea de producție, sunt prezentate în figura 1.4 [28]. Producția mondială de energie electrică obținută din energie solară a depășit 3,8 GW în 2007.

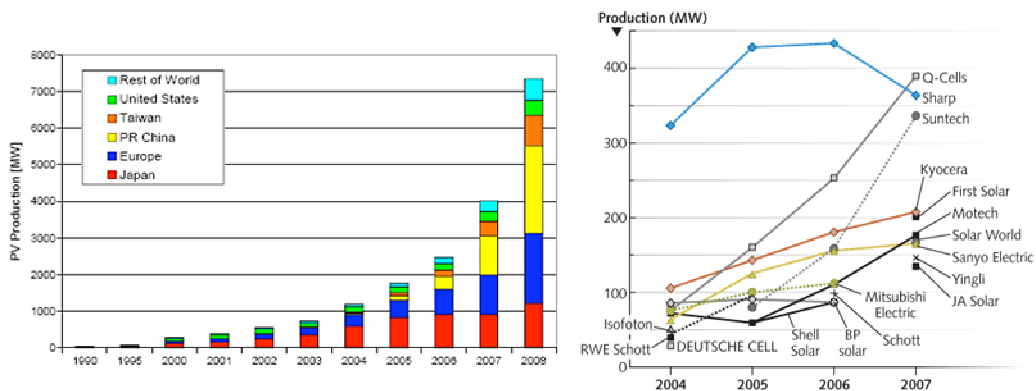


Fig. 1.4. Producția de panouri fotovoltaice și principalele firme producătoare [28]

În prezent, perioada de recuperare a investițiilor pentru sistemele fotovoltaice depinde nu numai de energia furnizată de întregul sistem fotovoltaic, ci și de condițiile de iradiere locală. Conversia fotovoltaică este sută la sută ecologică dacă se face abstracție de procedurile de obținere a celulelor. De asemenea, depinzând de tehnologie, celulele pot conține anumite cantități de materiale, considerate toxice, ca de exemplu Cd, Pb și Se.

Prețul de producție al panouri fotovoltaice (în €/W), pe o scară logaritmică, raportată la puterea cumulată produsă (în MW) pentru perioada 1987 – 2009 este prezentată în figura 1.5 [29].



Fig. 1.5. Prețul de producție al panourilor fotovoltaice raportat la puterea cumulată produsă [29]

Se poate observa că producția cumulată a crescut de la 100 MW în 1987 la 1000 MW în 1999, în timp ce costul de producție pe watt a scăzut de aproximativ două ori. Creșterea cu încă un ordin de mărime pentru producția cumulată de panouri a fost atinsă în 2007 când s-au realizat 10.000 MW la un cost mediu de 2,5 €/W. Acest trend descrescător al costului de producție per watt, respectiv scăderea cu aproximativ 20% pentru fiecare dublare a producției cumulate, a întrecut chiar și cele mai optimiste previziuni. Datorită creșterii producției și a scăderii costului per watt de după 2007, se prognozează că, în următoarea decadă, electricitatea obținută cu ajutorul panourilor solare o să devină competitivă în raport cu electricitatea obținută convențional. Se consideră că într-un interval de timp chiar mai scurt, cuprins între trei și șapte ani, în țări însoțite ca Italia, Spania sau Japonia, prețul energiei solare îl va egala pe cel al energiei produse prin tehnologii convenționale poluante [30].

Se estimează că în Statele Unite prețul energiei electrice obținute cu ajutorul panourilor fotovoltaice va atinge și chiar va coborî sub prețul energiei electrice obținute convențional în următorii ani. Acest pronostic a fost făcut de Stephen O'Rourke, analist de capital pentru materiale și echipamente semiconductoare (Deutsche Bank Securities - New York City) și prezentat de SEMI (Semiconductor Equipment & Materials International) la simpozionul pentru strategii industriale (ISS) ce a avut loc în 2008 la Half Moon Bay, California [31]. El a spus că *"De această dată, industria solară fotovoltaică nu va cădea înapoi în obscuritate ca și în trecut"*. Luând în considerare tehnologiile fotovoltaice existente și costul electricității solare, costul mediu al electricității produse prin metode convenționale și tendința lui de creștere (aproximativ 4,5% pe an) și extrapolând până în 2020, a ajuns la concluzia ca se va ajunge la o convergență a prețurilor în următorii 5 ani (figura 1.6) [32]. *"Este vorba de vânzare de energie, nu despre celule fotovoltaice, module sau sisteme"* a spus O'Rourke.

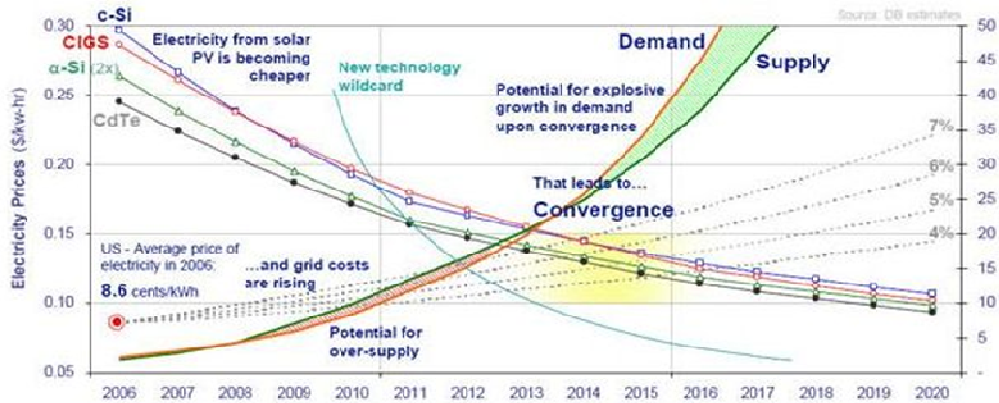


Fig. 1.6. Perspectiva industriei fotovoltaice [32]

Acesta ar putea fi doar începutul, deoarece noi tehnologii vor fi implementate, iar când aceste tehnologii vor fi introduse în industrie, prețul energiei electrice produse cu ajutorul panourilor fotovoltaice ar putea scădea sub prețul estimat de cele mai optimiste previziuni.

Cum am menționat deja, costul electricității generate prin captarea și conversia energiei solare este influențat nu numai de costul întregului sistem fotovoltaic, ci și de nivelul de iradiere local. De asemenea, tipul sistemului influențează costul acestuia, sistemele autonome cu baterii și generatoarele de energie auxiliare fiind în general mai scumpe. Reducerea costului energiei furnizat de celulele solare se poate face, între altele, avându-se în vedere mai multe posibilități. Aici putem menționa:

Strategia randamentului de conversie ridicat

Deoarece prețul de fabricare în $\$/m^2$ este mare pentru modulele fotovoltaice existente, este necesar un randament ridicat de conversie care să compenseze costurile. Randamentul celulelor solare poate fi ridicat până la un anumit punct prin dezvoltarea metodelor de fabricație, prin ingineria materialelor și dispozitivelor necesare în tehnologia fotovoltaică (cum este cazul celulelor fotovoltaice cu siliciu). Tendința pentru viitor este dezvoltarea de tandemuri sau celulele multi-joncțiune cu absorbție specifică (care să acopere cât mai bine spectrul solar) precum și dezvoltarea de sisteme care concentrează radiația.

Strategia costurilor mici de fabricație

În principiu cu cât este mai mic randamentul (cazul costurilor mici de fabricație), cu atât este mai mare aria totală necesară pentru a obține o putere debitată similară de către celulele solare. Ținând cont de majoritatea aplicațiilor practice, acest lucru nu constituie un impediment major, în majoritatea cazurilor

terestre este preferabilă mărirea suprafeței de captare pentru obținerea aceleiași cantități de energie, la un preț semnificativ mai scăzut.

În momentul de față celulele solare cu siliciu ocupă aproximativ 80% din piața fotovoltaică. Puterea totală generată, în aplicații terestre la nivel mondial, în funcție de tipul și tehnologia celulelor fotovoltaice până în 2012 este prezentată în figura 1.7 [33].

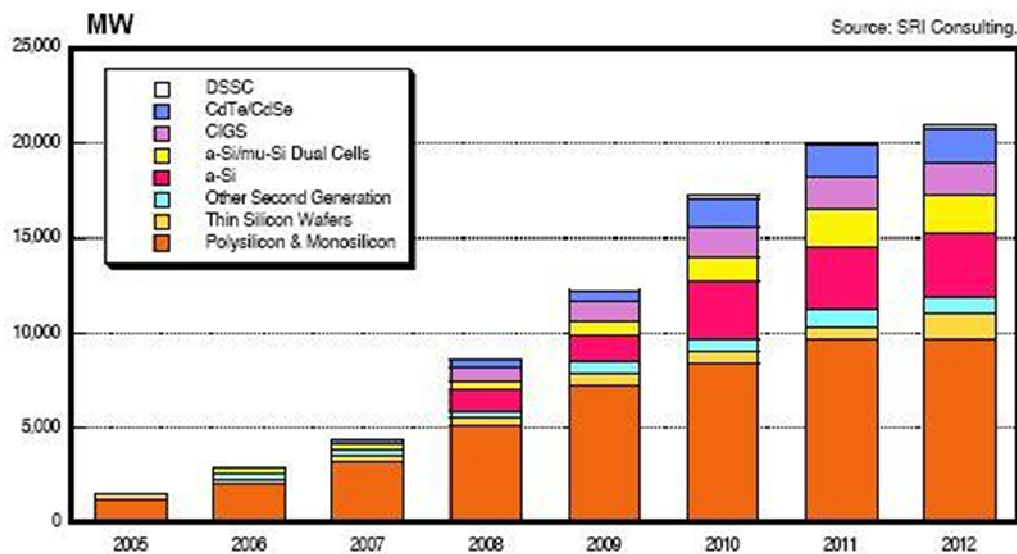


Fig. 1.7. Puterea totală generată estimată în funcție de tipul celulei [33]

1.5. Tehnologii fotovoltaice

Tehnologiile fotovoltaice utilizate care s-au impus în prezent sunt:

Celule solare cu siliciu monocristalin și policristalin

Randamentul atins în laborator de o celulă fotovoltaică cu siliciu monocristalin (Sandia Laboratory) este de 25%, în timp ce randamentul panourilor solare (cu siliciu monocristalin) este, în cele mai bune cazuri, de maximum 22,9%. În cazul siliciului policristalin randamentul atins în laborator pentru celule este de 20,4% (NREL), respectiv de 15,5% pentru module [34]. Este de menționat că randamentul celulelor comerciale este, în general, mai scăzut cu câteva procente, atingând valori de 18% și respectiv 15% [35].

Celule solare cu filme subțiri

Siliciul cristalin face parte din prima generație de tehnologie fotovoltaică, în timp ce, din a doua generație, fac parte celulele cu filme subțiri din materiale cum ar fi: siliciul cristalin (Si-c), siliciul amorf (Si-a), telură de cadmiu (CdTe), diselenură de cupru-indiu (CIS) și diselenură de cupru-indiu-galiu (CIGS).

Telura de cadmiu (CdTe) are o bandă interzisă optimă și poate fi depusă ușor prin tehnologia filmelor subțiri. Randamente de conversie de peste 16% au fost demonstrate în cadrul laboratoarelor de cercetare, în timp ce pentru panouri, s-a atins un randament de aproximativ 9% [35]. Dezvoltarea acestor tipuri de celule riscă însă să fie frânată datorită toxicității cadmiului.

Disulfura de cupru-indiu (CIS) este unul din cele mai promițătoare materiale în momentul de față datorită atât absorbției bune cât și stabilității excelente sub acțiunea iluminării. Celulele din disulfură de cupru-indiu la care se adaugă și galiu (CIGS) [36], prezintă caracteristici îmbunătățite, având o absorbție foarte bună. Au fost obținute, pentru celula cu pelicule subțiri, randamente de conversie de 19,4% (în laborator) [37], respectiv de 16,7% pentru submodule [38]. Pentru panourile solare comerciale au fost atinse randamente de conversie de 13,5% [34]. O caracteristică aparte a acestui tip de celule este faptul că randamentul acestora tinde să crească în primele 10 - 30 minute de la expunerea la lumină [39].

Celulele solare cu siliciu amorf (Si-a) în tehnologia peliculelor subțiri, sunt disponibile pe piața fotovoltaică de câțiva ani și ocupă aproximativ 13% din aceasta. Randamentul atins de aceste celule în laborator este de aproximativ 10,5 % în timp ce pentru panourile comercializate s-a atins un randament de 8,2 %. Problema celulelor fotovoltaice cu siliciu amorf consta în aceea că randamentul lor scade în timp datorită efectului Stöber-Wronski [40]; randamentul stabilizat, obținut pentru celulele solare cu o joncțiune, fiind de doar 4 - 5%.

În cazul celulelor solare fabricate din siliciu cristalin prin tehnologia filmelor subțiri, randamentul de conversie este mai mare, dar și costurile de fabricație sunt mai ridicate. Au fost publicate randamente de conversie de 16,7% pentru celule individuale în laborator, respectiv de 10,5% pentru panourile fotovoltaice (ansamblu de 20 celule) [34]. Pentru reducerea costurilor de fabricație se poate reduce cantitatea de material prin confinare optică. Când stratul de siliciu cristalin este depus pe suprafața unui reflector Lambertian, grosimea stratului de Si poate fi redusă până la 5-20 μm . Un astfel de strat subțire de siliciu necesită un substrat suport, care poate fi din siliciu inferior sau alte materiale, cum ar fi grafitul sau sticla.

Semiconductori din grupele III-V

Materialele semiconductoare de tipul GaAs, GaAlAs, GaInAs, GaInP, InSb și InP sunt intens studiate în vederea construirii de celule solare deoarece au benzi interzise apropiate de valorile optime și o stabilitate remarcabilă pe termen lung. Randamentele de conversie atinse în laborator sunt deosebit de ridicate, ajungând la

26,1% pentru GaAs, respectiv 22,1% pentru InP. Randamente mari au fost obținute pentru celulele solare multijonctiune, respectiv de 33,8% pentru GaInP/GaAs/GaInAs, de 32% pentru GaInP/GaAs/Ge, de 30,3% pentru GaInP/GaAs și de 25,8% pentru GaAs/CIS [34]. Prin concentrarea radiației se poate realiza o îmbunătățire a randamentului de conversie. Au fost obținute randamente de conversie ale celulelor (în laborator) de 40,8% pentru GaInP/GaAs/GaInAs respectiv 40,7% pentru GaInP/GaAs/Ge [41,42]. Aceste materiale, precum și tehnologiile de obținere a celulelor fotovoltaice de acest tip, prezintă interes tehnologic în special pentru energia solară spațială datorită costurilor mari de fabricație.

Celule solare fotoelectrochimice

Cel mai vechi tip de celulă fotovoltaică este celula solară foto-electrochimică. Aceasta a condus la descoperirea efectului fotovoltaic de către Becquerel, în 1839. În esență acestea constau dintr-un fotoanod semiconductor și un catod metalic, imersate într-un electrolit. În celulele solare foto-electrochimice stratul fotoactiv este jonctiunea semiconductor-electrolit. Randamentul obținut pentru celulele solare fotoelectrochimice, folosind un fotoelectrod semiconductor cu un colorant adsorbit pe suprafață, este în jurul valorii de 11% [34]. Datorită instabilității lor pe termen lung și a produselor de fotocoroziune, până recent importanța lor practică a fost relativ redusă. Odată cu rezolvarea acestor probleme este de așteptat introducerea pe scară largă a acestui tip de celule întrucât raportul preț de cost/putere debitată este foarte bun.

Randamentul de conversie al celulelor solare fotovoltaice a crescut constant în timp datorită cercetărilor realizate și a investițiilor făcute în conversia energiei solare. Evoluția eficienței energetice a diverselor tipuri de celule solare este prezentată în figura 1.8 [6].

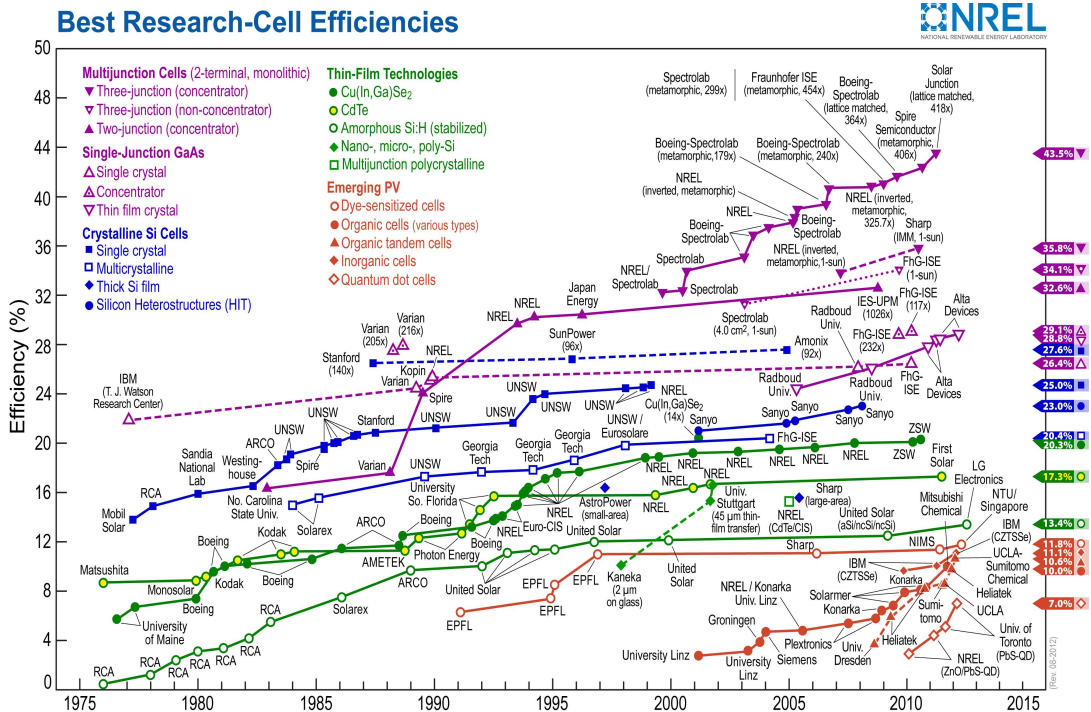


Fig. 1.8. Evoluția randamentului celulelor solare [6]

1.6. Principiile de funcționare a celulelor fotovoltaice

În esență, celulele solare sunt dispozitive care transformă direct energia electromagnetică din spectrul vizibil în energie electrică. O celulă solară constă din două sau mai multe straturi de material semiconductor, de tip diferit, „n” și „p”, care formează joncțiuni. Un semiconductor de tip n are electronii majoritari și, respectiv, unul de tip p are golurile majoritare. În general, tipul de conductivitate al unui semiconductor se poate modifica prin dopare. Prin doparea siliciului cristalin cu atomi pentavalenți (de exemplu fosfor sau arsen), pentru o conducție de tip n, dopantul substituie siliciul în rețeaua cristalină și formează 4 legături covalente cu atomii de siliciu învecinați pentru completarea octetului; ultimul electron rămâne liber sub acțiunea unui mic aport energetic. Prin deplasarea electronului în rețea, în locul de unde a plecat rămâne o sarcină pozitivă imobilă (gol). Similar, conductivitatea de tip p se poate obține prin dopare cu atomi acceptori trivalenți cum ar fi aluminiul sau galiul.

Nivelul Fermi al semiconductorului de tip n este deplasat înspre banda de conducție, în timp ce nivelul Fermi al semiconductorului de tip p este deplasat înspre banda de valență, valoarea deplasării fiind determinată de gradul de dopare cu atomi de impuritate.

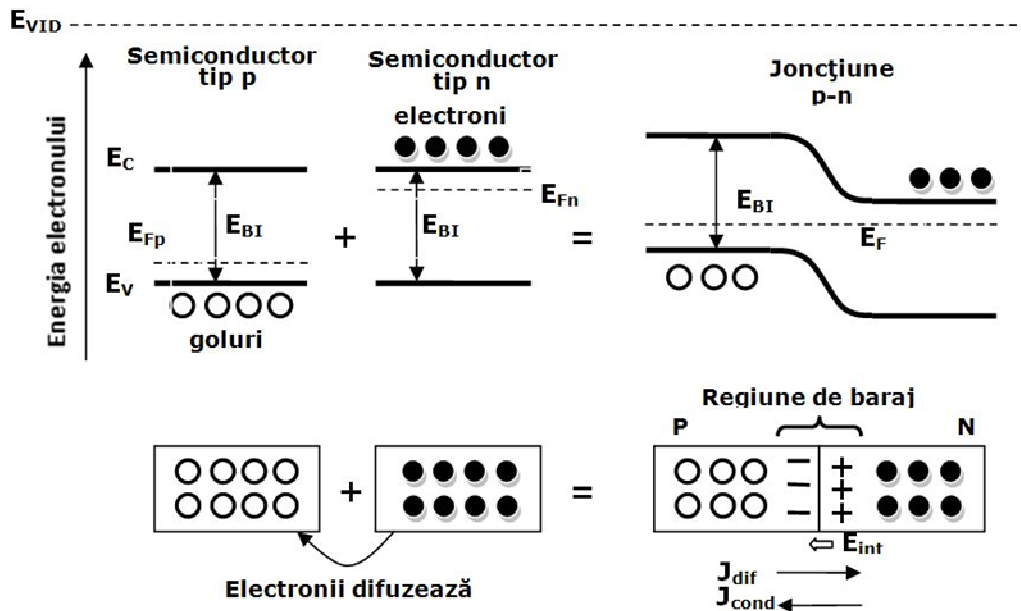


Fig. 1.9. Mecanismul formării unei joncțiuni p-n și crearea câmpului electric intern

La punerea în contact a celor două tipuri de semiconductor se formează o joncțiune p-n. La început, electronii, respectiv golurile, străbat joncțiunea pentru a restabili starea de echilibru (în absența unui câmp electric extern), fapt ce conduce la echilibrarea nivelului Fermi, el are în acest fel o valoare constantă (figura 1.9). Surplusul de electroni din regiunea de tip n difuzează în regiunea p. Similar, surplusul de goluri din regiunea p difuzează în regiunea n. De ambele părți ale joncțiunii, electronii difuzați, respectiv golurile, se recombină și se anulează reciproc. Datorită acestui fapt regiunea n rămâne cu atomi donori ionizați pozitiv în timp ce regiunea p rămâne cu atomi acceptori ionizați negativ. Se creează astfel un câmp electric intern (câmpul electric al joncțiunii) care se opune difuziei purtătorilor de sarcină. Echilibrul este restabilit când câmpul este suficient de puternic pentru a opri difuzia purtătorilor de sarcină. Electronii și golurile difuzați inițial se anihilează reciproc. Acest lucru creează o regiune golită de purtători de sarcină (regiune de baraj). Câmpul electric intern din regiunea golită de purtători de sarcină creează o barieră de potențial care este egală cu diferența dintre nivelele Fermi inițiale ale semiconductorului de tip n, respectiv p.

O radiație luminoasă din domeniul de absorbție fundamentală a semiconductorului care este incidentă, spre exemplu pe suprafața regiunii p, determină migrarea spre interior a purtătorilor de sarcină. Concentrația acestora scade însă datorită recombinării. Purtătorii care nu se recombină și ajung în zona câmpului intern al joncțiunii, sunt separați de către aceasta, electronii sunt antrenați în regiunea "n" a structurii, golurile de neechilibru sunt "blocate" de barieră în

regiunea p, cele două regiuni încărcându-se negativ, respectiv pozitiv, până la atingerea unui regim staționar datorită concurenței proceselor de generare și recombinare. Această încărcare conduce la apariția unui câmp electric staționar opus celui al joncțiunii, care se distribuie tot în zona stratului de baraj și care micșorează bariera de potențial la fel ca la aplicarea unei tensiuni directe.

În circuit deschis curentul total este nul, astfel încât curenții direcți de difuzie determinați de scăderea barierei de potențial compensează total atât curenții de câmp generați termic, cât și pe cei determinați de sarcinile de neechilibru generate optic (curenți inverși). În acest caz, la bornele dispozitivului apare o diferență de potențial $V=V_{max}$, iar polaritatea acestei tensiuni este determinată de semnele sarcinilor acumulate: ("+" la p) și ("- " la n). Dacă dispozitivul este legat în serie cu o rezistență de sarcină, în circuit apare un fotocurent opus ca sens celui care ar trece prin sarcină dacă joncțiunea neiluminată ar fi polarizată de la o sursă externă, la aceeași tensiune (directă), adică fotocurentul are același sens ca și curentul invers de generare al joncțiunii neiluminate (curentul de saturație). Prin urmare dispozitivul funcționează ca generator de curent; în regim de scurtcircuit ($R=0$) fotocurentul este maxim și tensiunea la borne este nulă ($V=0$).

Materialele semiconductoare alese pentru construcția celulelor solare trebuie să fie adaptate caracteristicilor radiației electromagnetice. În principal, diferența de energie între banda de conducție și banda de valență a semiconductorului determină tensiunea maximă teoretică care poate fi debitată de către celulă. Ca atare, celulele care utilizează semiconductori absorbanți, cu bandă interzisă largă, asigură o tensiune la curent nul mai mare decât cele cu bandă interzisă îngustă. Frațiunea din lumina solară utilizată este în acest caz mai redusă și ca atare intensitatea curentului de scurtcircuit este mai mică. Astfel, trebuie făcut un compromis între tensiunea și curentul debitat. Cele mai mari eficiențe de conversie se obțin cu semiconductori ce au valoarea benzii interzise cuprinsă între 1,3 și 1,5 eV [43,44].

Valoarea coeficientului de absorbție a semiconductorului este deosebit de importantă celulele cu strat subțire. Ea este proporțională, pentru o anumită energie a radiației, cu probabilitatea tranziției de pe nivelul fundamental pe cel excitat, cu densitatea electronilor pe nivelul fundamental și cu densitatea stărilor energetice ale nivelului excitat pe care acești electroni ajung în urma absorbției cuantei de radiație [45].

Energia necesară unei tranziții bandă valență - bandă conducție într-un semiconductor cu tranziție directă (unde tranziția nu implică participarea unui fonon) trebuie să fie cel puțin egală cu diferența energetică dintre benzi pentru ca tranziția să poată avea loc. Energia totală și momentul impulsului tuturor particulelor implicate în procesul de absorbție trebuie să se conserve. În afară de tranziția directă, există și alte tipuri de absorbții, mai puțin importante, cum ar fi absorbția radiației de energie joasă de către un purtător liber (de exemplu un electron aflat deja în banda de conducție) cu trecerea sa pe un nivel energetic superior în interiorul aceleiași benzi, sau absorbția de pe nivele de impurități aflate în interiorul benzii interzise. Coeficientul de absorbție total este, deci, o sumă a

coeficienților datorată acestor tranziții particulare. Golul rămas ca urmare a tranziției electronice se găsește în banda de valență iar electronul în banda de conducție.

1.7. Principalii parametri ai celulelor solare

Neglijând fenomenele de recombinare generate în stratul de baraj al joncțiunii neiluminate și considerând o tensiune V aplicată la borne, prin joncțiune va trece curentul [46]:

$$I_A = I_S \left(e^{\frac{qV_A}{kT}} - 1 \right) \quad (1.6)$$

unde:

I_S - curentul de saturație datorat difuziunii purtătorilor minoritari (curent de întuneric) [A]

V_A - tensiunea aplicată la bornele celulei [V]

q - sarcina elementară [C]

k - constanta lui Boltzmann [J/K]

T - temperatura absolută [K].

La iluminare, în relația (1.6) se adaugă curentul datorat iluminării I_L astfel încât relația devine:

$$I_A = I_S \left(e^{\frac{qV_A}{kT}} - 1 \right) - I_L \quad (1.7)$$

În absența unei rezistențe de sarcină la bornele celulei ($I=0$), valoarea tensiunii debitată de aceasta este maximă la iluminare, și este dată de relația:

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_L + I_S}{I_S} \quad (1.8)$$

în cazul în care celula se scurtcircuitează, tensiunea de la borne este nulă iar curentul de scurt circuit este egal cu curentul datorat iluminării ($I_{SC} = -I_L$).

Circuitul electric echivalent al unei celule solare reale aflată în sarcină este dat în figura 1.10 [47].

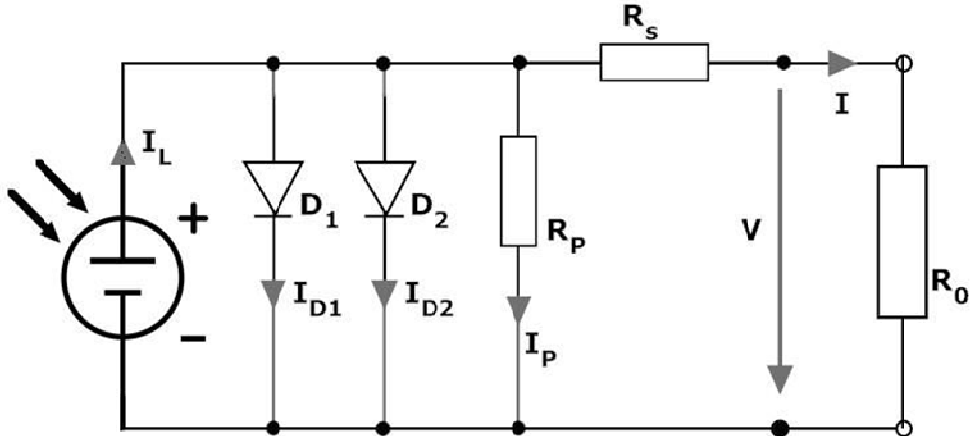


Fig. 1.10. Schema echivalentă pentru celula fotovoltaică (model cu două diode) [47]

Curentul care trece prin rezistența de sarcină R_0 în cazul unei celule solare reale (este o funcție recursivă), care prezintă deviații de la forma ideală datorită valorilor neideale ale rezistențelor ohmice serie (R_S) și paralel (R_P), este:

$$I = I_L - I_{D1} - I_{D2} - I_P \quad (1.9)$$

cu:

$$I_{D1} = I_{S1} \left[e^{\frac{q(V+IR_S)}{m_1 kT}} - 1 \right] \quad (1.10)$$

$$I_{D2} = I_{S2} \left[e^{\frac{q(V+IR_S)}{m_2 kT}} - 1 \right] \quad (1.11)$$

$$I_P = \frac{V+IR_S}{R_P} \quad (1.12)$$

unde:

I_{D1} : - curentul de difuziune în zonele neutre [A]

I_{D2} - curentul de generare recombinare [A]

I_{S1}, I_{S2} - curenți de saturație [A]

I_L - fotocurentul [A]

m_1, m_2 - factorul de idealitate al diodelor

R_S - rezistența serie a celulei [Ω]

R_P - rezistența în paralel a celulei [Ω].

Rezistența serie (R_S) se datorește pierderilor rezistive în celulă. Ea depinde de tipul semiconductorului, de materialul din care sunt constituite colectoarele de

curent plasate pe cele două fețe ale celulei, de distribuția lor pe suprafața acesteia, de lungimea și secțiunile lor transversale și temperatura de funcționare. Pentru un randament cât mai bun, valoarea rezistenței serie trebuie să fie cât mai mică.

Rezistența paralel (R_p) ia în considerare defectele din cristal, impurificări neomogene și defecte de material prin care apar curenți de pierdere care traversează jonctiunea p-n. Rezistența în paralel se poate datora, de asemenea, pierderilor de curent la marginea celulei, a scurtcircuitării jonctiunii prin punți datorate neuniformității straturilor depuse înaintea depunerii colectorilor, etc. La celule solare bine construite această rezistență este relativ mare.

În figura 1.11 este prezentată curba curent-tensiune ($I-V$) pentru o celulă solară supusă unei iradiere fixe și aflată la o temperatură constantă. Când celula este pusă în scurt-circuit, curentul este maxim (curentul de scurt-circuit I_{sc}), iar tensiunea la borne este nulă. Când circuitul este deschis, celula nu debitează pe o rezistență de sarcină și ca atare tensiunea la borne este maximă (tensiune de mers în gol V_{oc}) iar curentul este nul. În ambele cazuri (circuit deschis și scurt circuit) puterea debitată de celulă este nulă.

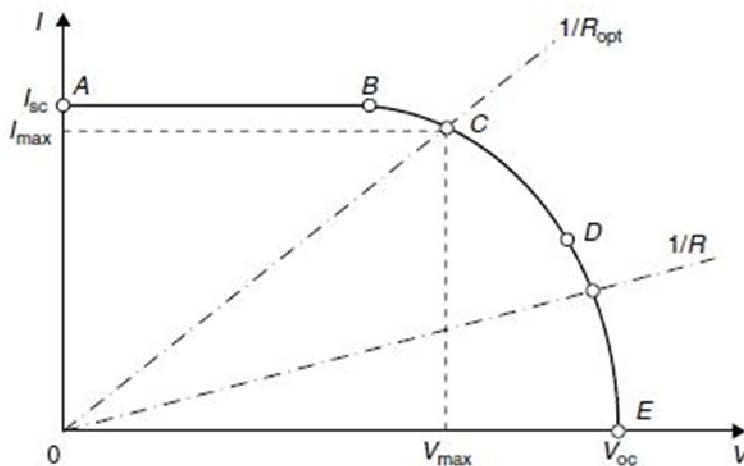


Fig. 1.11. Curba curent-tensiune ($I-V$) pentru o celulă solară supusă unei iradiere fixe și aflată la o temperatură constantă [24]

Dacă bornele celulei sunt conectate la o rezistență de sarcină variabilă R , punctul de funcționare este determinat de intersecția caracteristicii $I-V$ a celulei solare cu caracteristicile de sarcină $I-V$. Așa cum se observă din figura 1.11 pentru o sarcină rezistivă, caracteristica de sarcină este o linie dreaptă cu o pantă de $I/V = 1/R$. Dacă rezistența de sarcină este de valoare mică, celula operează în porțiunea AB a curbei, funcționând ca o sursă de curent constant, aproape egal cu curentul de scurt circuit. Pe de altă parte, dacă rezistența de sarcină are o valoare mare, celula operează în porțiunea DE a curbei, comportându-se ca o sursă de tensiune

constantă, aproape egală cu tensiunea de mers în gol. Puterea debitată de celulă este produsul dintre curentul și tensiunea debitată pe sarcină. Puterea disipată de celulă este maximă când rezistența de sarcină are o valoare optimă (R_{opt}) și este:

$$P_{max} = I_{max} \cdot V_{max} \quad (1.13)$$

Punctul C din figura 1.11 (numit și punctul de puterea maximă), este punctul de funcționare la parametrii P_{max} , I_{max} , V_{max} și la care puterea de ieșire este maximă. Puterea maximă teoretică care poate fi debitată de celulă este:

$$P_{max\ teoretic} = I_{SC} \cdot V_{OC} \quad (1.14)$$

Ca atare în cazul celulelor solare reale este introdus un parametru suplimentar, factorul de umplere (fill factor) și care este [24]:

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{max\ teoretic}} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (1.15)$$

Valoarea factorului de umplere este dată de raportul dintre puterea maximă debitată și puterea maximă teoretică. Cu cât aria corespunzătoare puterii maxime debitate "umple" mai bine aria corespunzătoare puterii maxime teoretice, cu atât factorul de umplere (sau de formă) va fi mai mare și, pentru aceleași valori V_{oc} și I_{sc} , randamentul celulei va fi mai bun. Valoarea factorului de umplere scade cu creșterea rezistenței serie a celulei (datorată, de exemplu, măririi suprafeței) și cu scăderea rezistenței paralel (datorată, de exemplu, scurtcircuitării joncțiunii în timpul depunerii contactelor metalice sau a unei dopări puternice a semiconductorului în proximitatea joncțiunii). De asemenea, valoarea factorului de umplere scade odată cu creșterea temperaturii celulei.

Valoarea factorului de umplere (subunitară) este de peste 0,7 în cazul celulelor solare comerciale bune; în laboratoarele de cercetare au fost raportate chiar valori de 0,84 - 0,86 pentru celulele GaAs respectiv GaInP/GaAs [34].

Randamentul celulei este dat de raportul dintre valoarea energiei electrice maxime, debitate de celulă în unitatea de timp, și energia incidentă primită de aceasta sub formă de iradiere luminoasă:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{A \cdot E} \quad (1.16)$$

Unde:

η - randamentul [%]

A - aria celulei [m^2]

E - iradianța [W/m^2]

Randamentul (sau eficiența) este, de regulă, raportat pentru o temperatură a celulei fotovoltaice de 25°C, iluminată incident cu o iradianță de 1000 W/m² și cu un spectru apropiat de cel solar (AM 1,5).

Randamentul celulelor scade puternic odată cu creșterea temperaturii, aceasta datorându-se în principal scăderii tensiunii de mers în gol (V_{OC}) prin creșterea curentului de întuneric I_S și, în foarte mică măsură, a scăderii valorii benzii interzise a semiconductorului absorbant.

Influența diversilor factori asupra eficienței celulelor solare este prezentat în figura 1.12 [48].

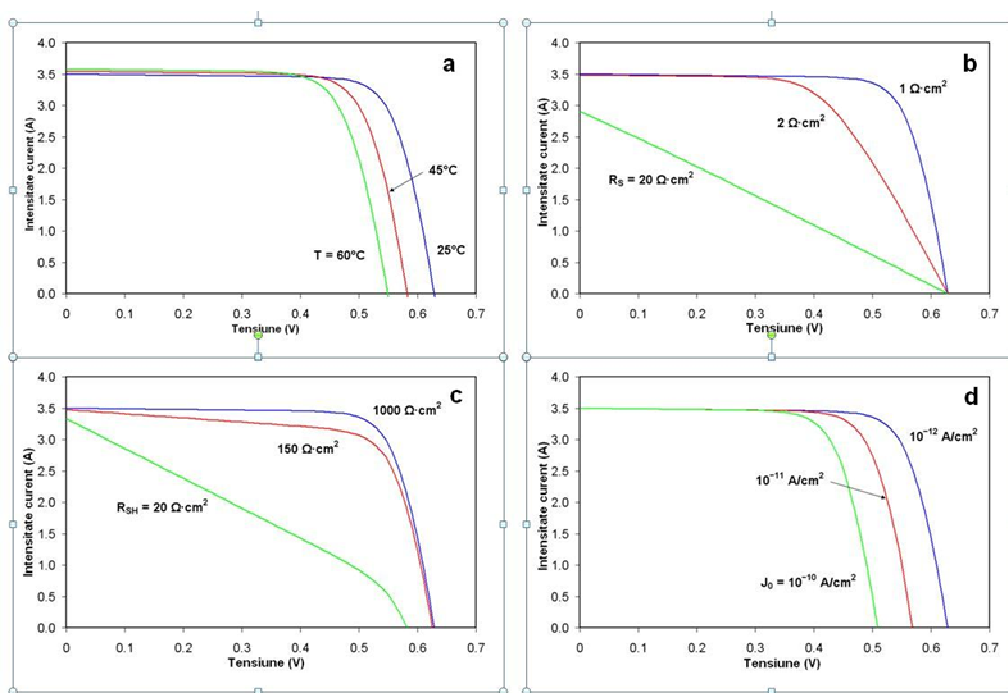


Fig. 1.12. Efectul diversilor factori asupra caracteristicii curent-tensiune a celulelor fotovoltaice: efectul temperaturii (a), a rezistenței serie (b), a rezistenței paralele (c) și, respectiv, a curentului invers de saturație (d) [48]

Deoarece tensiunea unei celule solare este mică (cel mai adesea sub 1 V), mai multe asemenea celule se leagă în serie, pentru mărirea tensiunii la borne și, în paralel, pentru mărirea curentului debitat. Conectarea în serie a două celule solare având curenți diferiți de scurtcircuit (curba $I-V$), va pune în evidență o valoare a curentului de scurt-circuit a ansamblului rezultat, care este limitată de valoarea cea mai redusă a curentului dat de cea mai puțin performantă celulă, în timp ce tensiunea ansamblului este suma tensiunilor de mers în gol a celor două celule. Astfel, se pierde putere față de cazul folosirii separate a celor două celule. De aceea, la asamblarea în serie a celulelor solare, este de dorit ca valorile curenților de

scurtcircuit a celulelor constituate la o aceeași intensitate a radiației să fie cât mai apropiate [26].

Se înțelege că, dacă una dintre celule se deteriorează în timpul funcționării prin micșorarea curentului de scurtcircuit sau creșterea rezistenței serie, aceasta va atrage după sine micșorarea randamentului lanțului de celule în care este legată.

Dispozitivele colectoare astfel formate sunt numite panouri solare sau panouri fotovoltaice. Acestea generează la borne un curent continuu, care apoi e transformat cu ajutorul unor invertoare în curent alternativ având parametri proiectați, sau folosit ca atare. În multe cazuri curentul continuu generat de panoul colector este stocat în sisteme de acumuloare pentru folosire ulterioară.

Amortizarea energetică este momentul în care energia consumată pentru fabricarea celulei fotovoltaice este egalată de cea produsă în timpul exploatării. Cel mai bine se prezintă, din acest punct de vedere, celulele cu strat subțire. Un panou solar (fără cadru) cu astfel de celule se amortizează în 2-3 ani, celulele policristaline necesită până la amortizare cca 3-5 ani, pe când cele monocristaline 4-6 ani. Deoarece un sistem cu panouri solare include și suportii de montare, inverter etc., durata de amortizare energetică se mărește cu cca 1 an [28].

Capitolul 2

CELULE SOLARE FOTOELECTROCHIMICE CU COLORANT

2.1. Considerații generale

În 1837 Louis Daguerre (după o idee preluată de la Niépce 1765-1833) în competiție cu Talbot, și aproape în același timp cu descoperirea efectului fotoelectric de către Becquerel, realizează prima imagine fotografică pe o placă de argint acoperită cu particule de halogenură de argint. Halogenura de argint utilizată în fotografie are banda interzisă cuprinsă între 2,7 și 3,2 eV și ca urmare nu este sensibilă pentru lungimi de undă ale luminii mai mari de 460 nm, lăsând o mare parte a spectrului vizibil neacoperit. În 1873, fotochimistul german, Vogel, utilizând un colorant sensibilizator pe emulsia de halogenură de argint, extinde răspunsul spectral în regiunea roșie, ba chiar infraroșie a spectrului. și obține primele fotografii alb-negru realiste [49]. Mai mult intuitiv, în 1877 Moser observă primul caz de sensibilizare a unui electrod semiconductor în domeniul galben și portocaliu în prezența unui colorant (eritrozina) [50].

Abia în anii 1960, în urma cercetărilor efectuate asupra oxidului de zinc [51,52], oamenii de știință au înțeles clar că mecanismul de funcționare este explicat de injecția de electroni din starea excitată a moleculelor de colorant în banda de conducție a substraturilor semiconductoare de tipul n . Aceste prototipuri de celule senzitivitate cu colorant, erau caracterizate printr-o slabă stabilizare a colorantului pe suprafața semiconductorului și o eficiență scăzută de conversie, determinată de absorbția limitată a luminii (în limita a 1-2%) pe monostratul de colorant adsorbit pe suprafață.

Utilizarea unor straturi mai groase de colorant a condus la creșterea rezistenței interne a celulelor, fără a contribui semnificativ la creșterea curentului generat de acestea [53]. Cu toate acestea, însă, au fost făcute progrese în chemoadsorbtia coloranților, chimia redox a electroliților și alegerea judicioasă a materialelor pentru electrozi [54-57]. Cum majoritatea semiconductorilor, ca de exemplu CdS, CdSe, GaP și Si sunt puternic corodați de electrolit în prezența luminii (ei suferă coroziune chiar în întuneric), semiconductorii de bandă largă (ZnO, TiO₂ și mai recent WO₃) au devenit materialele preferate pentru construcția acestui tip de celule. În special dioxidul de titan, sub formă nanocristalină (anatas, respectiv rutil), a devenit materialul de bază pentru construcția celulelor fotoelectrochimice cu colorant. Pentru îmbunătățirea absorbției luminii, a apărut necesitatea utilizării particulelor dispersate pentru a asigura o interfață suficient de mare [58]. Ulterior [59,60], au fost folosiți fotoelectrozii cu o suprafață rugoasă mare, cu scopul de a

genera reflexii multiple, lucru care permite captarea unei cantități mai mari din energia luminii incidente la suprafața unui monostrat de colorant adsorbit la suprafața semiconductorului.

Toate aceste progrese au condus în final la anunțarea, în anul 1991, de către O'Regan și Grätzel, a descoperirii celulelor fotovoltaice cu coloranți sau celule tip DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell) cu un randament de conversie, la vremea aceea, de 7,1-7,9%, în condiții de iluminare solară, și de 12% lumină difuză [60]. Odată cu descoperirea colorantului N3 și mai apoi a "colorantului negru" pancromatic, randamentul acestor celule a fost ridicat la peste 10% [61,62]. O modificare interesantă la acest sistem clasic a fost înlocuirea electrolitului cu un conductor solid de tip *p*, rezultând un dispozitiv "în stare integral solidă" [63]. Realizări recente [64-67] referitoare la creșterea stabilității pe termen lung a sistemului, prin utilizarea de lichide non-volatile și electroliti din săruri topite cvasi-solide (lichide ionice) au fost create premisele obținerii de celule DSSC cu randamente bune, la prețuri de cost mici și introducerea acestora pe piață.

2.2. Principii de bază ale celulelor solare cu coloranți

2.2.1. Conceptul de celulă solară excitonică

Celulele fotovoltaice convenționale sunt construite din joncțiuni p-n de siliciu sau alți semiconductori anorganici. În comparație cu acestea, celulele solare cu sensibilizator bazat pe colorant sunt celule solare foto-electrochimice (sau celule Grätzel). Ele folosesc un electrolit lichid sau ioni conductori aflați în alte stări de agregare drept mediu de transport al sarcinii. Datorită unui randament mare și a unei bune stabilități pe termen lung, observate la celulele solare cu sensibilizator bazat pe colorant, interesul științific pentru această tehnologie a crescut rapid în ultima perioadă de timp.

Celulele cu colorant fac parte din categoria celulelor solare cu strat foarte subțire de absorbant. În general, această clasă include celulele în care absorbantul este un compus de natură organică adsorbit pe suprafața unui semiconductor. Acesta este, în cele mai multe cazuri, transparent în domeniul de lungimi de undă în care absoarbe colorantul. Luăm în considerare că substanța adsorbită (pe care o vom numi colorant) se află pe suprafața semiconductorului sub forma unui strat mono-molecular. Datorită acestui fapt, deși coeficientul de absorbție al colorantului este mare, fracțiunea de energie absorbită este foarte mică dacă se adoptă o geometrie planară a interfeței solid/lichid.

Pentru conversia unui procent cât mai însemnat din radiația solară în energie electrică, este necesară fabricarea unui electrod cu o suprafață exterioară reală foarte mare. Astfel, au fost creați [68] electrozi 3D (dezvoltați și după axa „z”), având la bază semiconductori de bandă largă care permit accesul luminii din vizibil până la absorbant.

Cea mai simplă configurație pentru celula solară cu sensibilizator bazat pe colorant conține un electrod conductor transparent, depus pe un suport din sticlă, acoperit cu TiO_2 nanocristalin poros (nc-TiO_2), ce fixează pe suprafață prin adsorbție molecule de colorant, un electrolit, ce conține un cuplu de oxido-reducere, cum ar fi I^-/I_3^- , precum și un material cu rol de catalizator, depus pe electrodul opus (platină, carbon și mai nou sulfura de cobalt – CoS) [69]. În figura 2.1 prezentăm o schemă a acestui tip de celulă [70].

Electrozii semiconductori „3D” sunt constituiți din nanoparticule semiconductoare, având diametrul mediu de ordinul zecilor de nm, care sunt sinterizate pe suprafața unui conductor electronic transparent în vizibil. Raportul suprafață/volum, pentru acest tip de electrod, este foarte mare pentru a permite adsorbția unei cantități cât mai mari de colorant și trecerea repetată a luminii prin interfața semiconductor – absorbant, lucru ce determină o absorbție mai completă a ei.

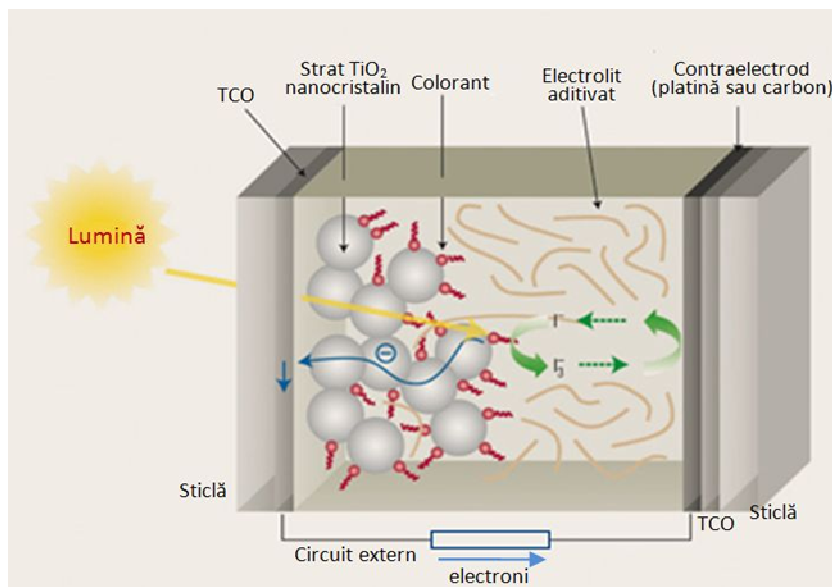


Fig. 2.1. Schemă de construcție a unei celule solare cu colorant [70]

Prin absorbția unei cuante de lumină, colorantul adsorbit pe suprafața semiconductorului trece într-o fază excitată (S^*), instabilă, care injectează un electron în banda de conducție a semiconductorului. Procesul invers este și el posibil, ducând la o pierdere de curent. De asemenea, este posibilă și reducerea oxidantului direct pe stratul de TiO_2 ceea ce, de asemenea, are efect negativ. Acest mod de generare a purtătorilor de sarcină este întâlnit și în cazul celulelor solare organice, unde un polimer organic care absoarbe lumina funcționează ca senzitivant, iar o fulerenă derivată funcționează ca și acceptor de electroni.

Aceste dispozitive sunt clasificate de Gregg ca „celule solare excitonice”, făcându-se referire la generarea stării excitate moleculare sau exciton Frenkel, ca

fiind primul pas într-un astfel de eveniment fotovoltaic [71,72]. În majoritatea celulelor solare excitonice, excitonii fotogenerați trebuie să difuzeze pe distanțe de câțiva nm până la interfață, unde disociază într-o pereche electron-gol. În cazul DSSC, excitonii sunt generați chiar la interfață și disociază imediat pentru a crea perechea electron-gol; ulterior electronii fiind injectați în banda de conducție a semiconductorului, iar golurile, cel puțin inițial, rămânând pe senzitivanti. Starea de bază a colorantului (S^0) este apoi regenerată prin donarea de electroni din sistemul redox la starea oxidată a senzitivantului (S^+). Recuperarea sistemului redox este realizată prin transportul golurilor la electrodul, prin difuziune sau prin salturi (depinzând de mediatorul de transport). Întregul proces este completat, în final, de migrarea electronilor prin circuitul extern, dispozitivul generând energie electrică la iluminare, fără a implica vreo transformare chimică permanentă [73].

2.2.2. Absorbția luminii de către colorantul monostrat în peliculele semiconductoare mezoscopice.

Pentru obținerea unui randament cât mai bun este necesar ca celulele fotovoltaice să absoarbă cât mai mult din radiația solară incidentă. Semiconductorii absorb radiația electromagnetică în care fotonii au energie mai mare sau cel puțin egală cu energia benzii interzise, adică radiația cu lungime de undă mai mică decât cea corespunzătoare energiei benzii interzise. Legătura dintre pragul de absorbție și energia benzii interzise este dat de relația 2.1.

$$E_g = h \cdot \nu_g = \frac{h \cdot c}{\lambda_g} \approx \frac{1240}{\lambda_g} \quad (2.1)$$

unde:

E_g – energia benzii interzise [eV],

h – constanta lui Planck [eV],

c – viteza luminii [m/s],

λ_g – lungimea de undă [nm].

De fapt, doar semiconductorii cu bandă interzisă mare, având $E_g > 3$ eV, sunt candidați buni pentru construcția de DSSC-uri [74]. Aceștia nu au absorbție în spectrul solar, cu excepția regiunii ultraviolete. De exemplu, TiO_2 , cel mai utilizat material pentru DSSC, are o bandă interzisă de 3,2 eV, respectiv o limită de absorbție de ~ 390 nm, deci practic fără absorbție în regiunea vizibilă și infraroșie a spectrului solar. Coloranții adsorbiți pe suprafața semiconductorului deplasează pragul de absorbție până în regiunea roșie, chiar infraroșie a spectrului, funcție de proprietățile coloranților folosiți.

Estimarea (evaluarea) cantitativă a performanței celulei solare este dată de doi parametri importanți: eficiența conversiei fotonilor incidenti în curent electric (incident photon-to-current conversion efficiency - *IPCE*) pentru radiația monocromatică, și eficiența conversiei luminii albe în curent electric η . Valoarea

IPCE este data de raportul dintre fotocurentul măsurat și fluxul fotonilor incidenti, necorectat pentru pierderile prin reflexie în timpul excitației optice prin electrodul conductor depus pe sticlă și de pierderile prin sticlă:

- *IPCE* - numărul electronilor ce parcurg circuitul extern / numărul fotonilor incidenti

Valoarea *IPCE* poate fi considerată ca randament cuantic efectiv al dispozitivului, fiind produsul a trei factori cheie: (a) randamentul de colectare a luminii $LHE(\lambda)$ (depinde de proprietățile spectrale și fotofizice ale colorantului), (b) randamentul de injecție al sarcinilor Φ_{inj} (dependent de timpul de viață și de potențialul redox al stării excitate), și (c) eficiența colectării sarcinilor η_{coll} (dependentă de structura și de morfologia stratului de semiconductor, respectiv al TiO_2 nanostructurat):

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \cdot \Phi_{inj} \cdot \eta_{coll} \quad (2.2)$$

Randamentul de captare a luminii (*LHE*- light harvesting efficiency) face legătura între lungimea de undă absorbită și grosimea efectivă a filmului absorbant prin intermediul legii Lambert-Beer, fiind dat de relația [44]:

$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-\alpha \cdot d} \quad (2.3)$$

unde:

$\alpha = \sigma \cdot c$ - este proporțională cu secțiunea optică transversală a colorantului σ , iar c este concentrația acestuia în peliculă,
 d - grosimea peliculei.

Valoarea *LHE* depinde puternic de lungimea de undă, și ajunge la valori de 90% în apropierea maximumului de absorbție a colorantului.

În cazul primelor celule cu colorant construite, în care semiconductorul avea suprafața plană cu un monostrat de colorant adsorbit pe suprafață, absorbția luminii nu depășea 4%, randamentul în ansamblu situându-se în jurul valorii de 1%. Ulterior, prin utilizarea peliculelor semiconductoare mezoscopice cu colorant adsorbit pe suprafață în profunzime, absorbția luminii se apropie de unitate. Menționăm că sistemele mezoscopice aparțin unei clase intermediare, ce face trecerea între sistemele microscopice (atomi, nuclee, electroni) și cele macroscopice (materiale masive), denumirea mezoscopic fiind folosită pentru prima dată în 1976 de N. C. von Kampen [75].

Într-o peliculă poroasă, structurată 3D, constând din particule de semiconductor (cu valori de aproximativ 20 nm TiO_2), factorul de rugozitate, dat de raportul dintre aria suprafeței reale și aria suprafeței geometrice, poate fi de până la 138, pentru o peliculă de 1 μm . El poate fi optimizat până la valori de 1000 de ori pentru o grosime de doar 7 μm a peliculei [76-78].

2.3. Procesele de transfer de sarcină în DSSC

2.3.1. Dinamica procesului

Celulele fotovoltaice cu colorant sunt dispozitive fotoelectrochimice în care au loc mai multe procese de transfer de electroni în paralel și în competiție. Bazat pe faptul că cele mai mari randamente de conversie ale energiei au fost raportate pentru celulele cu peliculă poroasă nanocristalină de TiO_2 , sensibilizată cu complecși de ruteniu polipiridilici adsorbiți pe suprafață și utilizând iodură/triiodură (I^-/I_3^-) ca electrolit, vom concentra studiul, în principal, pe DSSC-urile cu această configurație.

Celulele solare ce au colorantul ca sensibilizator, se bazează pe procesele foto-electrochimice de la interfața semiconductor – electrolit, iar funcționarea celulei este o consecință a reacțiilor fizico-chimice opuse care au valori diferite ale constantelor de timp. O direcție dorită a reacțiilor electrochimice se obține prin reacții dorite rapide (valori înalte ale constantelor de timp) și reacții nedorite lente (valori scăzute ale constantelor de timp). Pe măsură ce este mai mare diferența dintre valorile constantelor de reacție este mai mare randamentul sistemului. Reacția favorabilă, ce constă în injectarea electronului din starea excitată a colorantului în banda de conducție a TiO_2 , depășește ca viteză orice reacție nedorită. De fapt, procesul de injectare a electronului între colorantul N_3 și TiO_2 în celula solară este unul dintre cele mai rapide procese chimice cunoscute [79]. În condiții normale, în celula solară cu sensibilizator, o altă reacție utilă este regenerarea colorantului de către I^- . Aceasta se desfășoară foarte rapid, în aproximativ 10 ns. Aceasta este importantă pentru obținerea unui ciclu de viață lung al colorantului, deoarece lipsa unor condiții optime pentru regenerare duce la degradare [80]. Mișcarea electronului prin TiO_2 -ul nanostructurat se estimează că apare în milisecunda intervalului de după injectarea acestuia din colorant în semiconductor [81].

În figura 2.2 sunt reprezentate constantele caracteristice de timp ale proceselor implicate într-un astfel de dispozitiv DSSC.

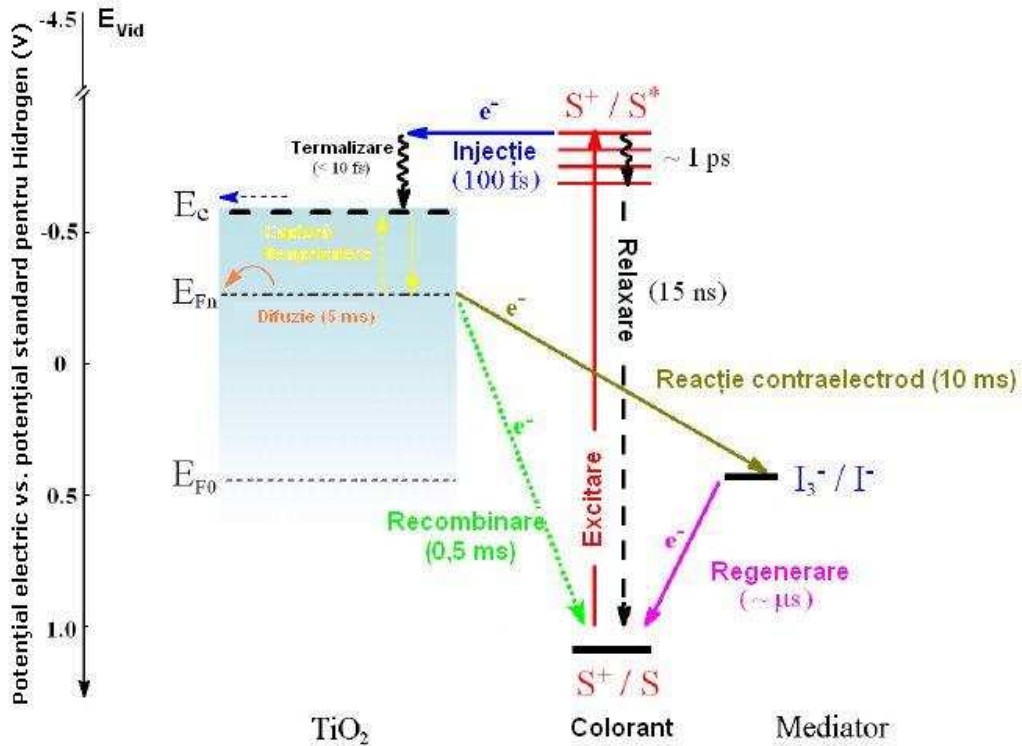
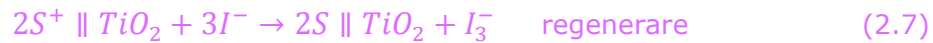


Fig. 2.2. Dinamica proceselor de transfer în procesul de conversie a luminii de celula DSSC [81]



La iluminare, colorantul este fotoexcitat în câteva femtosecunde (ecuația 2.4) iar injecția de electroni de la starea excitată S^* la TiO_2 este de sub o picosecundă (ecuația 2.5). Acești electroni devin termici în mai puțin de 10 fs datorită ciocnirilor cu nodurile rețelei și emisiile de fononi. Relaxarea stării excitate a colorantului ar putea complica procesul de injecție și schimba scala de timp. O detaliere a explicației este dată în secțiunea următoare.

Relaxarea colorantului de la starea S^* , de ordinul nanosecundelor (ecuația 2.6), este relativ încetă comparativ cu injecția, asigurând astfel o eficiență a injecției aproape unitară. Starea de bază a colorantului este apoi recuperată în

câteva microsecunde de către I (ecuația 2.7) prin anihilarea eficientă a S^+ și prin prevenirea recombinării electronilor (de ordinul milisecundelor) în TiO_2 cu S^+ (ecuația 2.8).

Acest proces este apoi urmat de două procese foarte importante: străbaterea peliculei nanostructurate de TiO_2 de către electroni și captura redox a electronilor de către electrolit (I/I_3^-) la contraelectrod (ecuația 2.9). Pentru creșterea eficienței de colectare a electronilor este necesară străbaterea de către electroni a peliculei nanocristaline într-un timp cât mai scurt și o reacție cât mai înceată la contraelectrod.

2.3.2. Separarea sarcinii la interfața semiconductor-colorant-electrolit

Separarea sarcinii, în celulele solare cu colorant, se sprijină pe procesul de transfer de electroni de la molecula de colorant la TiO_2 și pe procesul de transfer de goluri de la colorantul oxidat la electrolit.

Mecanismul prin care se face transferul de electroni depinde puternic de structura electronică a moleculei de colorant adsorbite și de poziția nivelului energetic al colorantului în stare excitată față de banda de conducție a TiO_2 .

În timp ce separarea sarcinii în semiconductorul cu joncțiune p-n apare datorită câmpului electric din stratul cu sarcina spațială din aria joncțiunii, la interfața electrod-electrolit situația este total diferită. Dimensiunea particulei individuale din electrodul nanostructurat, de obicei de câteva zeci de nm, este prea mică pentru a se forma stratul de sarcină spațială în interiorul particulei [80]. Mai mult, nici un câmp electric macroscopic semnificativ nu este prezent între nanoparticulele individuale din volumul electrodului [80]. În acest caz, absența curburii benzii interzise se datorează individualității fiecărei particule nanocristaline: Un strat subțire de nanoparticule (film) suficient de dens poate avea o sarcină electrică spațială colectivă, dacă se consideră filmul ca un ansamblu. Oricum, electrolitul care cuprinde toate particulele, decuplează particulele efectiv și anulează orice câmp electric existent la scară nanometrică [81].

În timp ce curbură benzii interzise în interiorul particulelor este inhibată, există un câmp electric la interfața semiconductor - electrolit, datorită moleculelor de colorant adsorbite. Moleculele de colorant au, de cele mai multe ori, atașate grupe de acizi (COOH) și datorită legăturii acestora cu semiconductorul se eliberează un proton (H^+) suprafeței de oxid, astfel încât molecula de colorant devine încărcată negativ. Diferența de potențial de-a lungul straturilor formate este estimată a fi de aproximativ 0,3 eV și ajută la separarea sarcinilor, reducând recombinarea [82].

Mecanismul principal de separare a sarcinii constă în poziționarea nivelului energetic Fermi între molecula de colorant și nanoparticulă (figura 2.2). Starea excitată a moleculei de colorant se găsește deasupra marginii superioare a benzii de conducție a TiO_2 , iar nivelul energetic fundamental al colorantului se găsește dedesubtul potențialului chimic al perechii redox iodură/triodură din electrolit. Ambele stări ajută la separarea electronilor și a golurilor. În plus, față de energetica

favorabilă separării de sarcină mai apar și factorii entropici. În acest sens densitatea mare a stărilor nelocalizate din nanoparticulă, în comparație cu numărul mic de molecule de colorant de pe suprafața particulei, determină indirect faptul că injectarea de electroni în banda de conducție a TiO_2 este asociată cu creșterea entropiei (aproximativ 0,1 eV). Acest proces ajută, de asemenea, la separarea sarcinii [82].

Dezvoltările teoretice recente [83-89] iau în considerare procesele de la fiecare interfață: semiconductor - moleculă_colorant - electrolit. Pentru explicarea acestor procese în ceea ce privește descrierea funcționării DSSC este prezentată structura tipică a celulei la o scară convenabilă ($\sim 1 \mu\text{m}$). În detaliu din figura 2.3 sunt reprezentate schematic reacțiile la interfața semiconductor - moleculă_colorant - electrolit. Suprafața semiconductorului este acoperită cu un monostrat de molecule de colorant, capabile, în urma absorbției, de a transfera electronul în semiconductor. Stratul de molecule de colorant joacă rol de anod intern. Electroful semiconductor nanoporos acoperit cu molecule de colorant este imersat într-un electrolit care conține un cuplu redox (I/I_3^-). Catodul este realizat dintr-o peliculă subțire de platină, cu rol catalitic, prin intermediul căreia electrolitul este în contact cu un al doilea strat oxid conductor transparent (TCO).

La iluminare, o moleculă de colorant, aflată în starea fundamentală S_g , prin absorbția unui foton, trece în starea S_{e1}^* . Molecula excitată injectează cu o viteză de sub o picosecundă electronul în banda de conducție a semiconductorului și molecula de colorant trece în starea oxidată. Electronul difuzează prin stratul de TiO_2 spre electroful TCO și, prin contact, părăsește celula prin circuitul extern. Acest electron reîntră în celulă la catod unde reduce I_3^- în I^- , care mai departe este transportat prin electrolit spre moleculă de colorant. Ionul I^- este oxidat într-o reacție care readuce moleculă de colorant în starea fundamentală.

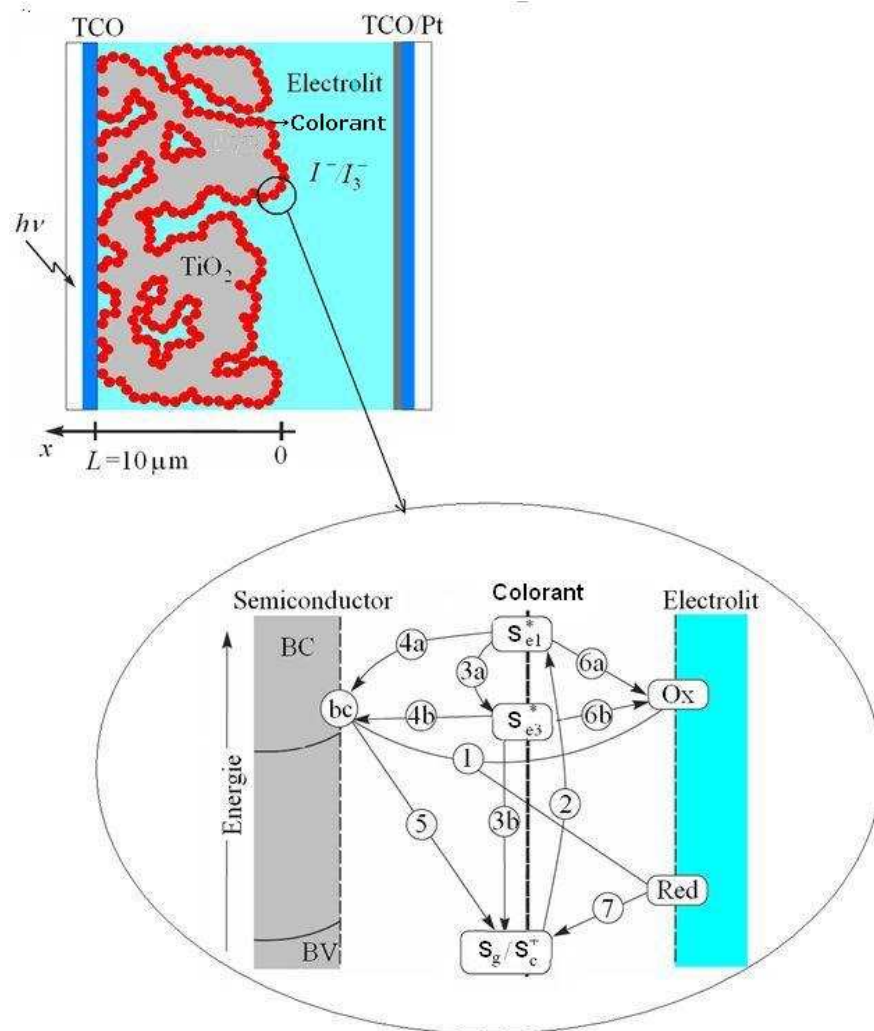


Fig. 2.3. Reprezentare schematică a DSSC ce ilustrează grosimea stratului semiconductor nanoporos. În detaliu: reacțiile în stare de echilibru și sub influența luminii la interfața semiconductor - moleculă_colorant - electrolit. Notațiile sunt explicate în text

2.3.2.1. Procese la interfața semiconductor – moleculă colorant - electrolit

Reacțiile la interfața semiconductor - moleculă_colorant - electrolit apar între speciile de purtători din electrolit și electronii de la suprafața semiconductorului, respectiv între molecula de colorant și speciile de purtători din electrolit. Aceste reacții sunt schițate în detaliu din figura 2.3 și determină următoarele:

1. **Curentul de întuneric.** (Procesul 1 în figura 2.3.) este determinat de reacția redox la interfața semiconductor electrolit:



unde b , n , d sunt coeficienți stoichiometrici și γ este o stare vacantă în banda de conducție. O asemenea reacție apare numai dacă există o stare energetică liberă în banda de conducție. Nu vom insista asupra acestui aspect dar curentul asociat acestei reacții este calculat în [90]. În general, în modelarea celulelor DSSC, acesta este singurul curent invers luat în considerare.

2. **Fotogenerarea.** (Procesele 2, 3a, 3b în figura 2.4). Injecția electronului în DSSC se realizează prin intermediul a două stări excitate ale DSSC [91]: nivelul S_{e1}^* și tripletul S_{e3}^* . Reacțiile 2, 3a și 3b sunt asociate absorbției fotonului de către molecula de colorant aflată în stare fundamentală. Reacția 2 reprezintă absorbția fotonului de către starea fundamentală a colorantului S_g :



Procesele 3a și 3b reprezintă relaxarea moleculei de colorant din starea excitată S_{e1}^* în starea S_{e3}^* și, respectiv, S_g :



Reacțiile (2.11–2.13) nu sunt reversibile. Reacția (2.11) descrie formarea unui stări excitate S_{e1}^* în urma absorbției fotonului de către molecula de colorant aflată în stare fundamentală. Atenuarea fluxului incident de lumină în stratul semiconductor este guvernată de legea Lambert-Beer [44]:

$$G(\lambda, x) = G^0(\lambda)e^{-\varepsilon(\lambda)(L-x)c_{Sg} \ln 10} \quad (2.14)$$

unde $G^0(\lambda)$ este fluxul monocromatic de fotoni incidenti la $x = L$, exprimat în mol/cm²s, $\varepsilon(\lambda)$ este coeficientul de extincție al moleculei de colorant iar C_{Sg} concentrația moleculelor de colorant în stare fundamentală. Viteza de generare a moleculelor de colorant excitate se calculează ca:

$$r_2(x) = -\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \frac{dG(x,\lambda)}{dx} d\lambda \quad (2.15)$$

unde limitele de integrare sunt determinate de proprietățile de absorbție ale moleculei de colorant.

Viteza de recombinare în procesul 3a este dată de relația:

$$r_{3a} = k_{3a} \frac{c_{S_{e1}^*}}{a} \quad (2.16)$$

unde c_{Se1}^* este concentrația stărilor excitate S_{e1}^* , a este raportul dintre suprafața care delimitează semiconductorul și volumul acestuia. La fel, viteza de recombinare în procesul 3b este dată de:

$$r_{3b} = k_{3b} \frac{c_{Se3}^*}{a} \quad (2.17)$$

unde: c_{Se3}^* este concentrația stărilor excitate S_{e3}^* , $k_{x,y}$ este viteza de referință a procesului (vezi tabelul 2.1)

3. Injecția unui electron dintr-o stare excitată a moleculei de colorant în banda de conducție a semiconductorului (Procesele 4a, 4b în figura 2.3). Ecuțiile în formalism chimic care descriu procesul sunt [91]:



și, respectiv:



Injecția unui electron dintr-o stare excitată a moleculei de colorant în banda de conducție a semiconductorului reprezintă procesul fizico-chimic fundamental în descrierea funcționării DSSC. În general, se presupune că vitezele de transfer depind numai de concentrația moleculelor de colorant excitate și sunt independente de densitatea nivelelor libere în banda de conducție. De asemenea, viteza de transfer depinde de bariera de potențial la interfața semiconductor – moleculă de colorant. Într-o primă aproximație, vitezele de transfer corespunzătoare proceselor 4a și 4b pot fi scrise:

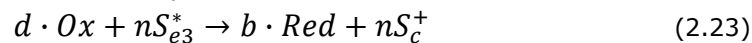
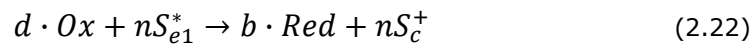
$$r_{4a} = k_{f,4a}^0 \frac{c_{Se1}^*}{a} e^{\frac{(1-\beta)nF(\phi_{sc} - \phi_{Dye}^*)}{RT}} \quad (2.20)$$

și :

$$r_{4b} = k_{f,4b}^0 \frac{c_{Se1}^*}{a} e^{\frac{(1-\beta)nF(\phi_{sc} - \phi_{Dye}^*)}{RT}} \quad (2.21)$$

Unde: F este constanta Faraday (96.485,34 C/mol), R este constanta gazului ideal (8,3144 J/K·mol) iar T temperatura celulei (K).

4. Pierderi prin reducerea unei specii oxidate în electrolit de către o moleculă de colorant în starea S_{e1}^* sau S_{e3}^* (Procesele 6a, 6b în figura 2.3) [91];



Aceste procese sunt ireversibile și constituie mecanisme de pierdere de energie la interfață. Presupunând că vitezele de reacție depind numai de

concentrația de molecule de colorant excitate și diferența de potențial în starea excitată și electrolit, rezultă:

$$r_{6a} = k_{b,6a}^0 \frac{(c_{Se1}^*)^n}{a} e^{\frac{\beta n F (\phi_{elec} - \phi_{Dye}^{*1})}{RT}} \quad (2.24)$$

$$r_{6b} = k_{b,6b}^0 \frac{(c_{Se3}^*)^n}{a} e^{\frac{\beta n F (\phi_{elec} - \phi_{Dye}^{*3})}{RT}} \quad (2.25)$$

5. **Reducerea moleculei de colorant** (reacția 7 în figura 2.3) [91]:



se desfășoară cu o viteză:

$$r_7 = k_{f,7}^0 \frac{(c_{Sc}^+)^n}{a} \left(\frac{c_{I^-}}{c_{I^-}^0} \right)^d e^{\frac{(1-\beta)nF(\phi_{dye}^+ - \phi_{elec})}{RT}} \quad (2.27)$$

Ecuțiile (2.10-2.13, 2.16-2.19, 2.22, 2.23, 2.26) descriu principalele procese care intervin în procesul de generare a electricității de către celula DSSC. Fiecareia dintre aceste ecuații îi corespunde un model matematic pentru descrierea cantitativă a procesului.

Valorile parametrilor la interfață conform referințelor [91-96] sunt listați în tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Parametri cinetici la interfață

Parametru	Valoare	Observații
$\phi_{1,ref}^0$	0.03V	Potențialul de referință în reacția 1 [93]
k_{3a}	$6.67 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$	Viteza de referință în procesul 3a [91]
k_{3b}	$1.66 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	Viteza de referință în procesul 3a [94]
$k_{f,4a}^0$	$1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	Viteza de referință în procesul 4a [91]
$k_{f,4b}^0$	$5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$	Viteza de referință în procesul 4b [91]
$k_{b,5}^0$	$5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	Viteza de referință în procesul 5 [93]
$k_{b,6a}^0$	$1 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$	Viteza de referință în procesul 6a [95]
$k_{b,6b}^0$	$1 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$	Viteza de referință în procesul 6b [95]
$k_{f,7}^0$	$1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	Viteza de referință în procesul 6b [95]
ϕ_{dye}^{*1}	-0.9V	Potențialul nivelului excitat al moleculei de colorant [96]
ϕ_{dye}^{*3}	0 V	Potențialul stării de triplet excitate a moleculei de colorant [96]
ϕ_{dye}^+	0.8 V	Potențialul în starea oxidată a moleculei de colorant [96]

2.3.3. Transportul de sarcină și reacția inversă la contraelectrod

În celulele solare cu colorant, transportul de sarcină apare datorită transportului de electroni în electrodul din TiO₂ nanostructurat și a transportului de goluri în electrolitul ionic.

Rețeaua de nanoparticule semiconductoare este atât un substrat cu o suprafață mare pentru moleculele de colorant, cât și un mediu de transport al electronilor injectați din moleculele de colorant. Datorită structurii poroase a electrodului și a efectului de ecranare a electrolitului, electrodul poate fi privit ca o rețea de particule individuale prin care electronii se mișcă în salturi de la o particulă la alta [96]. Dimensiunea mică a particulelor, de ordinul nanometrilor, previne formarea unui strat de sarcină spațială și a unui câmp electric intern și de aceea transportul de electroni nu are loc în câmp electric.

2.3.3.1. Transportul de electroni în electrodul semiconductor nanostructurat

Transportul de sarcină în semiconductori este datorat gradientului de potențial din zona câmpului electric intern al joncțiunii, când asupra ei se aplică un potențial extern, sau altfel spus se datorează nivelului cvasi-Fermi. Termenul „cvasi” este utilizat pentru a descrie distribuția purtătorilor de sarcină în exces ca urmare a aplicării unui potențial extern sau ca efect al iluminării unei joncțiuni semiconductoare și, ca atare, potențialul Fermi nu mai poate fi utilizat pentru descrierea distribuției electronilor, respectiv a golurilor. În joncțiunile semiconductoare convenționale extragerea purtătorilor de sarcină se bazează în principal pe bariera internă de potențial și pe câmpul electric intern al joncțiunii. În cazul nanoparticulelor semiconductoare utilizate la construcția DSSC-urilor, acestea sunt prea mici pentru a crea o barieră de potențial semnificativă. În plus, electrolitul ionic interpenetrează stratul poros de semiconductor, ecranându-l efectiv. Pentru o nanoparticulă semiconductoră de formă sferică diferența de potențial dintre centru și marginea acesteia este [97, 98]:

$$\Delta\phi_{SC} = \frac{kT}{6e} \left(\frac{r_0}{L_D}\right)^2 \quad (2.28)$$

unde: $\Delta\phi_{SC}$ este căderea de potențial, $L_D = (\epsilon_0\epsilon kT/2e^2N_D)^{1/2}$ este lungimea Debye (depinde de numărul de molecule de dopant pe centimetru cub - N_D), iar r_0 este raza particulei.

Ca rezultat, câmpul electric în nanoparticulă este neglijabil pentru nivele normale de dopare ($N_D = 10^{18}/\text{cm}^3$) și generarea, transportul și colectarea electronilor poate fi descrisă de ecuația de stare [99,100]:

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = \eta_{inj}\alpha(\lambda)I_0e^{-\alpha(\lambda)x} + D_n \frac{\partial^2 n_c}{\partial x^2} - \frac{n_c - n_{c0}}{\tau_0} = 0 \quad (2.29)$$

unde: n_c - este densitatea de electroni în oxid, n_{c0} - este densitatea de electroni în banda de conducție în condiții de întuneric, η_{inj} - este randamentul de injecție, $\alpha(\lambda)$ - este coeficientul de absorbție a colorantului adsorbit la lungimea de undă λ , x - este distanța de la substrat, I_0 - este fluxul de fotoni la $x=0$, D_n - este coeficientul de difuzie aparent și τ_0 - este timpul de viață aparent al electronilor.

Densitatea fotocurentului este dată de:

$$j_{ph} = qD_n \left. \frac{\partial n_c}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (2.30)$$

Valorile caracteristice pentru D_n sunt cuprinse între $10^{-8}/\text{cm}^2 \text{ s}$ și $10^{-4}/\text{cm}^2 \text{ s}$, cresc odată cu intensitatea fluxului de lumină [101-105] și sunt semnificativ mai mici decât valorile coeficientului de difuzie a electronilor în banda de conducție a semiconductorului ($D_0 = 0,5/\text{cm}^2 \text{ s}$). Acest fapt este atribuit capcanelor multiple implicate în procesul de transport electronic în semiconductorul nanostructurat.

Difuzia electronilor este caracterizată de valoarea coeficienților de difuzie, care sunt corelați cu salturile electronilor prin suprafețe capcană de diferite adâncimi. Aceste capcane electronice au stările energetice localizate chiar sub marginea benzii de conducție a TiO_2 și joacă un rol important în transportul de electroni. Datorită naturii purtătorilor majoritari ai electrodului de TiO_2 , captarea electronilor în volumul acestuia nu conduce la pierderi prin recombinare. În schimb, captarea electronilor la suprafața stratului de TiO_2 poate duce la recombinare, apărând pierderi de fotocurent și pierderi de fototensiune datorate unor cauze cinetice [103]. Electronii de la suprafața semiconductorului se pot recombina atât cu cationii colorantului S^+ (ecuația 2.8), cât și cu formele oxidate ale cuplului redox din electrolit (ecuația 2.9) respectiv cu I_3^- . În plus, stările capcană determină un nivel cvasi-Fermi mai scăzut pentru electroni, în condiții de iluminare și, astfel, o fototensiune mai redusă [103].

Coeficientul de difuzie al electronilor depinde de nivelul electronic cvasi-Fermi în cazul iluminării. În condiții de lumină slabă numai capcanele adânci participă la transportul de electroni, determinând un coeficient de difuzie mic. Mărind intensitatea luminii crește nivelul electronic cvasi-Fermi și capcanele adânci sunt umplute în regim staționar, în timp ce capcanele de mică adâncime contribuie la mișcarea electronilor, determinând un coeficient de difuzie mai mare [96]. De asemenea, creșterea nivelului de iluminare duce la creșterea conductivității electrodului de TiO_2 prin umplerea stărilor capcană. S-a sugerat [82,96], de asemenea, că mișcarea electronilor din particulele semiconductoare este cuplată cu cea a speciilor din electrolit la interfața semiconductor electrolit, electronii fiind menținuți aproape de suprafața particulei de către electrolit.

Presupunând că sarcina electrică a colorantului S^+ este în întregime interceptată de cuplul redox și că nu există pierderi de electroni înspre electrolit la interfața cu semiconductorul, rata de transfer a electronilor înspre triiodură la contraelectrod poate fi exprimată în funcție de concentrația de I_3^- și de electroni:

$$-\frac{dn}{dt} = kn^b(I_3^-)^a \quad (2.31)$$

Au fost raportate valori cuprinse între 1 și 2 pentru b , dar experimentele recente sugerează mai degrabă valoarea 1 pentru b , reducerea triiodurii depinzând practic liniar de concentrația de electroni (n). Cum variația concentrației de I_3^- din electrolit este constantă se poate defini timpul de viață a electronilor ca funcție de concentrația de I_3^- și viteza de referință a procesului (k):

$$\tau_n = \frac{1}{k(I_3^-)^a} \quad (2.32)$$

Valorile caracteristice pentru τ_n sunt de ordinul milisecundelor, cu câteva ordine de mărime mai mari decât timpul de viață al electronilor în banda de conducție a semiconductorului.

2.3.3.2. Transportul de ioni în electrolitul redox

Electrolitul din celulele solare cu sensibilizator bazat pe colorant este, frecvent, un solvent organic ce conține perechea redox I^- / I_3^- , care în acest caz funcționează ca mediu conductor pentru goluri. La electrodul din TiO_2 colorantul oxidat, rămas în urma injectării cu electroni a TiO_2 , este regenerat de I^- conform relației 2.7, în timp ce la contraelectrod I_3^- se reduce la I^- , conform relației 2.9.

Cu alte cuvinte, I_3^- este produs de colorantul adsorbit pe electrodul semiconductor din TiO_2 și consumat la electrodul opus ce difuzează de-a lungul electrolitului. Analog, I^- este produs (prin reducere) la contraelectrod și difuzează în direcția opusă prin electrolit la colorant unde este oxidat la I_3^- .

Cea mai simplă cale de a caracteriza electrolitul este de a-l considera o sursă negativă neutră de I^- și I_3^- ce alimentează reacțiile 2.7 și 2.9 la electrozi și menține potențialul redox în volumul electrolitului în timpul reacției redox rapide a perechii I^- / I_3^- . Aceasta reacție din electrolit este o reacție cu doi electroni [106].



Ea este compusă din serii de reacții succesive:



2.3.4. Regenerarea colorantului

O condiție esențială pentru obținerea unor randamente bune de conversie a radiației luminoase în energie electrică în DSSC este regenerarea rapidă a colorantului. În prezența solvenților organici în formă pură, timpul de viață al cationilor de colorant este de ordinul milisecundelor. Prin introducerea de electrolit (cel mai utilizat și cu cele mai bune randamente fiind I^- / I_3^-), timpul de viață a cationilor de colorant coboară sub o microsecundă. Viteza de regenerare a

colorantului crește odată cu creșterea concentrației de I^- și timpul de viață pentru cationul de colorant în stare excitată este dat de ecuația Stern-Volmer [107]:

$$\frac{\tau_{S^+}^0}{\tau_{S^+}} = 1 + k_q \tau_{S^+}^0 (Q) \quad (2.34)$$

unde: k_q este constanta de atenuare (extincție), (Q) este concentrația de atenuator, $\tau_{S^+}^0$ și τ_{S^+} este timpul de viață al cationului de colorant S^+ în absența, respectiv prezența electrolitului.

În mod normal, o concentrație a I^- de 0,6 M este considerată suficientă pentru ca procesul de regenerare să se desfășoare destul de rapid și pentru a compensa procesul de recombinare (ecuația 2.8).

2.3.5. Recombinarea

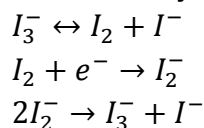
Recombinarea electronilor cu golurile în electrodul poros din TiO_2 nanostructurat cu colorant adsorbit, poate apărea după injectarea electronului sau în timpul migrării acestuia prin stratul mezoscopic în drum spre contactul electric [108, 109].

Iluminarea electrodului cu sensibilizator, aflat inițial în echilibru (în întuneric), generează un câmp electric momentan între electronii injectați în TiO_2 și speciile oxidate din electrolit. Acest câmp electric se opune separării sarcinii și poate promova recombinarea. Oricum, în celulele cu coloranți, ionii mobili din electrolit se pot rearanja ușor, ecranând efectiv câmpul indus de lumină și determinând astfel o separare eficientă de sarcină [110].

Spre deosebire de celulele solare pe bază de siliciu, celulele solare cu colorant se pare că nu suferă deloc datorită pierderilor prin recombinare la limitele dintre grăunți. Cauza acestui fapt este că numai electronii sunt transportați prin particulele semiconductoare, în timp ce golurile (ionii oxidați) sunt transportate prin electrolit. Cu alte cuvinte, celula cu colorant funcționează ca un dispozitiv cu purtători majoritari, similar cu joncțiunea metal – semiconductor sau cu dioda Schottky [111]. Cum golurile lipsesc din particulele semiconductoare, recombinarea apare datorită pierderii unui electron din molecula de colorant oxidată sau a unui gol din electrolit, adică tri-iodura oxidată. Procesul este neglijabil, ca și în majoritatea modelelor electrice ale celulelor, dar poate fi foarte important în regim de circuit deschis, adică în cazul acumulării de electroni în particulele de TiO_2 [112]. Pe de altă parte, recombinarea întârziată este inefficientă din cauze unor cinetici reduse de reacție. Conform [113] reacția de recombinare netă la interfața TiO_2 – electrolit este, de asemenea, o reacție cu doi electroni.



și este compusă din sub-reacțiile:



Ultima este o reacție lentă de dismutație și limitează viteza din reacția de recombinare netă.

De asemenea, datorită structurii poroase a electrodului, substratul conductor din sticlă poate fi expus la electrolit, determinând o recombinare între electronii din substratul conductor și golurile din electrolit. Există rezultate experimentale [82] care arată că acest efect este nesemnificativ, cel mai probabil datorită activității fotocatalitice scăzute a suprafeței TCO pentru sistemul redox iodură/triiodură.

2.4. Materiale pentru celule DSSC; construcția celulei

2.4.1. Substratul celulei

Electrozii celulelor solare cu colorant sunt preparați pe substraturi din sticlă acoperită cu oxizi conductori transparenți (TCO) între care este asamblată celula. Acoperirea conductoare a substratului din sticlă are rolul de colector de curent, substratul însuși având rol de suport pentru structura celulei și respectiv, strat izolator între celulă și mediul ambiant.

Oxidul de staniu dopat cu fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) și oxidul de indiu dopat cu staniu ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) sunt cei mai utilizați oxizi transparenți conductori pentru celulele fotovoltaice cu filme subțiri. Prepararea standard a electrodului semiconductor din TiO_2 nanostructurat include sinterizarea la 450 - 500°C a peliculelor de TiO_2 depuse prin diverse tehnici. Singurul TCO cunoscut în prezent, care prezintă stabilitate la aceste temperaturi este $\text{SnO}_2:\text{F}$ [114]. El a fost ales pentru construcția DSSC-urilor. Alegerea plăcuțelor din sticlă acoperite cu TCO este un compromis între conductibilitatea stratului și transparența acestuia; cu cât este mai mare conductanța electrică cu atât este mai mică transmitanța optică și invers.

Sticla alumino-borosilicată cu peliculă conductoare din oxid de staniu dopat cu fluor (FTO) a fost achiziționată de la Solaronix (TCO 30-8, TCO 10-10, TCO 22-15) [115]. Parametrii acestor substraturi sunt dați în tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Parametrii substraturilor TCO utilizați la construcția DSSC-urilor [115].

Tip	Rezistență (Ω/cm^2)	Transmisie 500-800 nm (%)	Grosime (mm)
TCO 30-8	8	>65	3
TCO 10-10	10	>80	1
TCO 22-15	15	>80	2,2

Datorită transparenței ridicate (transmisie cu un maxim de peste 85% în jurul lungimii de undă de 600 nm) a fost preferat tipul TCO22-15, problema conductivității electrice mai scăzute fiind rezolvată, atunci când a fost cazul, prin linii reticulare de curent.

2.4.2. Electrozi cu nanoparticule

2.4.2.1 Semiconductori din oxizi

Semiconductorii din oxizi se folosesc în fotoelectrochimie datorită stabilității lor excepționale față de fotocoroziunea ce apare la excitație optică [116]. În plus, în cazul nostru, este necesară o bandă interzisă mare (>3 eV) a semiconductorilor nanostructurați pentru celulele solare cu sensibilizator bazat pe colorant, pentru ca aceștia să fie transparenți în cea mai mare parte a spectrului solar, absorbind practic doar în UV. Ca semiconductori de tip n în construcția acestui tip de celule se folosesc : pelicule mezoscopice de TiO_2 [117-119] sau nanocompozite formate din nanoparticule de TiO_2 și nanotuburi de carbon funcționalizate cu grupări carboxilice [120], ZnO [121-123], WO_3 [124], SnO_2 [125,126], CdO [127] Fe_2O_3 [128], Nb_2O_5 [129], etc.

Oricum, dioxidul de titan a fost și este încă semiconductorul cel mai important pentru obținerea electrozilor nanostructurați din celulele solare cu sensibilizator bazat pe colorant. De altfel, în ultimul timp, pentru a crește randamentul celulelor solare tip DSSC, deși calitățile cristaline ale semiconductorului sunt importante, s-a pus mai mult accentul pe îmbunătățirea calităților absorbantului [130].

În cazul nanocristalelor de TiO_2 sunt importante două forme cristaline ale acestuia, ambele cristalizate în sistem tetragonal, anatas și rutil. Anatasul este un cristal sub formă de piramide, ce apare la temperaturi relativ joase, iar rutilul este un cristal sub formă de ace până la prisme ce apare la temperaturi mai înalte. Densitățile pentru anatas și rutil sunt de $3,89 \text{ g/cm}^3$ și respectiv $4,26 \text{ g/cm}^3$. Spre deosebire de anatas, rutilul absoarbe circa 4% din lumina incidentă în domeniul UV apropiat și excitarea benzii interzise duce la generarea de goluri, ce acționează ca oxidanți puternici ce reduc stabilitatea de lungă durată a celulelor solare cu colorant. A treia formă cristalină a TiO_2 , brookit-ul (ortorombic), se obține dificil și nu prezintă interes practic pentru celulele solare cu sensibilizator bazat pe colorant. Benzile interzise ale formelor cristaline sunt de 3,2 eV pentru anatas (limita de absorbție este de 388 nm) și de 3 eV pentru rutil (limita de absorbție fiind de 413 nm).

2.4.2.2 Obținerea electrozilor nanostructurați din TiO_2

În metoda standard de obținere, electrozii din TiO_2 nanostructurat sunt depuși din soluții sau paste ce conțin particule de TiO_2 cu dimensiunile proiectate. Proprietățile proiectate ale soluțiilor de nanoparticule și ale filmelor de nanoparticule obținute din aceste soluții aparțin, în general, domeniului chimiei coloidale și sol-gel.

Sinteza soluțiilor coloidale de TiO₂

Proprietățile finale ale electrodului din TiO₂ nanostructurat depind puternic de proprietățile soluției coloidale folosite la depunerea filmului. Metoda clasică de obținere a soluției coloidale de TiO₂ dezvoltată la EPFL [131] presupune următorii pași:

- Precipitarea (hidroliza alcoxidului de Ti, folosind 0.1M HNO₃)
- Peptizarea (încălzirea la 80°C timp de 8 h) urmată de filtrare
- Cristalizarea - creșterea solvotermală / autoclavare (12 h, 200-250°C)
- Ultrasonarea (baie ultrasonică, 400 W, 15x2 s)
- Concentrarea (45°C, 30 mbar)
- Adăugarea unui liant (Carbowax/PEG, M 20000)

Procesul de precipitare implică hidroliza controlată a sării de titan, de obicei un aloxid (alcoolat) de tipul izopropoxidului de titan sau al unei cloruri de titan urmate de o peptizare. Pentru a obține particule monodisperse cu dimensiuni proiectate, trebuie controlată cinetica hidrolizei și a condensării. Alcoolajii de Ti, cu grupări voluminoase precum gruparea butoxi, sunt descompuse repede prin hidroliză, ceea ce determină o viteză mică a procesului de condensare. S-a arătat că, cu ajutorul propoxidului de Ti modificat în mod convenabil cu acid acetic, se obțin coloizi cu aria suprafeței mai mare ($\geq 200 \text{ m}^2/\text{g}$) și particule de diametru mai mic (5-7 nm) [131].

Peptizarea presupune încălzirea precipitatului timp de 8 h la 80°C. Acest proces conduce la segregarea aglomeratelor în particule primare. Ținând cont de factorii electrostatici ce controlează stabilitatea coloidului, peptizarea este mai eficientă la valori ale pH-urilor mult îndepărtate de punctul izoelectric. Acest lucru duce într-o anumită măsură la creșterea dimensiunii particulelor. Precipitatul este apoi filtrat pentru a îndepărta aglomeratele prea mari. Apoi se adaugă apă la filtrat pentru a atinge o concentrație masică de aproximativ 5%.

Tratarea în autoclavă a acestor soluții coloidale (încălzirea la 200-250°C timp de 12 h) permite atât creșterea controlată a particulelor primare (de dimensiune inițială) cât și extinderea cristalinității acestora. În timpul procesului de cristalizare solvotermală, particule mai mici ca dimensiune se dizolvă și fuzionează cu particulele mai mari. Un pH ridicat al tratamentului solvotermal determină creșterea eficienței procesului. Distribuția dimensională a porilor filmului depinde de dimensiunea și dispersia dimensională a agregatului. De exemplu, dimensiuni ale agregatelor de 100, 270 și 440 nm dau naștere unor pori a peliculei mezoscopice cu dimensiunea medie de 10, 15 și respectiv 20 nm [131]. Rutilul este preponderent la temperaturi de tratament solvotermal de peste 240°C. Electrozii obținuți cu ajutorul coloizilor, tratați în autoclave, la temperaturi de 230°C, sau mai joase, sunt transparentți, în timp ce electrozii obținuți din coloizi, autoclavați la temperaturi mai mari de 230°C, sunt opaci sau translucizi. Fiecare din aceste categorii are avantaje specifice. Uzual, peliculele mezoscopice pentru celulele solare, cu o grosime de 10-20 μm , sunt realizate din soluții coloidale autoclavate la 240-250°C, în timp ce în

cazul aplicațiilor pentru afișaj electrocromic, este de dorit să se folosească coloizi autoclavați la temperatura de 200°C. În acest ultim caz se obține un film transparent cu grosimea de 3-4 μm. Sedimentarea se produce într-o anumită măsură în timpul cristalizării solvotermale, caz în care precipitații sunt redispersați prin ultrasonare (15·2 s. pulsații la 400 W, 20 kHz).

Ulterior, soluția coloidală (sol-ul) este concentrată, la 40-45°C, până la circa 11% (procente masice) cu ajutorul unui evaporator rotațional. Creșterea porozității filmului se obține prin adăugarea unui liant, de genul polietilenglicol-ului (M 20.000), la coloidul menționat mai sus.

Nanoparticule de TiO₂

Utilizarea soluției coloidale de TiO₂ prin sinteza descrisă mai sus nu este o condiție necesară pentru obținerea unui randament înalt de conversie a energiei în celulele cu sensibilizator bazat pe colorant. De fapt, după cum a prezis Nazeeruddin și alții [132] și a verificat Hagfeldt și alții [133] se pot obține electrozi din TiO₂ cu performanțe bune folosindu-se paste obținute din pulberi de TiO₂. De o importanță majoră este dimensiunea nanoparticulelor de TiO₂, performanțele cele mai bune fiind obținute cu particule de 8-10 nm [134], sau amestecuri de particule cu dimensiuni diferite, dar preponderent cu dimensiuni de 5-10 nm [135]. Pulberile de dioxid de titan pot fi obținute prin diverse metode. Spre exemplu prin descompunere termică a sărurilor de Ti în flacără de oxigen sau în plasmă la 1500-2000°C, coprecipitare, tehnologii sol-gel, uscare supercritică, solvotermal, expansiune rapidă a soluțiilor supercritice, etc. [136-144]. Controlul cel mai bun al dimensiunii grăunților și modelarea formării acestora sunt obținute însă prin tehnologiile care implică plasma de rf (lentă) și tehnologiile solvotermale [144-148]. În plus, metodele solvotermale asistate (ultrasonic, microunde, sau prin imersare) implică și un consum mult mai redus de energie [149-153]. În cazul utilizării nanoparticulelor obținute prin metodele descrise, procedura de obținere a pastei pentru depunerea stratului mezosopic de TiO₂ este prezentată în figura 2.4.

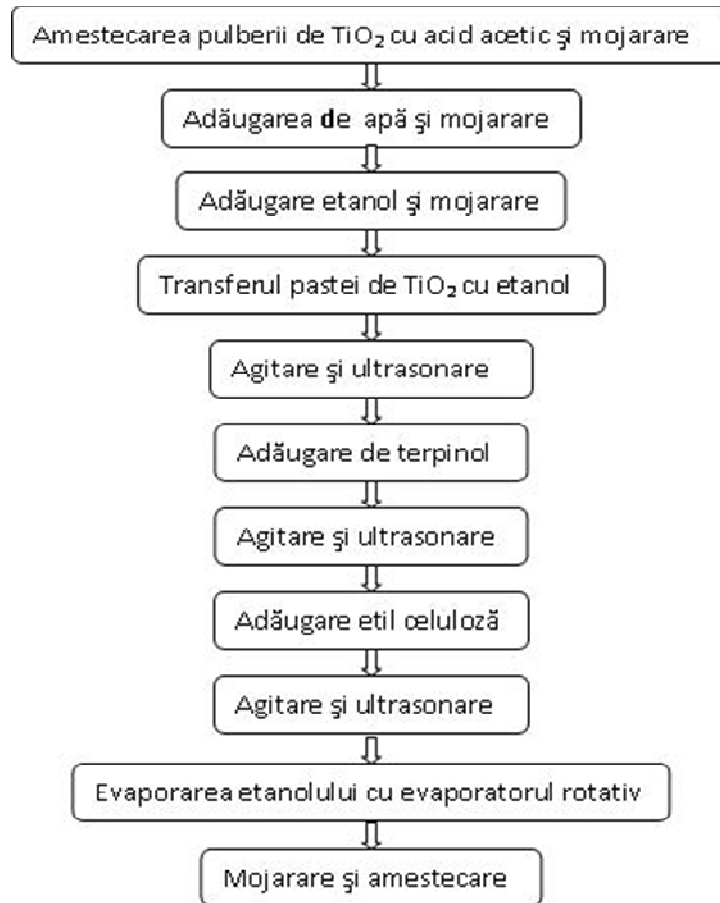


Fig. 2.4. Procedura urmată la prepararea a pastei de TiO₂ din nanoparticule

Depunerea stratului de TiO₂ pe suportul de sticlă cu peliculă conductoare

Randamentul celulelor solare cu sensibilizator bazat pe colorant depinde puternic de proprietățile electrozilor din TiO₂ nanostructurat. Interdependența dintre proprietăților filmului de TiO₂ și caracteristicile celulei depinde de mai mulți parametri. De exemplu, aria suprafeței interne a filmului mezoscopic determină adsorbția colorantului, distribuția dimensiunii porilor influențează difuzia ionilor, distribuția dimensiunii particulelor determină proprietățile optice, iar mișcarea electronilor depinde de interconexiunea dintre particulele de TiO₂.

Wienke și alții [154] au cercetat dependența randamentului celulei de microstructura electrozilor nanostructurați obținuți din diferite pulberi de TiO₂, precum și de compoziția pastei de TiO₂. În timp ce microstructura electrozilor

obținuți din diferite pulberi diferă semnificativ, randamentul celulelor diferă mai puțin. Un rol foarte important în performanța celulei îl are deci și compoziția pastei.

Anozii nanoporoși se pot fabrica printr-o multitudine de tehnici dintre care amintim: serigrafie [154], rotogravură [156], pulverizare magnetronică în câmp de radiofrecvență [157], acoperire în profunzime [158], presare [159], metoda „doctor blade” [160-162], depunere electroforetică [163].

Suprafețe mari și poroase de filme subțiri semiconductoare, cu grosimi de 1-50 μm , se pot obține ușor și prin tehnici umede de depunere. Metodele cele mai ieftine și puțin pretențioase se rezumă la întinderea pe suport a unor suspensii conținând nanoparticule semiconductoare, unul sau mai mulți plastifianți și peptizanți, într-un mediu de dispersie organic sau apos. Masa de solid în pastă variază, de regulă, între 5 și 30% (procente de masă). Filmul este sinterizat apoi la temperaturi cuprinse între 150 și 550°C, în funcție de natura suportului și de stratul TCO folosit. În cazul realizării filmelor pe suporturi organice ieftine (PET acoperit cu ITO), care nu rezistă tratamentelor termice la temperaturi ridicate, s-a folosit și metoda compactării prin presiune (1,5 t/cm²) [164]. Metoda obținerii filmelor subțiri prin presare a fost, însă, aplicată și în cazul folosirii sticlei ca suport, prin utilizare unei presări statice [164] sau dinamice cu ajutorul unei role [165]. În cazul presării dinamice, presiunea minimă necesară pentru obținerea unui strat de TiO₂ rezistent din punct de vedere mecanic este de 0,2-0,3 t/cm². Înainte de aplicarea presării, filmul este depus tot printr-o metodă umedă, aceasta fiind adesea procedeu denumit „doctor blade”.

În cazul utilizării ca suport a sticlei conductoare FTO, coloidul este sinterizat la 450-500°C timp de 30 minute, viteza de încălzire, respectiv răcire este de 20°-50°C/min [166]. Sinterizarea este necesară atât pentru eliminarea lianților organici și a surfactanților, cât și pentru a stabili un contact electric bun între particulele de TiO₂ adiacente din stratul poros și între electrodul din TiO₂ și stratul conductor din SnO₂:F. O creștere a temperaturii de sinterizare duce la creșterea dimensiunii medii a porilor din stratul de TiO₂.

Depunerea unui strat adițional de TiO₂ de înaltă puritate, pe stratul poros de TiO₂, mărește semnificativ performanța celulei [131]. Aceasta se poate efectua prin introducerea electrodului din TiO₂ într-o soluție de TiCl₄ și apă rece (de exemplu apă cu gheață 0,2M) pe o perioadă cuprinsă între una și 48 de ore, urmând apoi a se încălzi la 450-500°C timp de 30 minute. Acest tratament determină depunerea unui strat foarte subțire de TiO₂, de puritate înaltă, pe suprafața semiconductorului [132]. Această funcționalizare a suprafeței duce la creșterea randamentului celulei, care este atribuită îmbunătățirii difuziunii electronilor în semiconductor în regiunea de contact între nanocristalele sinterizate [167].

Conductivitatea electrică a stratului de TiO₂ sinterizat, folosit în construcția celulelor DSSC, și randamentul mai mare al celulelor la iluminare mai intensă au fost puse pe seama coeficientului de difuziune a electronilor injectați, care este dependent de intensitatea luminii incidente. De asemenea, timpul de viață al electronilor în semiconductor devine neobișnuit de mare (de ordinul secundelor) odată cu creșterea intensității luminoase. Södergren [168] a sugerat că difuziunea

electronilor sub influența unui gradient de concentrație este principala modalitate de transport a sarcinilor în stratul de TiO_2 nanoporos. Aceasta se datorește dimensiunii reduse a nanoparticulelor care blochează existența mai multor valori ale potențialului electric în strat.

Datele oferite de variația fotocurentului ca funcție de timpul de iluminare [169] și de spectrele IMPS (măsurători spectrale de fotocurent cu modularea intensității) [170,171] arată că coeficientul de difuzie a electronilor în stratul sinterizat este mult mai mic (probabil datorită ecranării electronilor de către electrolit) decât în monocristalul de anatas [172], fiind apropiat de cel al ionilor în soluțiile de electrolit [173]. De asemenea, interacțiunile electron-ion din stratul nanoporos umplut cu electrolit precum și adsorbția ionilor pe suprafața semiconductorului și ordonarea acestora, cu formarea unui strat dublu-electric tip Helmholtz, influențează coeficientul de difuzie al ambelor specii.

Pentru creșterea randamentului celulelor DSSC s-a pus de asemenea accent pe reducerea curentului de întuneric, care reduce atât fotocurentul cât și tensiunea maximă debitată de celulă. Curentul de întuneric apare în celula DSSC datorită recombinației purtătorilor de sarcină, prin reducerea I_3^- la $3I^-$ pe suprafața particulei de TiO_2 unde nu se găsește colorant și la electrodul acoperit cu oxid conductor transparent expus la electrolit (vezi 2.3.5).

În cazul pasivării particulelor de TiO_2 din stratul poros, fără colorant adsorbit pe suprafață și ca atare expuse electrolitului, sa observat [132,174] o îmbunătățire semnificativă a factorului de umplere și a tensiunii în circuit deschis, de la 0,38 la 0,72 V. Pasivarea este realizată prin imersarea, timp de 15 minute, în 4-terț-butil-piridină (TBT). Randamentul celulei în care semiconductorul nanoporos este tratat cu TBA scade însă în timp [175], în timp ce în cazul celulei netratate randamentul crește. S-a constatat [175] ca după 200 de ore de funcționare randamentul celor două celule este identic. În schimb, tratarea cu TBA protejează celula de efectele distructive ale apei și alcoolului din aceasta. Tratarea electrodului nanoporos cu alte piridine și amoniac, duce de asemenea la creșterea performanțelor celulei DSSC [174,176,177]. Tratarea suprafeței semiconductorului reduce recombinația, respectiv pierderile de electroni doar de la TiO_2 , nu și de la substratul TCO. Pentru a reduce curentul de întuneric la interfața TCO-electrolit, se poate depune o peliculă de TiO_2 pe substratul de conductor înainte de a se depune stratul poros de TiO_2 . Prin acest tratament [178] s-a observat o mică îmbunătățire a performanței celulei.

Tehnicile care folosesc vidul sunt mai costisitoare, dar permit depunerea de straturi semiconductoare foarte subțiri cu puritate ridicată. Menționăm de asemenea și metoda sol-gel folosită de Burnside și alții [179]. Prin aceasta s-au obținut nanocristale de TiO_2 sub forma de bară, fapt care permite obținerea unei direcții preferențiale a transportului de electroni prin electrodul de TiO_2 .

2.4.2.3. Coloranții sensibilizatori

Absorbția luminii incidente în celule solare cu sensibilizator, bazat pe colorant, are loc datorită colorantului adsorbit pe suprafața electrodului

semiconductor. Pentru a obține un randament ridicat de conversie a energiei lumini în energie electrică, este important ca moleculele de colorant atașate pe suprafața particulei semiconductoare să aibă anumite proprietăți specifice. De asemenea, colorantul trebuie să absoarbă lumina cu lungimi de undă de până la aproximativ 950 nm, adică energia stării excitate a moleculei să fie mai mare cu cca. 1,35 eV decât cea a stării fundamentale [111]. În plus, pentru a micșora pierderile de energie și a mării fototensiunea este necesar ca nivelul excitat al moleculei de colorant adsorbită pe suprafața semiconductorului să fie situată puțin deasupra limitei benzii de conducție a TiO_2 . Injectarea electronului din starea excitată a colorantului în banda de conducție a semiconductorului de tip n trebuie să se facă în timp scurt pentru a depăși ca viteză relaxarea și reacțiile nedorite.

Mai mult, moleculele de colorant adsorbite trebuie să fie suficient de stabile în mediul de lucru pentru a rezista cât mai mult timp expunerii la lumina naturală, să manifeste o bună adsorbție la suprafața semiconductorului și să aibă o solubilitate ridicată în solventul folosit la impregnare.

Deși calitățile cristaline ale semiconductorului sunt importante, pentru a crește randamentul celulelor solare tip DSSC, s-a pus accent în ultimul deceniu, pe îmbunătățirea calităților absorbantului [130], deoarece se pot obține coloranți care să absoarbă la lungimi de undă diferite, de la ultraviolet la infraroșul apropiat. Aceasta face ca lumina din spectrul solar să poată fi absorbită într-o mare măsură.

S-au găsit [180-182] coloranți promițători, cu structura generală de tipul $\text{ML}_2(\text{X})_2$, unde L este 2,2'-bipiridil-4,4'-acid dicarboxilic, M este ruteniu sau osmiu iar X este un halid, cianură, tiocianat (SCN^-) sau apă. Pe lângă aceasta $\text{cis-RuL}_2(\text{NCS})_2$ numit și colorant N_3 , prezintă caracteristici superioare, și este principala opțiune pentru celulele solare cu sensibilizator pe bază de colorant. Cu toate că coloranții pe bază de complecși de polipiridil-ruteniu sunt cei mai eficienți, întrucât absoarb puternic lumina vizibilă și au un bun transfer de sarcină între metal și ligand, până în prezent a fost folosită și o gamă foarte largă de coloranți fără ion metallic în structură [180-182], aceștia fiind mult mai ieftini.

Atât din punct de vedere al prețului de cost, cât și al impactului asupra mediului înconjurător, coloranții pe bază de ruteniu sunt, însă, nepotriviți, încercându-se de către unii cercetători [180,183-187] înlocuirea lor cu coloranți naturali și ecologici, extrași din fructe și plante și care, în general, sunt pe bază de antocianine. În cazul antocianinelor, grupările carbonil și hidroxil, prezente în structura acestora, pot forma legături chimice cu suprafața semiconductorului. Acestea care permit transferul de sarcină. Din păcate, acești coloranți naturali suferă un proces rapid de degradare fotocatalitică pe suprafața semiconductorului, care duce la micșorarea drastică a randamentului. Randamente de conversie de 9,2% au fost obținute [188], în celule DSSC cu electrolit lichid utilizând coumarinul ca și colorant sensibilizator, la AM 1,5. Totuși, în marea majoritate a cazurilor, randamentul este situat la valori de sub 2%.

Absorbantul are, de asemenea, nevoie de grupări funcționale de ancorare pe semiconductor [189,190]. Stabilitatea unor complecși absorbant pe bază de ruteniu, având ca ligand și tiocianatul (ionul SCN^-), a fost studiată în condiții diferite

de temperatură, mediu gazos și umiditate prin spectroscopie UV-VIZ-NIR. Absorbantul adsorbit pe TiO_2 nanoporos, a determinat degradarea în timp a ligandului SCN^- care a fost intensificată în condiții de iluminare. În cazul prezenței apei în sistem, ligandul SCN^- este înlocuit cu ionul OH^- . Acest proces de schimb este, de asemenea intensificat, la iluminare [190]. Grätzel [191] a urmărit autoasamblarea colorantului prin adsorbția sa pe suprafața nanocristalelor semiconductoare. Același efect al autoasamblării colorantului pe substraturi de ITO și CaF_2 a fost studiat și de Södergren [168].

În mod uzual moleculele de colorant sunt atașate pe suprafața semiconductorului nanostructurat prin introducerea electrodului sintetizat în soluția de colorant, frecvent alcool etilic ($2 \cdot 10^{-4} \text{M}$), pentru o perioadă suficient de lungă pentru a asigura impregnarea totală a electrodului [116]. În timpul procesului de impregnare electrodul este sensibil la apă [133]. Pentru a micșora conținutul de vapori de apă din porii electrodului, acesta trebuie încălzit imediat după introducerea sa în soluția de colorant. Cu astfel de celule au fost obținute randamente de peste 10,6 %, în condiții AM 1,5.

2.4.2.4. Electroliti

Ca electroliti, în construcția acestor celule se folosesc lichide ionice cu o bună stabilitate termică la iluminare. Cel mai adesea se folosesc lichide ionice dizolvate în solvenți organici, amestecuri de lichide ionice conținând mici cantități de apă pentru îmbunătățirea conductivității electrolitului și micșorarea rezistenței la transferul de sarcină [192], dar și electroliti solizi formați din materiale plastice cristaline [193-195], mase gelatinoase polimerice ce conțin electroliti [196-198] sau materiale semiconductoare de tip p [199-201].

Electrolitul folosit la celulele solare cu sensibilizator bazat pe colorant conține uzual iodura (I^-) și triiodura (I_3^-) ca pereche redox în solvent, precum și alte substanțe adăugate pentru îmbunătățirea proprietăților electrolitului și a caracteristicii de funcționare a celulei solare DSSC.

De exemplu, ca soluție de electrolit a fost folosit amestecul: 0,6 M iodură de 1-propil-2,3-dimetilimidazol (DMPImI), 0,1 M LiI, 0,5 M 4-t-butilpiridină (t-BuPy) și 0,05 M I_2 în metoxiacetonitril (MeAN) [202].

Folosind ca electrolit amestecul: 0,7 M iodură de L-vinil-3-metilimidazol, 0,1 M LiI, 0,04 M I_2 și 0,125 M 4-r-butilpiridină în 3-metoxipropionitril, au fost obținute celule cu randament de 4,2%. Ca substrat pentru electrodul nanoporos de TiO_2 (10 μm) a fost folosit oțelul inox iar ca fereastră s-a folosit polietilen-sulfonă acoperită cu ITO. Acest randament a fost obținut prin interpunerea unui strat de SiO_x la interfața ITO/oțel. Reflexia luminii de către oțel cu reabsorbția ei duce, de asemenea, la creșterea randamentului.

Wolfbauer și alții [203] a determinat caracteristicile ideale ale electrolitului și ale cuplului redox din electrolitul celulei solare cu sensibilizator bazat pe colorant:

2.4. Materiale pentru celule DSSC; construcția celulei 57

- Potențialul redox să fie favorabil termodinamic (energetic), adică potențialul redox al colorantului să mărească tensiunea de mers în gol a celulei;
- Solventul să aibă solubilitate ridicată pentru a asigura o concentrație mare de purtători de sarcină în electrolit;
- Coeficienții de difuzie din solventul folosit să fie mari pentru a asigura un transport de masă eficient;
- Absența unor absorbții spectrale semnificative în regiunea vizibilă a spectrului pentru a preveni absorbția luminii incidente în electrolit;
- Stabilitate înaltă a formelor redusă și oxidată a cuplului redox pentru a asigura o viață lungă a acestuia;
- Un cuplu reversibil pentru a asigura transferul rapid de electroni;
- Inerție chimică față de toate celelalte componente din celula DSSC.

Stanley [204] a oferit un set de criterii pentru un solvent adecvat, care să permită obținerea unui randament înalt al celulei solare cu sensibilizator bazat pe colorant:

- Solventul trebuie să fie lichid, cu volatilitate scăzută la temperaturi de lucru (-40°-80°C) pentru a evita înghețarea sau expansiunea electrolitului, ceea ce inevitabil ar distruge celula;
- Trebuie să aibă vâscozitate scăzută pentru a permite difuziunea rapidă a purtătorilor de sarcină;
- Cuplul redox să fie solubil în solvent;
- Să aibă o constantă dielectrică mare pentru a facilita dizolvarea cuplului redox;
- Colorantul sensibilizator să nu se desoarbă în solvent;
- Solventul trebuie să fie ieftin și să aibă toxicitate redusă.

Exemple de solvenți folosiți în electroliții din celulele solare cu sensibilizator bazat pe colorant sunt: acetonitril, metoxiacetonitril, metoxipropionitril, glutaronitril, butironitril, carbonat de etilenă și carbonat de propilenă [175,205,206].

A fost, de asemenea, studiat efectul solventului organic folosit asupra cuplului redox I/I_3^- [207]. Pentru depunerea de material între nanoparticule și interfața TiO_2/TCO în scopul îmbunătățirii transferului de sarcină, stratul de TiO_2 sinterizat a fost tratat la 70°C timp de 20 minute într-o soluție de $TiCl_4$ 0,04 M. Ca electrolit s-a folosit amestecul: 0,6 M iodură de 1,2-dimetil-3-propilimidazol (DMPII), 0,1 M LiI, 0,05 M I_2 și 0,3 M 4-t-butilpiridină (TBP) în diferiți solvenți ca: acetonitril (AcN), formamidă (FA), N-metilpirolidonă (NMP), N-metilformamidă (NMF), dimetilsulfoxid (DMSO), N,N-dimetilformamidă (DMF), tetrahidrofuran (THF), dar și amestecuri ale acestora. Colorant a fost utilizat complexul cu denumirea comercială N719. Cele mai bune randamente, cu solvenții puri, s-au obținut cu AcN 7,5 %, apoi DMF și NMF aproximativ (5,5%). Randamentul celulelor solare a fost crescut cu circa 2%, la amestecarea AcN cu THF (20%-volum) și TBP până la 0,3 M, prin creșterea tensiunii în circuit deschis V_{oc} și a factorului de umplere FF . S-a ajuns la concluzia [205] că randamentul este în strânsă corelație cu valoarea DN (donor number) a solventului. Acest număr (DN) este valoarea entalpiei cu semn schimbat,

măsurată în kcal/mol, care este asociată formării unor aducții 1: 1 între baza Lewis considerată și acidul Lewis standard $SbCl_5$, în soluție diluată 1,2 - dicloretan.

Creșterea acestui număr duce la creșterea V_{oc} dar și la scăderea curentului de scurt circuit I_{sc} . Solventul se adsorbe pe suprafața semiconductorului, modificând dispunerea benzilor energetice ale TiO_2 la interfață doar dacă polaritatea sa depășește o anumită valoare. Prin adsorbția solventului cu DN mare pe TiO_2 se împiedică accesul iodului la interfață și, implicit, procesul de reducere a acestuia. O creștere a randamentului de peste 1,7% are loc la adăugarea de TBP în amestecul de AcN și THF. Creșterea polarității solventului duce, totuși, la desorbția colorantului, ceea ce micșorează I_{sc} . Conform autorilor, valoarea optimă a constantei dielectrice a solventului este în jur de 30-50.

S-a observat că creșterea vâscozității de la 0,33 cP la 3,3 cP duce la scăderea curentului de scurtcircuit de la 18,34 mA/cm² la 7,68 mA/cm² prin micșorarea mobilității ionilor. Solventul cu DN mic facilitează transferul electronilor înapoi de la TiO_2 la I_3^- , motiv pentru care AcN a fost amestecat cu NMF și DMF (cu DN mare).

În cazul folosirii soluțiilor apoase de electroliți, valoarea pH-ului soluției are importanță, speciile rezultate din hidroliza apei putând funcționaliza diferit suprafața semiconductorului și, implicit, putând facilita ori inhiba adsorbția speciilor chimice pe suprafață. Astfel, s-a observat că suprafața TiO_2 se încarcă negativ în mediu alcalin și pozitiv în mediu acid [208]. Aceasta se datorește probabil chemosorbției ionilor hidroxil în pozițiile din proximitatea ionului de titan, rămase vacante prin întreruperea periodicității rețelei cristaline cu formarea de grupări Ti-OH. Datele din literatură [209,210] arată că aceste grupări se prezintă ca centri de oxidare prin afinitatea lor pentru golurile din banda de valență. Odată cu scăderea pH-ului, prin intermediul unor legături coordinative, poate avea loc accesul unui proton la o pereche de electroni neparticipanți, aparținând atomilor de oxigen implicați în legătura $Ti-O-Ti$ sau poate avea loc chiar protonarea grupărilor $Ti-OH$ cu formarea de grupări $Ti-OH_2^+$, ce încarcă pozitiv suprafața.

În același timp sunt importante și proprietățile optice ale electrolitului. Triodura absoarbe lumina sub 500 nm, deci concentrația sa în electrolit nu trebuie să fie mare. Acest efect de filtrare poate fi evitat folosindu-se ca aditiv o bază, de exemplu hidroxidul de tetrabutilamoniu (TBAOH), care transformă complexii I_3^- , ce absorb lumina, în ioni slab colorați IO^- care se reduc la electrodul opus în $I^- + OH^-$. Într-adevăr, folosirea TBAOH duce la mărirea randamentului celulei [205].

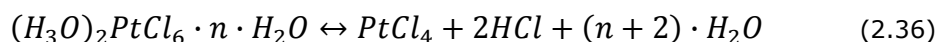
Un alt scop important pentru care se modifică compoziția electrolitului este de a îmbunătăți stabilitatea pe termen lung a celulelor. S-a constatat [211] că adăugarea ca aditiv a MgI_2 și CaI_2 crește toleranța la lumina ultravioletă, îmbunătățind randamentul pe termen lung și timpul de viață a celulelor DSSC.

2.4.2.5. Catalizatorii contraelectrodului

Pentru ca reacția de reducere a triiodurii să fie suficient de rapidă este necesară acoperirea cu catalizatori a contraelectrodului din oxid conductor transparent.

În literatura de specialitate, platina este folosită ca și catalizator aproape în majoritatea cazurilor. Oricum, caracteristica stratului catalizator depinde de modul de depunere a Pt pe suprafața de oxid transparent conductor. Depunerea catalizatorului de platină s-a obținut de exemplu, electrochimic [133], prin bombardare cu ioni [132], pirolitic [212] sau prin metoda acoperirii prin centrifugare (spin coating) [213].

Papageorgiou și alții [214] a dezvoltat o metodă alternativă de depunere a catalizatorului prin descompunerea termică a unor precursori de platină (cloruri, bromuri, cianuri etc.). În esență această metodă presupune pulverizarea (sau întinderea) unei mici cantități de soluție de acid hexacloroplatinic ($[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{PtCl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 5 până la 10 mM, în izopropanol anhidru pe suprafața FTO, urmată de uscarea în aer și calcinarea la 385-400°C timp de 15 minute. Supus încălzirii acidul hexacloroplatinic se descompune la clorura de platină (IV), apoi clorură de platină (II) până la platină metalică.



Electrozii obținuți sunt uniformi cu clustere de platină metalică de dimensiuni nanometrice foarte bine dispersate, fapt care facilitează catalizarea reacției redox I^-/I_3^- .

Acest catalizator are caracteristici cinetice superioare față de catalizatorii obținuți prin metodele obișnuite de depunere a platinei, stabilitate chimică și electrochimică bună în celule și o stabilitate mecanică a suprafeței electrodului remarcabilă. De asemenea, și nu în ultimul rând, contraelectrodul are un preț de cost redus și o transparentă optică bună datorită conținutului scăzut de platină (max. 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) [214].

Proprietățile contraelectrodului de platină afectează direct performanțele celulei DSSC. O densitate de curent de schimb de 0,01-0,2 A/cm^2 este de dorit și este corespunzătoare unei activități electrocatalitice de reducere eficiente a triiodinei.

Deși prezintă proprietăți catalitice excelente, platina are dezavantajul de a fi scumpă. Kay și Grätzel [205] au construit o celula DSSC ce prezintă un interes deosebit datorită faptului că folosește ca și catalizator un contraelectrod din carbon poros. Electrocul din carbon conține uzual un amestec din carbon negru, pulbere de grafit, un liant și particule nanocristaline de TiO_2 .

Inițial, pasta de carbon era compusă din pulbere de grafit (suprafața specifică BET: 36 m^2/g), carbon negru (negru de fum), apă distilată,

carboximetilceluloză (CMC) 6% (procente masice) ca liant și etanol. Pasta astfel obținută era agitată timp de 6 ore, apoi depusă pe substratul de FTO și uscată timp de o oră la 150°C. S-a constatat însă ca rezultate catalitice mult mai bune se obțin dacă la pasta menționată mai sus se adaugă nanopulberi de TiO₂ 6% (care are și rol de liant), amoniac 10% și acid acetic 10%, iar după depunere și uscare este sinterizată la 450°C. Peliculele obținute au o conductivitate ridicată, particulele de carbon negru separând între ele particulele de grafit, și o suprafață rugoasă. Se susține [215] că, datorită suprafeței foarte mari a acestor electrozi nanostructurați, cauzate de negru de fum, acești electrozii sunt la fel de eficienți pentru reducerea triiodurii ca și electrozii de Pt.

Performanțele celulelor DSSC sunt afectate de conductivitatea limitată a stratului de oxid conductor transparent. Pentru ca pierderile rezistive din stratul de oxid conductor transparent să fie mici trebuie ca cea mai lungă distanță dintre punctul fotoactiv și punctul de colectare a curentului să nu depășească 1 cm [205]. Pentru a fi îndeplinite aceste cerințe geometrice se pot folosi paste de argint și/sau folii adezive de cupru pentru extinderea suprafeței de colectare a curentului de pe suprafața TCO. Ținând seama de faptul că electrolitul pe bază de iodină/triiodină este foarte corosiv, atacând majoritatea metalelor ca argintul, cuprul, aluminiul, nichelul chiar și aurul, realizarea unor linii de curent (ca în cazul celulelor cu siliciu) devine o problemă greu de abordat. Din aceeași cauză apar dificultăți și în integrarea mai multor celule DSSC în module [205,216].

Etanșarea celulelor DSSC este problematică din cauza corozivității și volatilității ridicate a electrolitului lichid utilizat în aceasta. Materialul utilizat trebuie să izoleze etanș celula, să fie inert chimic față de electrolit și de celelalte componente ale celulei, să nu permită pătrunderea oxigenului sau a vaporilor de apă în celulă și să adere bine la statul de sticlă, respectiv TCO. Ca materiale izolante se folosesc: adezivi epoxidici, sticlă solubilă (silicat de sodiu), foiță de aluminiu laminată cu foiță de polimer, adezivi siliconici, rășini, etc. [205,216].

Capitolul 3

SINTEZA SOLVOTERMALĂ A NANOPARTICULELOR DE DIOXID DE TITAN

3.1. Introducere

Nanoparticulele de dioxid de titan se pot obține prin diverse metode dintre care amintim: descompunere termică a sărurilor de Ti în flacără de oxigen sau în plasmă, coprecipitare, tehnologii sol-gel, uscare supercritică, solvotermal, expansiune rapidă a soluțiilor supercritice, metode electrochimice, etc. [136-144]. Cum s-a amintit în capitolul 2, cel mai bun control al dimensiunii acestora implică tehnologii de procesare a compușilor titanului în plasmă, în special plasma lentă de radio frecvență, dar mai ales tehnologii de procesare solvotermale. Tehnologiile solvotermale au consumuri mai reduse de energie și costuri materiale mai mici în procesul de sinteză, fiind de fapt metode cvasi-ecologice (făcând abstracție de toxicitatea materialelor utilizate). Față de metodele solvotermale clasice, atât cele asistate (ultrasonic, microunde) cât și cele propuse (imersare și încălzire prin inducție) implică un consum chiar mai redus de energie, și timpi semnificativ mai mici de procesare [149-153, 230].

Prin metodele solvotermal, în urma proceselor de solubilizare a nutrientului - cristalizare pe germene, procese datorate unui gradient de temperatură menținut de-a lungul autoclavei, se pot obține monocristale de calitate foarte bună, cu un control bun al compoziției și de dimensiuni mari. Dimensiunile cristalului depind de timpul de procesare (care poate ajunge până la zeci de zile) și sunt practic limitate doar de dimensiunile geometrice ale zonei de creștere. Principalul avantaj al metodei solvotermale față de alte metode de creștere este acela că se pot obține faze cristaline care nu sunt stabile la temperatura de topire. Pot fi procesate de asemenea materiale care au o presiune de vapori ridicată în apropierea temperaturii de topire. Dezavantajele metodei sunt datorate în special temperaturilor și presiunilor ridicate la care are loc procesul (peste 400⁰C, uneori chiar mai mult, și peste 2.500 atmosfere) lucru care presupune utilizarea unor autoclave scumpe, cel mai adesea unicat. Datorită acestui fapt, metoda solvotermală la presiuni și temperaturi ridicate a fost abordată de relativ puține colective de cercetare, printre care și din România [217-219]. Actualmente, preocupări în această direcție sunt doar la INCEMC Timișoara.

Mineralizatorii folosiți în sintezele solvotermale sunt foarte corozivi, putând ataca pereții autoclavei, impurificând ca atare și produsul de sinteză. Acest lucru impune acoperirea peretelui interior al autoclavei sau plasarea unei căptușeli separate în autoclavă. Căptușelile și capsulele din metale nobile sunt folosite cu succes în cazul mediilor alcaline și neutre, dar sunt scumpe și nu prezintă rezistență

mecanică. Destul de frecvent se utilizează și tuburi închise ermetic din sticlă (cel mai adesea pyrex) sau cuarț ce conțin produsele de reacție, imersate într-un lichid inert chimic dar cu caracteristici apropiate solventului ce se află într-o autoclavă clasică (contrabalansarea presiunii).

Avantajele metodelor solvotermale, în diferitele lor variante, sunt:

- Posibilitatea obținerii de micro și nanostructuri cristaline sau monocristale având înaltă puritate. Acest obiectiv poate fi atins datorită diferențelor de solubilitate între produsul dorit și precursori.
- Posibilitatea obținerii de micro și nanocristale la temperaturi scăzute, datorită transferului de masă realizat de solvent prin solubilizarea precursorilor și formarea cu aceștia de combinații chimice complexe.
- Obținerea suprastructurilor cristaline cu morfologie controlabilă, datorită proceselor de adsorbție specifică a moleculelor solventului sau a agenților tensioactivi pe fețele cristalelor.
- Posibilitatea utilizării de agenți tensioactivi în formă dizolvată pentru controlul morfologiei și a modifiției alotrope a produsului de reacție obținut.
- Posibilitatea sintetizării materialelor cristaline ce prezintă presiuni de vapori ridicate sau a celor care sunt instabile din punct de vedere chimic în proximitatea punctului lor de topire.
- Obținerea materialelor cristaline în condiții ecologice, datorită reacțiilor chimice desfășurate în mediu închis.

Viteza de cristalizare depinde de solubilitatea materialului nutritiv în soluție și de concentrația solubilizantului, ea fiind dată de relația [220]:

$$v = \Delta c \cdot m/S \quad (3.1)$$

unde Δc este concentrația solubilizantului, m convecția masică a acestuia, iar S suprafața cristalului în creștere.

Diagramele presiune-temperatură ridicate experimental pentru apa pură, în câteva condiții de lucru, sunt prezentate în figura 3.1. Din diagrame, se observă că, începând de la o anumită temperatură (dependent de gradul de umplere în %), diagrama $p-T$ este liniară și abruptă, ceea ce înseamnă că începând de la acea temperatură lichidul a umplut întreaga incintă.

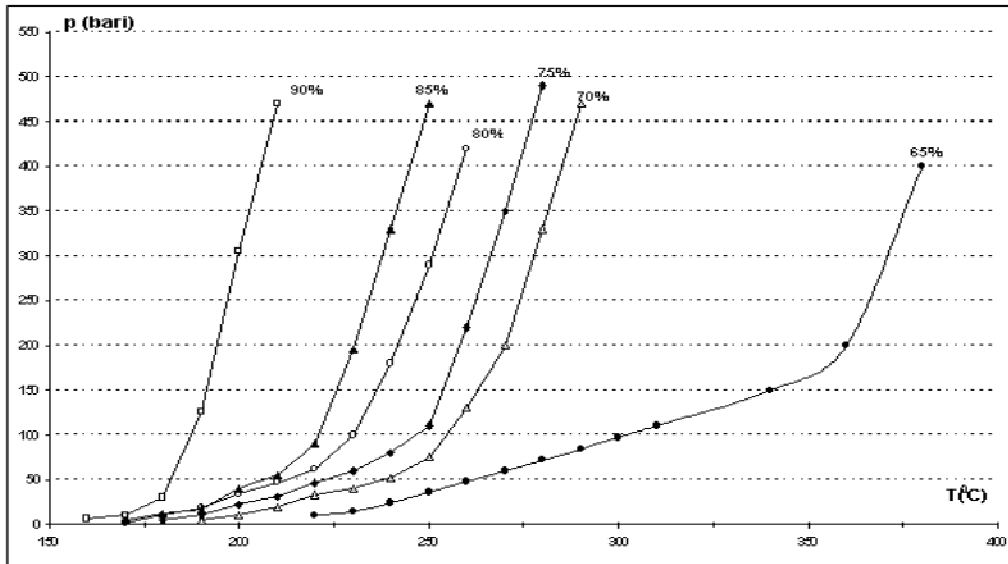


Fig. 3.1. Diagrame presiune-temperatură pentru apă pură, în sistem închis

Unul dintre cele mai importante aspecte ale creșterii cristalelor din soluție este solubilitatea și cinetica creșterii. Cele mai multe eșecuri în încercarea de a crește cristale din soluție se datorează faptului că există o lipsă de date legate de tipul de solvent, solubilitate și interacția solut-solvent. În general, se poate considera că soluțiile solvotermale și solvotermale sunt soluții ideale, cu toate că uneori, datorită interacției puternice dintre componentii soluției există abateri semnificative de la idealitate. În consecință, soluțiile reale diferă de soluțiile ideale și înțelegerea lor necesită o cunoaștere a influenței solventului în procesul dizolvării și cristalizării diferiților compuși. După cum arată majoritatea experimentelor, tipul solventului și concentrația sa determină desfășurarea unui anumit proces, cu caracteristicile sale specifice și importante cum ar fi: solubilitatea materialului inițial, cantitățile de substanțe în fiecare fază, compoziția fiecărei faze, cinetica și mecanismul de creștere etc.

Variația entalpiei libere (energia liberă Gibbs) care reprezintă acea parte din entalpie care se poate transforma în alte forme de energie, este data de relația:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K$$

sau:
$$K = \exp(-\Delta H/T) \exp(\Delta S/R) \quad (3.2)$$

unde: ΔH - variația entalpiei, T - temperatura termodinamică, ΔS - variația entropiei, R - constanta universală a gazului ideal, iar K este constanta de echilibru.

Expresia de mai sus ne arată influența entalpiei și entropiei asupra constantei de echilibru; deci entalpia și entropia de dizolvare (la p și T constante) este diferită pentru diferiți solvenți. De asemenea solubilitatea uneia și aceeași specii solide se schimbă cu solventul. Nu există nici o teorie care să poată explica și

estima solubilitatea într-o soluție reală, chiar dacă multe din problemele legate de solubilitate pot fi explicate pe baza principiilor și legilor fizico-chimice. În unele cazuri se poate folosi legea empirică conform căreia solubilitatea este mai mare în solvenții cu constantă dielectrică mai ridicată și cu tipuri de legături chimice care sunt asemănătoare cu cele ale solutului. Deviațiile de la aceste reguli au loc în cazul în care apar interacțiunile specifice între substanța solidă și solvent.

Creșterea cristalelor pe germeni sau prin nucleație spontană are loc dacă se utilizează solvenți aleși pe baza unor considerente fizico-chimice. Pentru alegerea celui mai potrivit solvent trebuie asigurate următoarele condiții:

- variație relativ constantă a solubilității compușilor cu temperatura și presiunea;
- potențialul redox specific al mediului să asigure existența unor ioni de valență cerută;
- să formeze complecși mobili, ușor solubili în soluție;
- o cantitate specifică din valoarea absolută a solubilității compusului să devină cristalizată;
- congruența dizolvării compușilor test;
- solventul trebuie să aibă vâscozitatea dorită, toxicitate minimă și activitate corozivă foarte mică asupra autoclavei.

Interacția dintre solut și solvent se numește solvatare. Moleculele de solvent devin legate de moleculele de solut care se dizolvă, iar speciile care rezultă conținând moleculele de solvent se numesc solvați. Depinzând de reactanți, legătura dintre solvent și solut poate prezenta diferiți factori specifici (coordinație) sau nespecifici (electrostatică), iar un proces de solvatare de diferite intensități include forme foarte variate. Totuși nu este posibil să găsim un singur parametru fizic al solventului care să caracterizeze întreg procesul de solvatare. Ionii simpli pot diferi considerabil în structura lor electronică, sarcină și raze. De aceea ionii solvatați pot fi de asemenea foarte diferiți în ceea ce privește numărul de molecule de solvent legate de ioni (numărul de solvatare), forța care dă naștere legăturii și proprietățile chimice rezultante (există diferite moduri de a determina numărul de solvatare cum ar fi: măsurători de vâscozitate, pH, măsurători de conductivitate, măsurători de densitate, etc.). Procesul de solvatare este rezultatul diferitelor tipuri de asociații complexe care se formează între componenții solventului și solutului.

Dacă în soluția de bază, pe lângă reactanți și solvent, se introduc și anumite tipuri de impurități, atunci aceste asociații dintre componenți devin și mai complexe ducând în general la complicarea proceselor de creștere, implicit la micșorarea vitezei de creștere și a calității cristalului obținut. Există însă cazuri când adaosul de material străin contribuie în mod pozitiv la creștere. O categorie de astfel de materiale sunt mineralizatorii care nu sunt incorporați în structura cristalului obținut, dar care măresc solubilitatea precursorilor (de exemplu adaosul de KCl în soluția de hidroxid de sodiu utilizată la obținerea cristalelor de α -cuarț).

Cristalizarea și nucleația sunt de asemenea parametri importanți al formării cristalelor. Studiile teoretice și experimentale au arătat că procesul de cristalizarea

se caracterizează prin formarea în prima etapă a unor cristale mici numite centre de cristalizare sau nuclee de cristalizare, care apoi se dezvoltă în cristale mai vizibile.

Formarea germenilor de cristalizare este condiționată de realizarea unei stări de neechilibru prin modificarea parametrilor termodinamici de echilibru. Această stare de neechilibru corespunde subrăcirii soluțiilor. Suprasaturarea soluțiilor poate fi realizată și izoterm prin evaporarea unei părți din solvent.

Gradul de neechilibru al unui sistem metastabil se exprimă în cazul topiturilor prin mărirea subrăcirii:

$$\Delta T = T_{top} - T \quad (3.3)$$

în cazul soluțiilor prin mărirea suprasaturării:

$$\Delta C = C - C_{sat} \quad (3.4)$$

iar în cazul fazelor gazoase (vapori) prin diferența de presiune:

$$\Delta p = p - p_{sat} \quad (3.5)$$

În aceste expresii, T_{top} , C_{sat} și p_{sat} se referă la mărimile termodinamice de echilibru, iar T , C și p reprezintă valorile efective ale parametrilor sistemului. Pentru compararea a două sisteme se folosesc mărimile relative; de exemplu în cazul suprasaturării se folosește fie $(C - C_{sat})/C_{sat}$, fie C/C_{sat} .

Răcind o soluție nesaturată până la temperatura de saturație, procesul de cristalizare nu are loc decât dacă există introdus în sistem un germene pe care să se producă cristalizarea. Formarea spontană a germenilor de cristalizare se produce dacă are loc o răcire avansată a soluției (subrăcire), ajungându-se într-o stare termodinamică metastabilă. Spre deosebire de soluțiile care cristalizează spontan la temperatura de saturație, soluțiile metastabile se pot păstra un timp fără formarea germenilor cristalini. Perioada de stabilitate cunoscută și sub numele de perioadă de inducție, poate varia de la zecimi de secunde până la câteva luni. Ea depinde de o serie de factori cum sunt natura substanței dizolvate și a dizolventului, mărirea suprasaturației, prezența în sistem a unor impurități solubile, acțiuni mecanice asupra sistemului, etc.

Formarea germenilor din faza omogenă ca urmare a suprasaturării reprezintă nucleația omogenă. Cristalizarea poate fi produsă însă prin nucleație eterogenă, adică prin introducerea în soluție a unor semințe (germeni de cristalizare).

Făcând în continuare referire doar la materialele nanocristaline, atât sinteza solvotermală cât și cea solvotermală constau în introducerea în autoclavă a precursorilor, urmată de încălzirea acestora, până când temperatura și presiunea autogenerată de încălzire duc la cristalizarea substanțelor aflate în soluție. Controlul judicios al temperaturii, presiunii, duratei procesului, gradului de umplere al autoclavei și al concentrației precursorilor permit obținerea de nanocristale cu dimensiunile și tipurile de cristalizare dorite.

Formarea germenilor prin cristalizare spontană reprezintă un proces complex, spre deosebire de transformarea de fază (cristalizarea pe germeni), și constituie un proces discontinuu la scara microscopică. Nucleația spontană se realizează într-un interval al parametrilor termodinamici și într-o perioadă variabilă de timp. În acest sens se poate spune că prin suprasaturare în soluții se formează

agregate de particule cu o structură proprie care se află într-un echilibru cinetic cu soluția. Odată cu creșterea suprasaturației crește gradul de asociere al particulelor și se formează subnuclee, cu o durată de existență redusă în sensul că ele se pot distruge în anumite părți ale soluției datorită fluctuațiilor spontane și locale de concentrație și se pot reface în alte părți. Cristalizarea și nucleația pot fi puternic afectate și de impurități sau de dopantul cu care se lucrează. Efectul impurităților asupra cristalizării și nucleației nu se mai poate neglija dacă interacția dintre moleculele de impuritate și faza cristalină principală este aproape la fel de puternică ca și interacția dintre moleculele și ionii fazei principale.

3.2. Metode solvotermale de obținere a nanocristalelor de TiO₂

3.2.1. Metoda solvotermală clasică (MSC)

Metoda solvotermală s-a dovedit a fi una din cele mai bune metode de obținere a particulelor de TiO₂ cu morfologie controlată, prezentând omogenitate în compoziție și un grad ridicat de cristalinitate. Printre avantajele metodei menționăm faptul că aceasta favorizează diminuarea gradului de aglomerare a particulelor, permite controlul asupra morfologiei particulelor, particulele au o distribuție dimensională relativ redusă și fazele obținute prezintă o bună omogenitate. Metoda permite obținerea unui produs cristalin omogen în mod direct la o temperatură de reacție relativ scăzută (sub 300°C).

Creșterea nanocristalelor și procesarea materialelor în condiții solvotermale necesită o autoclavă capabilă să reziste la temperatură și presiune înaltă precum și la acțiunea corozivă a solvenților. S-a studiat detaliat obținerea solvotermală în condiții de temperatură și presiune redusă a particulelor de TiO₂ precum și influența diferiților parametri, ca de exemplu temperatura, presiune, timp, grad de umplere, tipul solventului, pH etc. [221].

Presiunea, temperatura și rezistența la coroziune sunt cei mai importanți parametri de care trebuie ținut cont în alegerea unei autoclave. Dacă reacția are loc direct în aceasta, rezistența la coroziune reprezintă primul factor ce determină alegerea materialului autoclavei. Materialele cele mai adecvate sunt aliajele care prezintă rezistență mare la coroziune, cum ar fi oțelurile inoxidabile austenitice, superaliajele bazate pe fier, nichel, cobalt, precum și titanul și aliajele sale. Proprietățile critice pentru materialul folosit la construcția autoclavei sunt: rezistența de rupere la fluaj, întinderea și rezistența de rupere la întindere. Din acest punct de vedere superaliajele și aliajele titanului sunt mai rezistente decât oțelul inoxidabil, chiar și la temperaturi mari. În plus aliajele titanului sunt mai rezistente la coroziune, putând fi folosite până pe la 300°C [222].

Obținerea nanocristalelor de TiO₂ a fost realizată în autoclave mici de tip Morey, cu un volum de 300 cm³, prevăzute cu căptușeală de teflon. Sinteza a fost

3.2. Metode solvotermale de obținere a nanocristalelor de TiO_2 67

efectuată la temperaturi mai mici de 250°C și presiuni sub 100 bar, încălzirea făcându-se atât în etuve termostatate (Heraeus 6060UT, SNOL LFNE60) cât și în cuptoare clasice cu încălzire rezistivă comandate de PC prin intermediul de regatoare de temperatură (Eurotherm 3504). Instalația experimentală de obținere a nanoparticulelor de TiO_2 prin metoda solvotermală clasică împreună cu sistemele de achiziție și control este prezentată în figura 3.2. Temperatura de sinteză (implicit presiunea) și pH-ul dictează faza cristalină și proprietățile fizico-chimice a produsului final.



Fig. 3.2. Instalație experimentală de obținere a nanoparticulelor prin metoda solvotermală clasică împreună cu sistemele de achiziție și control.

Sinteza a pornit de la geluri amorfe de $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, în apă distilată pură sau alcool, fie în prezența diferiților mineralizatori ca hidroxizi, cloruri, azotați sau fluoruri ale metalelor alcaline la diferite valori de pH. Ca precursori pentru titan au fost utilizați atât alcoxizi (alcoolați), cât și săruri ale titanului. Sinteza dioxidului de titan pur sau dopat a fost efectuată în mediu acid la diverse valori ale pH-ului, în funcție de caracteristici morfologice și structurale dorite ale produsului finit.

3.2.2. Metoda solvotermală asistată ultrasonor (MAU)

Motivul folosirii ultrasunetelor în mediul de creștere a nanocristalelor este faptul ca producerea cristalizării nanostructurilor din gel amorf, de exemplu, este favorizată în câmp ultrasonic și apare la temperaturi și presiuni mult mai mici decât în metoda solvotermală clasică. Viteza de cristalizare e mărită prin creșterea numărului centrilor de nucleație iar alimentarea acestora cu molecule noi din soluție e îmbunătățită prin agitația produsă de ultrasunete. Pe de alta parte, fenomenul de cavitație controlată din mediul de creștere împiedică creșterea de cristalite mari, respectiv formarea de conglomerate din nanocristale. Se obțin astfel nanocristale cu o bună uniformitate dimensională. Prin modificarea parametrilor de lucru (temperatură, presiune, intensitate a câmpului ultrasonic și timp de creștere) se obțin nanocristale cu dimensiuni variate și comportamente diferite. Au fost utilizate atât autoclave ultrasonate ca ansamblu cât și autoclave în care a fost imersată sonotroda prin etanșare în punct nodal [152]. În cazul în care sonotroda pătrunde în interiorul autoclavei, ultrasunetele sunt aplicate direct mediului de lucru. În acest mod, întrucât nu este nevoie să fie ultrasonată întreaga autoclava, fenomenul de cavitație controlată în soluția lichidă din autoclava apare la puteri aplicate mult mai mici, de ordinul a câțiva wați, în loc sute de wați, iar eficacitatea procesului este simțitor mărită.

Au fost utilizate trei generatoare de frecvență cuplate cu transductoare piezoelectrice:

- un generator de putere în semipunte cu transformator de curent, pilotat de un oscilator cu frecvență reglabilă și impuls modulat în durată. Puterea și frecvența sunt reglabile manual. Frecvența de lucru a fost aleasă în jurul valorii de 20 kHz, datorită traductorului piezoelectric existent. Amplificatorul de AF, cuplat cu traductorului piezoelectric prin intermediul unui transformator ridicător de tensiune, asigură puterea de ultrasunete necesară procesului.
- un generator intern PC pe slot PCI cu softul de generare și măsură aferent, cuplat la un amplificator de putere AF cu banda de frecvență de până la 50 kHz (Phonic MAX860). Fiind versatil să lucreze la două frecvențe 20 kHz respectiv 40 kHz utilizându-se transductoare de tip PZT adecvate (PCM 40 OD, PCM 41 OD) și sonotrode pentru ultrasunete proiectate și realizate de noi. Cuplajul dintre amplificatorul de audiofrecvență și traductorul piezoelectric a fost realizat prin intermediul unui transformator electric ridicător de tensiune cu raport 1/12 pe miez de ferită.
- un generator Cole-Palmer EW-04711-45, pe frecvența de 20 kHz, cu putere reglabilă (max. 750 W), timp reglabil și control de temperatură.

Transductoarele de ultrasunete sunt de tip piezoelectric (PZT), duble, cu diametrul de 50 mm respectiv 38 mm și grosimi de 4-6 mm (PCM 40 OD, PCM 41 OD). Pe fața de sus a traductorului este fixată o piesă din oțel, cu bune proprietăți acustice, de lungime $\lambda/4$, cu rol de reflector. Această piesă dictează frecvența de rezonanță a ansamblului ultrasonic. În partea de jos se afla un tronson de aluminiu

sau alt metal cu rol de transformator acustic care transmite mai departe oscilațiile ultraacustice.

Concentratorul de ultrasunete (sonotroda) este un concentrator de tip cilindric în trepte. Prin trecerea de la un diametru de 50 mm (38 mm) la un diametru de 20 mm (15 mm) se obține o creștere a amplitudinii oscilației de $(50/20)^2 = 6,25$ ori (6,41 ori) pentru frecvența de 20 kHz, respectiv $(38/7)^2 = 29,47$ ori pentru frecvența de 40 kHz, suficientă pentru scopul propus. Sonotroda este confecționată din duraluminu sau un oțel cu bune proprietăți acustice. La jumătatea lungimii acesteia, care corespunde cu lungimea de undă a oscilației și care este specifică pentru fiecare frecvență și material (datorită vitezei diferite de propagare a undelor acustice în fiecare material în parte), unde are loc și saltul de diametru, se afla un nod de oscilații. În dreptul acestui nod s-a prevăzut un guler de fixare a ansamblului traductor – transformator acustic - sonotrodă pe șasiul instalației. Capătul inferior al sonotrodei metalice în zona nodală este prelungită cu un tronson de lungime $\lambda/2$ (pentru ventru) din material inert din punct de vedere chimic și cu conductivitate termică scăzută, care ajunge în interiorul autoclavei. Acest lucru împiedică pierderile de căldură prin conducție termică prin sonotrodă, evită gradientii de temperatură nedorii din autoclavă și protejează traductorul piezoelectric de supraîncălzire. Cilindrul este prelucrat la un diametru de cca 20 mm pentru 20 kHz (respectiv 7 mm pentru 40 kHz). La jumătatea lungimii, s-a prevăzut o zona puțin îngroșată, cu diametru de 20,9 mm (7,4 mm) și de o rugozitate sub 1,6 μm . Aceasta este zona în care sonotroda pătrunde în autoclavă și se etanșează cu o garnitura specială de tip Kalrez® 4079 care rezistă la presiunile și temperaturile din incintă.

Autoclavele au fost confecționate din oțel austenitic. Au forma cilindrică, cu dimensiuni exterioare de \varnothing 70 mm L 200 mm, cu o incintă interioară tot cilindrică, de dimensiuni \varnothing 45 mm L 180 mm (pentru 20 kHz), respectiv \varnothing 30 mm L 100 mm (pentru 40 kHz). Autoclava este închisă cu un capac din oțel, înfiletat pe corpul acesteia. Autoclava este căptușită interior cu o cămașă din teflon, inertă chimic. În cazul metodei solvotermale asistată ultrasonor cu imersarea sonotrodei în mediul de reacție în capac este prevăzută o gaură cu un locaș care conține garnitura de etanșare și pe unde trece sonotroda cilindrică. Zona care conține soluția de lucru e în contact termic cu un termocuplu tip K prin intermediul unui multimetru UT70B interfațat PC, pentru măsurarea și controlul temperaturii.

Cuptorul este de forma cilindrică, cu putere de 600 W, alimentat la rețeaua de 220 V, 50 Hz c.a. prin intermediul unui sistem de măsurare și control a temperaturii autoclavei. Întreg procesul de încălzire, menținere la temperatura dată și răcire este controlat și înregistrat pe computer. Computerul înregistrează de asemenea și regimul ultrasonic la care este supusa soluția (frecvență, putere, durată, etc.), și permite astfel automatizarea procesului. În figurile 3.3 – 3.6 sunt prezentate instalațiile de sinteză a nanomaterialelor prin metoda solvotermală asistată ultrasonic.

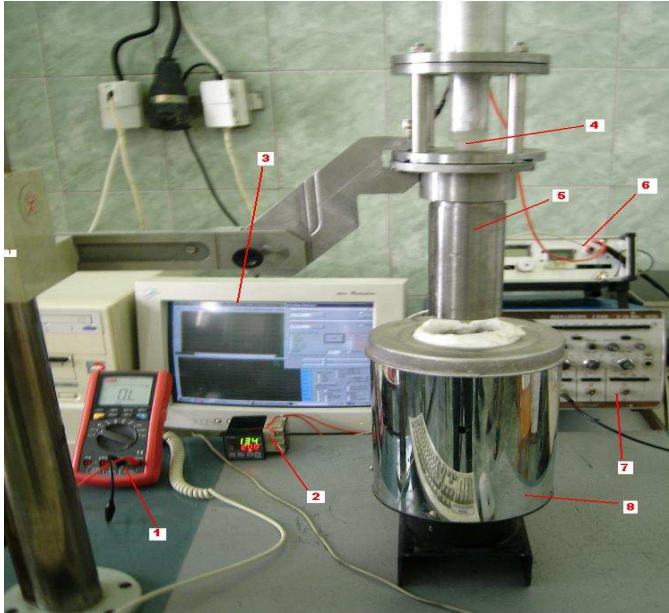


Fig. 3.3. Instalație experimentală de obținere a nanoparticulelor prin metoda solvotermală asistată ultrasonic (20 kHz, sonotrodă imersată)

LEGENDĂ

1. Multimetru digital cu interfață PC
2. Controller temperatură
3. Sistem achiziție date
4. Sonotroda de sticla
5. Autoclavă oțel
6. Generator AF
7. Osciloscop
8. Cuptor

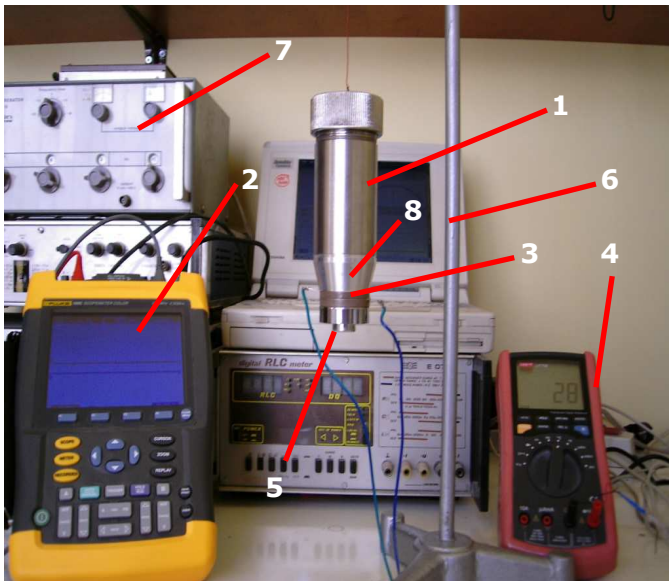


Fig. 3.4. Instalație experimentală de obținere a nanoparticulelor prin metoda solvotermală asistată ultrasonic fără sonotroda imersată (autoclava este ultrasonată)

LEGENDA:

1. Autoclavă oțel
2. Osciloscop
3. Traductoare electro-acustice (PZT)
4. Multimetru digital interfațat PC
5. Reflector ultraacustic
6. Sistem achiziție date
7. Generator AF
8. Dispersor

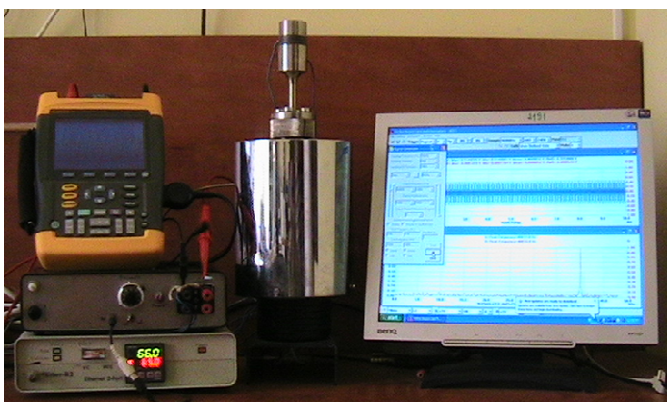


Fig. 3.5. Instalație experimentală de obținere a nanoparticulelor prin metoda solvotermală asistată ultrasonic cu generator comandat de PC (pentru 40 kHz)



Fig. 3.6. Instalație experimentală de obținere a nanoparticulelor prin metoda solvotermală asistată ultrasonic cu generator Cole-Palmer EW-04711-45, pe frecvența de 20 kHz împreună cu sistemele de achiziție și control

3.2.3. Metoda solvotermală în câmp de microunde (MSM)

După cum am menționat, în cazul metodei solvotermale clasice, încălzirea autoclavei se realizează în cuptoare încălzite rezistiv. Creșterea temperaturii din interiorul autoclavei se obține pe baza unui program prestabilit pentru fiecare sinteză, prin radiație-convecție de la elementul rezistiv la pereții elementului de încălzit (autoclava). Ca atare transferul de energie de la elementul încălzitor (rezistența electrică) la elementul de încălzit este lent și prezintă de asemenea o inerție semnificativă. Conductivitatea termică a materialului autoclavei are și el o valoare limitată - ca atare apare o întârziere între temperatura suprafeței acesteia și cea din interiorul ei. În cazul autoclavelor de tip Morey, fenomenul este chiar mai

pronunțat datorită materialului căptușelii, care are o conductivitate termică scăzută. Este posibil așadar ca până la atingerea temperaturii de lucru să apară faze staționare care afectează atât procesul de creștere și tranziție a cristalelor cât și dispersia lor dimensională (în sensul creșterii acesteia).

Pentru temperaturi de procesare nu foarte ridicate și presiuni acceptabile (200°C, 80 atm), condiții la care se pot utiliza autoclave dielectrice transparente pentru radiația de microunde (teflon, cuarț sau corindon sinterizat), metoda solvotermală în câmp de microunde oferă avantaje certe. Consumul de energie este mult redus datorită faptului că încălzirea are loc direct în mediul de reacție prin absorbția radiației de microunde de către acesta și datorită pierderilor cauzate de convecție care sunt relativ mici (pereții autoclavei rămân reci datorită conductivității termice slabe a acestora). Din cauza încălzirii foarte rapide „în situ”, durata de sinteză este mult mai mică și temperatura din interior poate fi controlată prin intermediul puterii debitate de generatorul de microunde. Practic, în procesul de încălzire metoda nu prezintă inerție termică. În schimb, la răcire, datorită conductivității termice mici a materialelor din care este construită autoclava, inerția termică este semnificativă. Acest lucru duce la mărirea dispersiei dimensionale a nanocristalelor sintetizate. O soluție care să permită reducerea dispersiei dimensionale a nanocristalelor sintetizate obținute este ultrasonarea *in situ* [223].

Unul dintre parametrii dificil de măsurat în procesarea solvotermală cu microunde este temperatura. Măsurarea temperaturii trebuie făcută direct în interiorul autoclavei și nu pe pereții sau în vecinătatea sa, în condițiile în care microundele încălzesc însăși mediul de sinteză (din interior). Gradientii termici mari ce apar în timpul încălzirii cu microunde fac dificil controlul temperaturii probei folosind un singur punct de măsurare. Metodele convenționale de măsurare a temperaturii, folosind termocuple sau termorezistențe, nu sunt adecvate deoarece prezența unor metale în mediul cu microunde cauzează interferențe electromagnetice, care duc la distorsionarea câmpului electric, cu concentrări locale mărite ale liniilor de câmp și care au drept consecință încălzirea locală suplimentară (chiar până la ambalarea termică). Măsurările optice presupun cunoașterea curbei emisivitate - temperatură pentru probă, dar în funcție de proprietățile optice și dimensiunea probei, emitanța sa poate face sensibilă radiația optică la mediul înconjurător mai rece din jurul probei [224]. Încălzirea uniformă este dificil de obținut în cuptoarele multimod. Acest prag apare datorită modulului neprevăzut în care se modifică în timp parametri care afectează uniformitatea. În consecință, sunt folosite o serie de tehnici suplimentare pentru a favoriza încălzirea uniformă. Ele includ agitatoarele metalice de moduri pentru a se excita cât mai multe moduri de oscilație; scanare de suprafață pentru a direcționa energia asupra regiunii de interes; deplasarea probei și în unele cazuri încălzirea hibridă prin metode convenționale pentru a înlocui pierderile de suprafață, în aplicatorii cu bandă rulantă deplasarea este inerentă, în ceilalți proba se poate roti, mișca pe o orbită sau translata orizontal sau vertical.

O altă abordare pentru a îmbunătăți încălzirea uniformă constă, la cuptoarele cu microunde recente, utilizarea de frecvență variabilă. Probele pot fi

încălzite la o frecvență fixă, cu ajustări ce țin cont de modificarea caracteristicilor probei ori cu baleierea continuă a unui spectru de frecvențe [225]. Discuțiile referitoare la proprietățile fundamentale ale microundelor sunt axate în special asupra generării și propagării microundelor, precum și interacțiunii lor cu substanța. Interacțiunea dintre microunde și material are loc în principal datorită a trei procese: încărcarea spațială cu sarcină datorată conducției electronice, polarizarea ionică datorată vibrațiilor în IR- îndepărtat și rotația dipolilor electrici [226].

Materialele care sunt adecvate încălzirii în câmp cu microunde sunt cele polarizabile sau au dipoli care se reorientează rapid. În cazul dielectricilor, polarizarea acestora poate fi de deplasare (electronică sau ionică – proprie materialelor diaelectrice) sau de orientare dipolară (în cazul în care molecula este polară - tipică materialelor paraelectrice). Aceste polarizări pot fi temporare, cvasipermanente sau permanente. Reorientarea electronică sau distorsiunea dipolilor permanenți sau induși ca urmare a interacțiunii cu microundele duc la încălzirea materialului. Permittivitatea complexă este o măsură a abilității unui dielectric de a absorbi și a înmagazina energia electrică, cu partea reală caracterizând penetrarea microundelor în material, iar partea imaginară indicând abilitatea materialului de a stoca energia.

Pentru încălzirea dielectrică, densitatea de putere pe unitatea de volum este dată de:

$$p = \omega \cdot \varepsilon_r'' \cdot \varepsilon_0 \cdot E^2 \quad (3.6)$$

unde: $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ este pulsația, ε_r'' este partea imaginară a permittivității relative complexe, ε_0 este permittivitatea vidului iar E este intensitatea câmpului electric. Din relația 3.6 se observă că partea imaginară a permittivității relative complexe este măsura capacității unui material dielectric de a converti energia câmpului electromagnetic de microunde în căldură.

Încălzirea stabilă în câmp de microunde depinde de viteza de absorbție a puterii radiației din câmpul de microunde în mediul de reacție și capacitatea acestuia de a disipa căldura rezultată. Creșterea rapidă cu temperatura a factorului de pierderi în dielectric este principala cauză a instabilității termice și a neuniformității temperaturii. De aceea, deși încălzirea uniformă în câmp de microunde este argumentul cel mai des folosit în favoarea metodei, încălzirea neuniformă este adesea o realitate în cazul multor materiale, chiar la viteze mici de încălzire. S-au făcut câteva încercări pentru a stabili condițiile în care are loc ambalarea termică și cum poate fi aceasta controlată [227]. Regimul de stabilitate a fost exprimat luând în discuție pierderea de căldură și accelerarea puterii absorbite odată cu creșterea temperaturii. Regimul stabil a fost posibil în condițiile unei disipări termice rapide sau a unei dependențe scăzute cu temperatura a factorului de pierderi dielectrice [228].

Montajul experimental se compune, în principiu, dintr-un cuptor cu microunde în care se află plasată autoclava (respectiv, sistemul de autoclave) în care se desfășoară procesul de sinteză solvotermală. Avantajul evident, față de sistemele clasice solvotermale, constă în încălzirea directă a mediului de reacție prin expunerea la câmpul de microunde. Viteza de creștere a temperaturii este foarte

mare (de ordinul a zecilor de grade pe minut), fapt ce duce la eliminarea efectelor nedorite și ale fenomenelor tranzitorii la temperaturi intermediare. Materialele luate în considerare pentru confecționarea de autoclave sunt cele cu pierderi dielectrice mici la frecvența de 2,45 GHz generată de magnetronul din cuptorul de microunde. Se pot folosi materiale ceramice, sticla, materiale plastice, teflon. Noi am utilizat autoclave confecționate din teflon (material ușor de prelucrat) cu dimensiuni exterioare de \varnothing 50 mm L 140 mm și o incintă interioară de 80 cm³ (diametrul interior \varnothing 30 mm).

Cuptorul cu microunde utilizat are în componență un magnetron de putere medie, (700 W, 2,45 GHz) și un subsansamblu de rotire a probei. Comanda magnetronului, pentru a obține un câmp de microunde cu putere variabilă, se realizează prin alimentarea cu tensiune variabilă, începând de la tensiunea minimă necesară amorsării oscilațiilor în cavitățile rezonante ale magnetronului. S-a păstrat sistemul de alimentare al filamentului magnetronului, în timp ce partea de alimentare cu înaltă tensiune a acestuia a fost prevăzută (în primarul transformatorului ridicător de tensiune) cu un autotransformator reglabil. Prin creșterea tensiunii din primarul transformatorului ridicător care alimentează magnetronul, tensiunea pe magnetron rămâne aproape constantă, dar crește intensitatea curentului prin acesta și implicit puterea câmpului de microunde generat. Acest lucru permite obținerea unei puteri continue variabile a câmpului de microunde, în limitele a 10-120% din puterea nominală.

Temperatura se măsoară direct cu un termocuplu tip K (cu UT70B), bine ecranat, iar tensiunea furnizată de acesta se aplică unui controller de temperatură. Acesta, pe lângă afișarea și înregistrarea temperaturii, poate fi adaptat și pentru controlul alimentării magnetronului.



Fig. 3.7. Instalație de obținere a nanocristalelor prin metoda solvotermală în câmp de microunde

1. Sistem de achiziție a datelor și centralizare a rezultatelor
2. Controller de temperatură
3. Multimetru digital cu interfață PC
4. Autoclavă din teflon
5. Dispozitiv pentru omogenizarea câmpului de microunde
6. Termocuplu tip K cuplat la UT70B
7. Cuptor cu microunde
8. Voltmetru tensiune magnetron

De asemenea a fost utilizat un cuptor cu microunde dedicat sintezelor tip BERGHOF, prezentat în figura 3.8. El este conceput să lucreze la presiuni de până la 100 bar și temperaturi de până la 260°C, cu reglare continuă. Măsurarea temperaturii se face cu un termometru cu senzor în IR, ținând cont de emisia termică a conținutului din autoclavă. Puterea radiației de microunde este furnizată de un magnetron de 2,45 GHz, într-un domeniu continuu de 1000 W. După ce proba

a ajuns la temperatura dorită, puterea este repetitiv ajustată prin intermediul unui controler de temperatură, evitându-se automat fenomenul de ambalare termică. Autoclavele sunt din material dielectric (DAP-60K, 60 ml), inert chimic, rezistă la presiuni de până la 100 bar și conțin un sistem care cedează la presiuni mai mari decât valorile la care au fost proiectate. În acest mod, posibila explozie a acestora este controlată iar eventualii vapori rezultați în urma prezumtivului incident sunt colectați într-un alt vas integrat în sistemul de fixare.



Fig. 3.8. Cuptor cu microunde de laborator interfațat PC (BERGHOF) cu până la șase autoclave.

Deși metoda prezintă mare interes în sinteza solvotermală, ea este neaplicabilă la sinteza solvotermală mai ales acolo unde solventul nu prezintă polarizare de orientare.

3.2.4. Metoda solvotermală rapidă prin imersarea autoclavei (MIA)

În metodele solvotermale clasice, asistate ultrasonor, în câmp de microunde, sau combinate, cantități relativ mari (sute de grame) de substanțe precursorale sunt introduse în autoclave metalice sau dielectrice, inerte din punct de vedere chimic și dimensionate astfel încât să reziste la presiunile și temperaturile de lucru. Autoclavele sunt introduse în cuptoare cu încălzire clasice, de regulă rezistivă, sau în cuptoare cu microunde pentru a atinge temperatura necesară cristalizării. Încălzirea a fost efectuată în unele cazuri doar cu ajutorul radiației fotonice prin plasarea autoclavei în al doilea focar al unor oglinzi plan eliptice (în primul focar fiind amplasate becuri halogen tip baghetă) [229-231]. După menținerea pentru o perioadă de timp (aleasă) la parametri (p, T) doriți urmează răcirea, în marea majoritate a cazurilor chiar în interiorul cuptorului. Aceste metode au însă câteva dezavantaje majore:

- timpii de obținere a unei șarje sunt mari, datorită inerției termice a autoclavei sau a ansamblului cuptor-autoclavă;
- încălzirea și răcirea soluției din autoclavă sunt procese lente și dependente de conductivitatea termică a materialului autoclavei, ca atare, este greu de controlat

procesul de sinteză, în sensul că prin menținerea precursorilor la temperaturi intermediare, un timp relativ lung, pot apărea cristalizări în faze nedorite.

- sunt dificil de procesat cantități mici de substanță, câtă vreme este nevoie de un anumit grad de umplere al autoclavei. Acest lucru duce la consumuri inutile de precursori, în special în perioada/etapa de cercetare, când se caută de fapt tehnologia optimă de obținere a unui anumit tip de substanță, și când este nevoie de a se efectua un mare număr de probe într-un timp cât mai scurt și cu consumuri minime;
- nanoparticulele cristalizate prematur pot crea conglomerate sau pot cristaliza în forme sau faze nedorite.

Aceste dezavantaje pot duce la neuniformități semnificative atât în distribuția dimensională a nanopulberilor obținute cât și în ceea ce privește puritatea fazei cristaline dorite.

S-a impus ca atare dezvoltarea, cel puțin în faza de cercetare, a unui procedeu solvotermal nou și rapid de obținere a nanocristalelor în cantități mici și medii, care elimină dezavantajele de mai sus. Soluția găsită de noi a fost cea de imersare a autoclavelor (sau bateriilor de autoclave) într-o baie de săruri euctetice sau uleiuri siliconice, preîncălzite la temperatura dorită de procesare, menținerea pentru o perioadă de timp în aceste condiții, urmată de răcirea bruscă sub jet de apă. Procedeu este nou, fără referințe bibliografice, ca atare face obiectul unei cereri de brevet de invenție [232].

În esență, instalația experimentală este compusă practic din autoclavă (sau baterie de autoclave), introdusă în colivie metalică din motive de siguranță, și baia de încălzire, prevăzută cu sistem de termostatare. Autoclava are volum redus (figura 3.9), de sub 300 mL și este realizată din sticla Pyrex sau cuarț, cu pereții suficient de groși pentru a rezista presiunilor ridicate ce se generează odată cu creșterea temperaturii (se pot atinge presiuni de peste 80 bar la cca. 300°C în funcție de gradul de umplere). Sursa de încălzire în acest caz nu mai este un cuptorul (electric, microunde, fonic, etc.), ci o baie termostată preîncălzită, care conține un amestec eutectic de săruri ușor fuzibile (ex. NaNO_3 și KNO_3) sau uleiuri siliconice rezistente la temperatură și oxidare.

Sticla Pyrex, cu o bună transmisivitate termică și un coeficient de dilatare foarte mic, asigură timpul scurt de încălzire, precum și rezistența autoclavei la șocul termic. Se menține autoclava în baie cca. 15-20 minute, timp suficient ca să aibă loc cristalizarea. Odată terminat procesul de cristalizare, autoclava se scoate din baie și se imersează în apa rece, lucru care garantează o răcire rapidă a ansamblului. Baia, rămânând fierbinte, este gata să primească o nouă autoclavă sau baterie de autoclave, cu o nouă șarjă. Un mare avantaj al metodei este și acela că procesul poate fi urmărit *in situ* prin pereții transparenti ai autoclavei.

Temperatura în interiorul autoclavei este atinsă în doar 1-2 minute. În acest fel este evitată nucleația prematură, iar cristalizarea poate avea loc în condiții izotermale, lucru care facilitează obținerea fazei cristaline pure (alomorfe) dorite. Pot fi utilizate autoclave multiple la diferiți timpi de cristalizare, lucru posibil prin extragerea lor secvențială din baia termostată. După ce cristalizarea este

considerată încheiată, autoclava este extrasă din baia termostată și imediat introdusă în apă rece.

Metoda descrisă este una din cele rapide metode de sinteză solvotermale cunoscute, timpul complet de efectuare a unei șarje nedepășind de regulă 20-30 minute. Încălzirea/răcirea se efectuează foarte rapid față de metodele clasice; soluția de creștere - mediul nutritiv trece rapid peste temperaturile intermediare, procesele tranzitorii sunt eliminate, iar particulele obținute sunt aproape monodisperse dimensional. De asemenea, timpul scurt de sinteză nu permite particulelor obținute să formeze conglomerate.

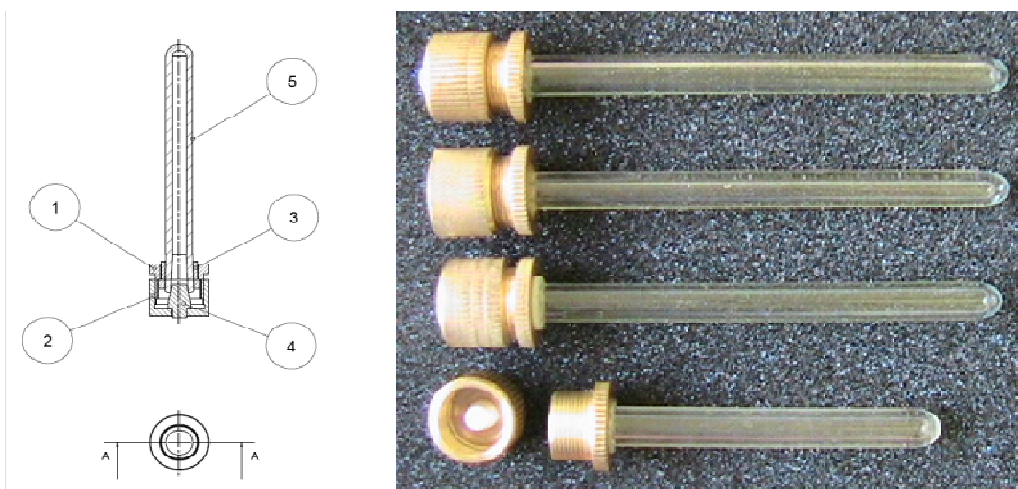


Fig. 3.9. Ansamblu autoclavă cu sistem de etanșare și fotografiile autoclavelor folosite

1. Bucșă filetată inferioară Alamă
2. Bucșă superioară filetată Alamă
3. Bucșă Teflon
4. Dop Teflon
5. Corp autoclavă sticlă Pyrex

3.2.5. Metoda solvotermală rapidă prin încălzirea inductivă a autoclavei (MSI)

După cum am menționat la sinteza solvotermală clasică încălzirea autoclavei se face în cuptoare clasice de încălzire sau etuve prin procese radiativ-convective. Procesul de sinteză este lent din două motive majore:

- încălzirea lentă a autoclavei prin procesele sus menționate;
- transferul lent al căldurii de la suprafața exterioară a autoclavei la cea interioară și înspre mediul de creștere, lucru datorat conductivității termice limitate a materialului din care este confecționată autoclava.

Din cauza timpului de sinteză mare, datorită inerției termice ridicate a ansamblului cuptor autoclavă și transferului lent de căldură atât dinspre sursa de căldură înspre autoclavă, interfeței autoclavă mediu cât și prin pereții autoclavei

apar cristalizări nedorite la temperaturi intermediare. Acest lucru afectează negativ atât puritatea fazei cristaline cât și dispersia dimensională a pulberilor sintetizate.

Încurajați de rezultatele obținute la sintezele prin procedeul MIA am dezvoltat un procedeu solvotermal care pe lângă încălzirea rapidă să permită și utilizarea de autoclave metalice care permit sinteze la temperaturi și presiuni mult mai ridicate [233].

Acest nou procedeu [234], utilizează un sistem de încălzire prin inducție a autoclavei de către un solenoid alimentat de un curent alternativ, ce funcționează la frecvența de 5-50 KHz, și care se află într-un circuit acordat LC paralel (frecvența și puterea la bornele circuitului sunt reglabile). Capacitorul joacă și rol de rezervor pentru creșterea puterii reactive în circuitul acordat. Autoclava metalică este plasată în interiorul solenoidului și are un diametru apropiat de al acestuia. Solenoidul induce curenți electrici direct în corpul metalic al autoclavei determinând încălzirea acesteia (efect Joule-Lenz). Încălzirea substanțelor din autoclavă are loc datorita efectului termic al curenților induși în pereții autoclavei și înspre mediul de creștere. Dacă metalul este feromagnetic se adaugă și încălzirea prin efect histerezis, până la punctul Curie. Un parametru foarte important în procesul de încălzire inductivă este frecvența câmpului inductor. Frecvența determină adâncimea zonei de acțiune (pătrundere) a curenților turbionari care poate fi doar superficială sau în tot volumul corpului de încălzit. Adâncimea de pătrundere a curenților induși este:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi \cdot f \cdot \sigma \cdot \mu}} = 503 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_r \cdot f}} \quad (3.7)$$

unde: δ - adâncimea de pătrundere [m], f - frecvența aplicată la bornele circuitului LC [Hz], σ - conductivitatea electrică a materialului autoclavei [S/m], ρ - rezistivitatea electrică a materialului autoclavei [Ω m], μ - permeabilitatea magnetică a materialului autoclavei [H/m] și μ_r - permeabilitatea magnetică relativă [H/m].

Din relația 3.7. se observă că adâncimea de pătrundere este invers proporțională cu frecvența tensiunii aplicate la bornele inductorului. Ca atare pentru o încălzire superficială sunt necesare frecvențe ridicate în timp ce pentru o încălzire în volum sunt necesare frecvențe mai coborâte.

Instalația experimentală pentru sinteza solvotermală prin încălzirea inductivă utilizată de noi este compusă din autoclava metalică, inertă din punct de vedere chimic (în unele cazuri căptușită cu teflon), dimensionată astfel încât să reziste presiunilor ridicate, 300-400 bar, ce se generează odată cu creșterea temperaturii până la cca. 350°C, un sistem inductiv de încălzire și un sistem de monitorizare și control al presiunii și temperaturii de operare. Autoclava are un sistem de închidere clasic, iar cea căptușită cu teflon este prevăzută cu un sistem de închidere/etanșare de concepție proprie, strângerea mecanică efectuându-se prin înfiletarea unor piese metalice, iar etanșarea se realizează prin intermediul unor bușe/garnituri de teflon, evitându-se astfel contactul între elementele metalice și mediul potențial coroziv de sinteză.

Autoclavele sunt confecționate din oțel inox nemagnetic, au forma cilindrică, cu dimensiuni exterioare de \varnothing 60 mm L 160 mm, cu o incinta interioara tot cilindrica

și având diametrul de \varnothing 44 mm. Pentru eficiență energetică maximă, respectiv o adâncime de pătrundere a curenților induși în toată grosimea pereților autoclavei și ținând cont de permeabilitatea magnetică relativă a materialului din care autoclava este confecționată a rezultat o frecvență de lucru de 11 kHz. Solenoidul inductor a fost confecționat pe un cadru de textolit cu diametrul de 75 mm și are 50 spire din sârmă de cupru emailat de 3mm, respectiv o inductanță (măsurată cu impedanțmetrul Tegam 3550) de 107 μH . Pentru frecvența și inductanța dată a rezultat o valoare a capacitorului de acord al circuitului rezonant paralel de 2 μF . Semnalul de curent alternativ, furnizat de generatorul de funcții (ATEN 8603B) și amplificat cu un amplificator de putere (BEHRINGER EUROPOWER EP4000) capabil să furnizeze până la 4 kW putere a fost aplicat la bornele circuitului LC acordat, inductor – capacitor rezervor. Schema de principiu precum și imaginile cu instalația utilizată sunt prezentate în figura 3.10.

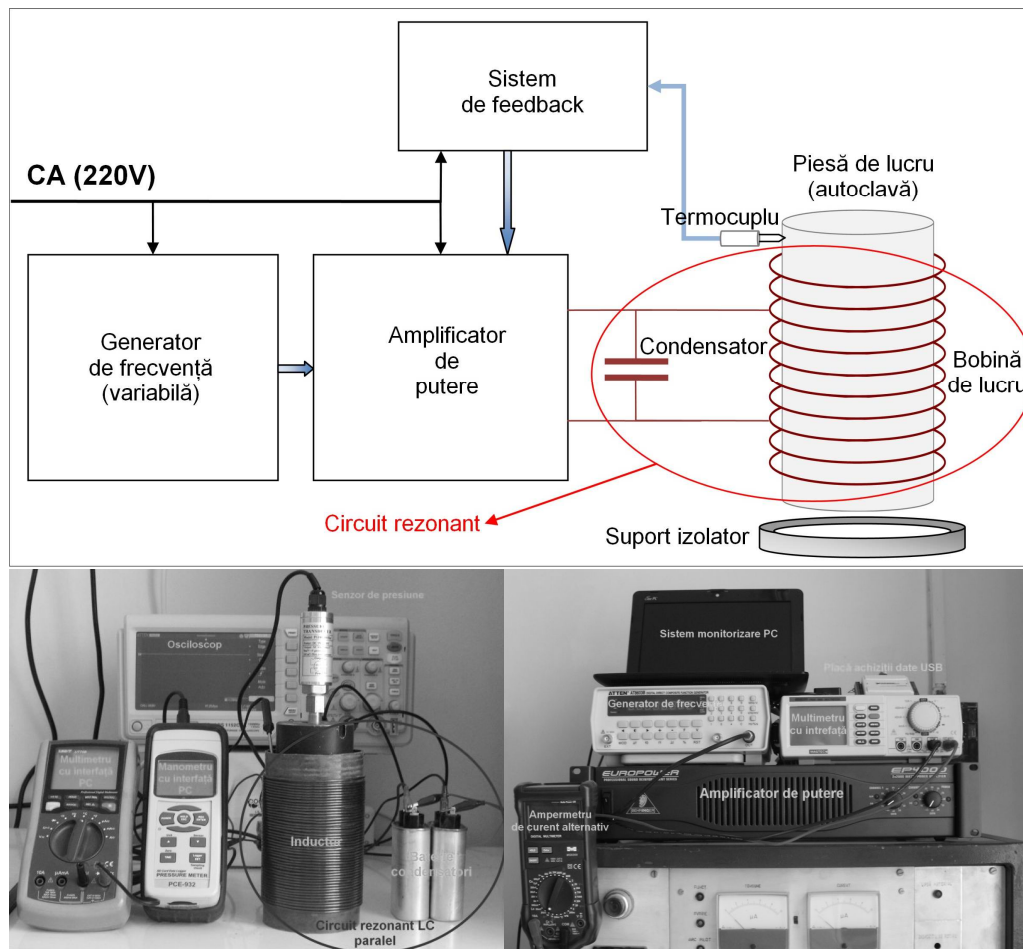


Fig. 3.10. Instalație pentru sinteza solvotermală utilizând încălzirea prin inducție

Utilizând aceeași putere ca și în cazul cuptorului rezistiv clasic (respectiv 600 W), încălzirea autoclavei este mult mai rapidă. Măsurătorile au fost efectuate pe o autoclavă metalică din oțel inox cu un volum de 250 cc³, umplută în proporție de 80% cu apă distilată, având grosimea pereților de 7 mm, la o adâncime de 3 mm de suprafața acesteia și la mijlocul ei. În cazul încălzirii clasice temperatura de 200°C a fost atinsă după aproximativ o oră. La varianta încălzirii prin inducție aceeași temperatură a fost atinsă după 6-7 minute (figura 3.11).

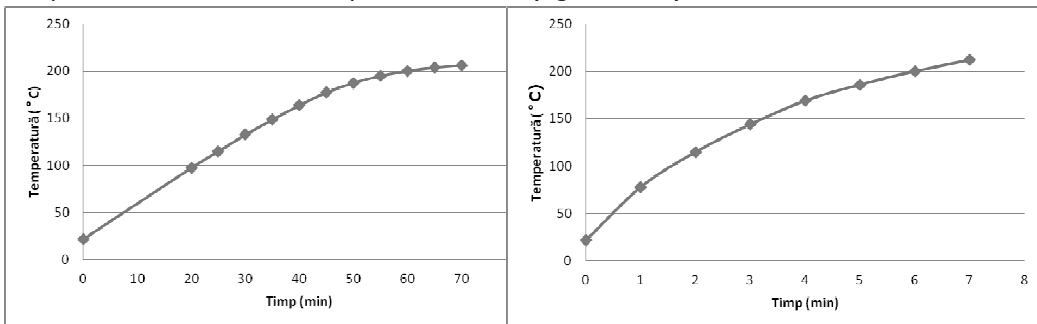


Fig. 3.11. Comparație între viteza de încălzirea clasică a autoclavei și cea inductivă

Sa observat totuși că la încălzirea prin inducție apare un gradient semnificativ de temperatură pe parcursul procesului de încălzire, temperatura fiind mai mare spre mijlocul autoclavei față de extremitățile acesteia (figura 3.12). Măsurătorile au fost efectuate pe suprafața autoclavei cu ajutorul camerei de termoviziune FLIR I50, capabile sa proceseze 19.600 (140*140) pixeli în infraroșu (figura 3.12). Fenomenul poate fii pus pe seama densității mai mari de curenți induși în acea zonă și a conductivității termice limitate a metalului din care aceasta este confecționată. Gradientul de temperatură scade până la anulare după intrarea în regimul stabilit de operare al autoclavei.

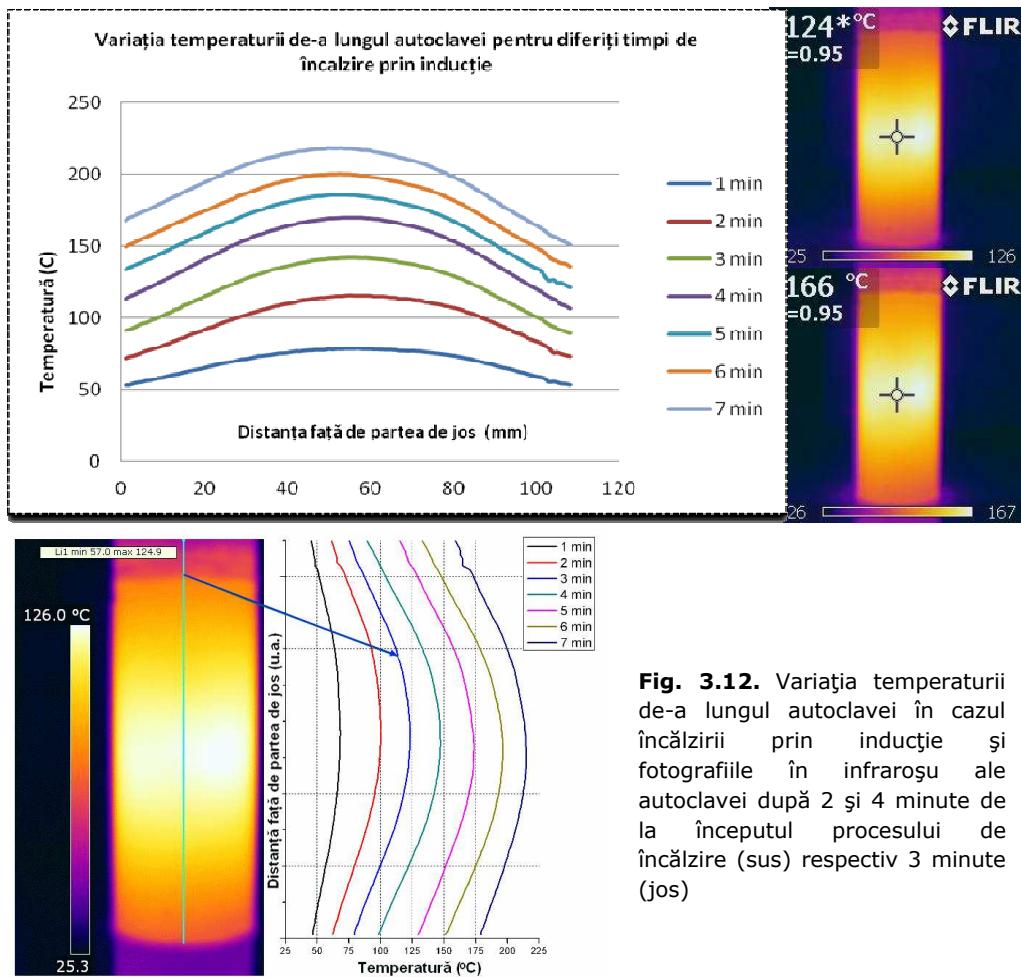


Fig. 3.12. Variația temperaturii de-a lungul autoclavei în cazul încălzirii prin inducție și fotografiile în infraroșu ale autoclavei după 2 și 4 minute de la începutul procesului de încălzire (sus) respectiv 3 minute (jos)

În cazul autoclavei căptușite cu teflon temperatura în interior crește mai lent datorită conductivității termice scăzute a acestuia și implicit a transferului termic mai lent prin acesta.

3.2.6. Metodă inductivă rapidă de încălzire omogenă a mediilor reactive (MIR)

Încălzirea mediului reactiv din autoclavă se poate face și din interiorul acesteia, tot inductiv, cu condiția ca aceasta să fie confecționată dintr-un material dielectric. Față de metoda solvotermală în câmp de microunde, această metodă permite atât configurarea câmpului termic din interiorul autoclavei cât și, dacă este cazul uniformizarea acestuia. De asemenea ca solvenți ai mediului reactiv pot fi utilizate substanțe nepolare. Autoclava este confecționată dintr-un material dielectric având o bună rezistență mecanică și chimică într-un domeniu larg de

temperatură. Ca materiale pentru construcția corpului autoclavei se utilizează sticla silico-calco-sodică sau borosilicatică, sticla de cuarț, alumina, polimeri fluorurați și nefluorurați sau ansambluri realizate prin acoperirea materialelor dielectrice cu o bună rezistență mecanică cu materiale polimerice rezistente la mediul de reacție. Masa electroconductoare inerta chimic este formată din fir metalic sau fir fabricat din aliaj metalic având orice formă a secțiunii firului și orice formă obținută prin îndoirea acestuia, cu condiția să fie în scurt circuit. Prin configurarea acestuia se poate configura în final câmpul termic intern, sau, dacă este cazul gradienti de temperatură adecvați pentru un anumit tip de sinteză. Sistemul de încălzire inductivă poate fi privit în acest caz ca un ansamblu transformator cu secundarul în scurt circuit. Este deci important ca firul interior să formeze una sau mai multe bucle închise și de asemenea materialul din care este făcut să aibă o conductivitate electrică mare. Masa electroconductoare poate fi constituită de exemplu dintr-un fir de cupru cu lungime și grosime variabilă, având capetele unite pentru formarea uneia sau a mai multor bucle închise din punct de vedere electric. Pe firul de cupru se poate depune un strat polimeric rezistent la mediul de reacție (de exemplu PTFE) având grosimea cuprinsă între câteva sute de nanometri și câteva sute de micrometri, în vederea asigurării rezistenței chimice a metalului în mediul de reacție.

Solenoidul comandat (ce funcționează la frecvențe cuprinse între 20 Hz și 50 kHz, putere reglabila și comandabila), induce curenți direct în masa electroconductoare, imersată în mediul reactiv, încălzind-o.

Avantajele pe care le presupune noul sistem se încălzire a mediului de reacție sunt:

- Datorită suprafeței specifice mari a masei electroconductoare, suprafața de transfer termic între aceasta și mediul de reacție poate fi mult mai mare decât suprafața geometrică a pereților interiori ai autoclavei încălziți rezistiv sau inductiv. Datorită masei mici și a grosimii reduse a firelor metalice, cuprinsă între câteva zeci de micrometri și câțiva milimetri, ce formează masa electroconductoare, inerția termică a masei electroconductoare va fi extrem de mică. În cazul folosirii firelor metalice cu conductivitate termică ridicată și a unui strat polimeric depus pe acestea, în scopul atingerii rezistenței chimice necesare, cu grosime de ordinul micrometrilor, diferența de temperatură între masa metalică a firului și mediul reactiv va fi deosebit de redusă, diminuându-se astfel desfășurarea reacțiilor paralele nedorite.
- Fluxul termic ce străbate suprafața de separație dintre masa reactivă și masa electroconductoare este dat de produsul dintre coeficientul total de transfer termic, aria suprafeței de transfer termic și diferența medie de temperatura între cele două medii. Fluxul termic, și implicit viteza de încălzire a masei reactive în aceasta variantă de încălzire este crescut nu prin creșterea diferenței de temperatură între cele două medii ca în varianta clasică, ci prin creșterea puternică a suprafeței de schimb termic utilizând fire metalice cu înalta suprafață specifică și prin creșterea coeficientului total de transfer termic prin utilizarea unei acoperiri polimerice a masei electroconductoare de doar câțiva micrometri.

- Încălzirea rapidă atât a mediilor chimice polare și nepolare, cât și a mediilor foarte vâscoase care prezintă rezistența ridicată la transferul termic.
- Deoarece masa electroconductoare poate fi omogen distribuită în interiorul masei reactive, încălzirea acesteia din urmă va fi mult mai omogenă decât în cazul încălzirii clasice, neexistând gradienti mari de temperatura în interiorul autoclavei și nefiind necesară agitarea masei reactive.
- Datorită încălzirii omogene și rapide a masei reactive se pot controla ușor procesele nucleației și a creșterii cristalelor putându-se obține cristale cu o distribuție dimensională redusă atât în medii lichide polare cât și în medii nepolare.
- Se pot configura ușor gradienti de temperatură în mediul de reacție (acolo unde este cazul) atât prin configurarea masei electroconductoare și a suprafeței de schimb termic a acesteia cât și prin configurarea geometriei solenoidului inductor.
- Datorită faptului că încălzirea se realizează dinspre interior spre exterior și nu invers, creșterea grosimii peretelui autoclavei, care rezultă din calcule de rezistență mecanică în cazul folosirii presiunilor înalte, nu va duce, ca în cazul variantei clasice de încălzire, la micșorarea vitezei de încălzire prin creșterea coeficientului de transfer termic prin conducție ci, dimpotrivă, va duce la creșterea vitezei de încălzire prin diminuarea pierderilor de căldură între autoclavă și mediul exterior. În cazul folosirii autoclavelor cu înveliș interior polimeric în vederea asigurării pasivității chimice față de mediul reactiv, orice creștere a grosimii învelișului polimeric nu va duce, pentru o aceeași putere de încălzire utilizată și temperatură prescrisă, la creșterea timpului de încălzire ci la micșorarea acestuia.
- Datorită temperaturii mult mai reduse a corpului exterior al autoclavei, degradarea termică a învelișului polimeric la contactul cu acesta și curgerea polimerului, în cazul folosirii autoclavelor cu manta interioară polimerică, sub influența presiunii interne, va fi mult diminuată, ceea ce va permite lucrul în domenii mai largi de temperatură și presiune utilizând aceleași materiale.

Autoclavele utilizate sunt confecționate din teflon, au forma cilindrică, cu dimensiuni exterioare de Ø 50 mm L 140 mm, cu o incintă interioară de 80 cm³ (diametrul interior Ø 30 mm). În interiorul autoclavelor au fost amplasate ansambluri de bobine cu bucle în scurt circuit (10 bucle a câte 5 spire CuEm Ø 1 mm). Ca inductor a fost utilizat un solenoid cu diametrul de 75 mm și 50 spire din sârmă de cupru emailat de 3mm, respectiv o inductanță (Tegam 3550) de 107 μH, plasat într-un circuit rezonant LC paralel alături de un condensator de acord (cu rol și de rezervor) de 1 μF. Semnalul de curent alternativ, cu frecvența de 16 kHz, furnizat de generatorul de funcții (ATEN 8603B) și amplificat cu un amplificator de putere (BEHRINGER EUROPOWER EP4000) a fost aplicat la bornele circuitului LC acordat, inductor – capacitor rezervor. Configurarea sistemului este identică cu cea prezentată în subcapitolul anterior (figura 3.10), cu deosebirea că în acest caz autoclava este confecționată dintr-un material dielectric (teflon).

Nanoparticulele de TiO_2 utilizate pentru crearea stratului mezosopic semiconductor al celulelor DSSC au fost obținute prin metodele solvotermale de mai sus. Autoclavele utilizate pentru fiecare tip de sinteză în parte, respectiv MSC, MAU, MSM, MIA și MSI sunt prezentate în figura 3.13.



Figura 3.13. Autoclave utilizate la sinteza nanoparticulelor de TiO_2 .

3.3. Sinteza nanocristalelor de TiO_2 dopat și nedopat prin metode solvotermale

Doar două forme cristaline ale dioxidului de titan prezintă interes ca material semiconductor util pentru realizarea de celule fotovoltaice cu colorant (DSSC). În funcție de metoda utilizată și de valorile parametrilor de proces, nanocristalele de TiO_2 obținute sunt faze cristaline pure (alomorfism) sau amestecuri de faze (polimorfism): anatas, rutil și brookit. Cum doar anatasul și rutilul sunt semiconductorii de interes în realizarea DSSC, ne-am concentrat pe obținerea cu precădere a acestora. Rutilul are o bandă interzisă directă de 3,02 eV (416 nm) lucru care îl face interesant pentru aplicații DSSC și în optoelectronică (de exemplu dispozitive LED), în timp ce forma anatas are banda interzisă indirectă de 3,2 eV (386 nm) ceea ce o face de mare interes în aplicații DSSC și aplicații fotocatalitice (datorită recombinațiilor reduse). De asemenea, datorită faptului că prin doparea controlată a dioxidului de titan cu metale nu s-a sesizat o îmbunătățire semnificativă a performanțelor celulelor fotoelectrochimice, nu vom face referire la sintezele care

au avut acest scop. Excepție face doparea cu platină care a îmbunătățit atât răspunsul spectral al celulelor DSSC cât și viteza lor de răspuns, și, de asemenea manifestă un comportament de stocare de sarcină.

Metodele de obținere ale nanocristalelor de TiO₂ abordate în cadrul prezentei teze sunt cele enumerate mai sus, respectiv: MSC, MAU, MSM, MIA, MSI și MIR.

Au fost urmărite câteva aspecte și anume: selectarea precursorilor potriviți pentru sinteza TiO₂, determinarea condițiilor ideale de sinteză pentru fiecare metodă în parte, obținerea structurii cristaline anatas (respectiv rutil), obținerea de nanoparticule de dimensiune controlată și cu dispersie dimensională mică în jurul valorii alese. S-a urmărit obținerea de nanocristale de anatas și rutil cu dimensiuni controlate și alese de 10-50 nm în diferite condiții de lucru, cu o dispersie dimensională cât mai mică în jurul valorii de bază alese.

Schema protocolului de lucru în sintezele solvotermale cuprinde următorii pași:

- pregătire precursori
- agitare
- filtrare, spălare
- autoclavare (T, P, t)
- filtrare, spălare, uscare
- caracterizare

Indiferent de metodele solvotermale abordate [235,236] presiunea din incinta autoclavei este auto-generată și depinde de gradul de umplere al incintei, precursorii utilizați și temperatura de lucru. Presiunea poate depinde de asemenea și de natura reacțiilor chimice care au loc la sinteza materialului. În cazul experimentelor de față, gradul de umplere utilizat a fost de 70-80%. Am ales acest grad de umplere bazându-ne pe cercetările anterioare în sintezele solvotermale și solvotermale desfășurate la ICMCT.

Precursorii utilizați pentru sinteza dioxidului de titan prin metodele descrise mai sus au fost tetraclorura de titan (TiCl₄ - MERCK) cu o concentrație cuprinsă între 0,18 și 0,45 M, aditiv - acidul citric (C₆H₈O₇ - MERCK) 0,5 M, respectiv tetraclorura de titan și alcoolul normal-butilic (C₄H₉OH). Înainte de autoclavare precursorii au fost amestecați prin agitare magnetică și apoi ultrasonați, timp de 30 de minute, pentru o mai bună omogenizare.

După cum se observă din spectrele de difracție de raze X (DRX), cristalizarea are loc chiar înainte de autoclavare dar gradul de cristalinitate este foarte scăzut (cum se poate observa din figura 3.14). De asemenea se poate observa că dacă în cazul utilizării acidului citric ca precursor apare o singură fază cristalină (alomorfism) a TiO₂ - anatas, pentru sinteza în alcool n-butilic apar chiar de la început mai multe faze cristaline (polimorfism) a compusului. Dimensiunile cristalitelor, determinate din spectrele de difracție de raze X cu ajutorul ecuației lui Scherrer, pentru reflexiile cele mai semnificative, în ambele cazuri, sunt de ordinul nanometrilor. Imaginile MEB pentru aceste eșantioane, nu sunt relevante, dimensiunile mici și morfologia suprafețelor, pentru probele extrase spre analiză în

86 Sinteza solvotermală a nanoparticulelor de dioxid de titan - 3

acest scop neoferind informații suplimentare. Alumiul care apare în spectrul DRX poate fi ignorat deoarece provine de la suportul pentru probă al difractometrului.

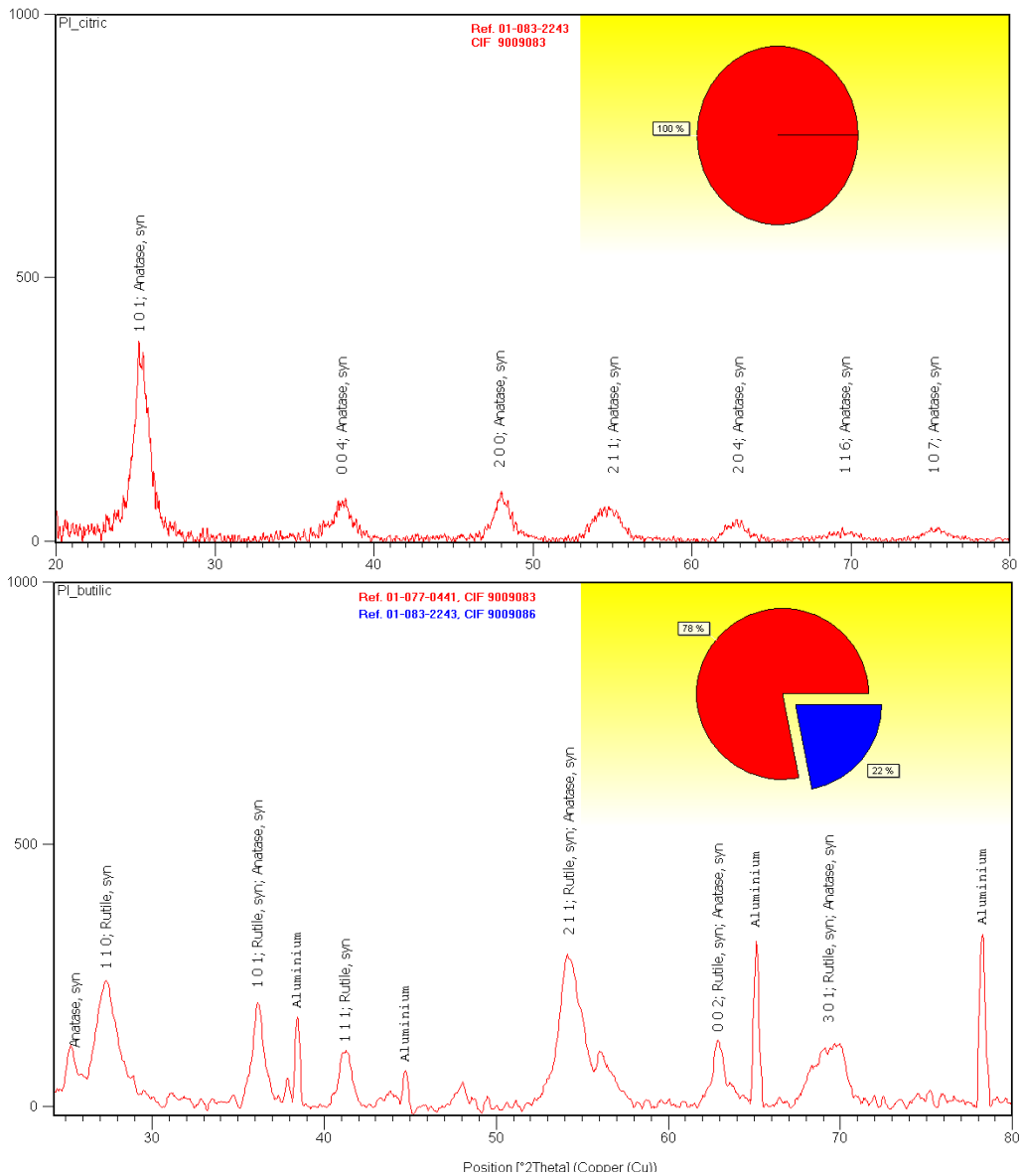


Fig. 3.14. Spectrele de difracție de raze X pentru cristalitele formate în soluțiile de sinteză în a) – acid citric, b) - alcool n-butilic

Soluțiile omogenizate au fost introduse în autoclave de diverse tipuri, în funcție de metoda de sinteză abordată, pentru obținerea de nano-cristalite cu dimensiuni de interes pentru aplicații DSSC, și cu o dispersie dimensională cât mai

redușă. Concluziile asupra rezultatelor obținute în urma fiecărei metode de sinteza sunt prezentate la sfârșitul capitolului.

3.3.1. Sinteza TiO₂ prin MSC

Autoclavarea sa efectuat în autoclave metalice căptușite în interior cu teflon (1 mm), la temperatura de 200°C, atât în etuve standard cât și într-un cuptor cu control al temperaturii prin intermediul calculatorului. Timpul de autoclavare a fost de trei ore, o oră pentru încălzire, respectiv răcire și o oră în regim nominal de lucru. După sinteza, pentru îndepărtarea produșilor secundari de reacție, produsul finit a fost spălat intens, în mai multe etape, cu apa distilată și alcool, filtrat și uscat în etuvă la 60°C. Produșii obținuți au fost caracterizați morfologic și structural. În cazul sintezei în acid citric 0,5M din analiza spectrelor de difracție cu raze X (DRX) reiese ca s-a obținut o singura faza cristalina, anatas, cristalizată în sistem tetragonal, grup spațial I41/amd și volumul calculat al celei elementare (HighScore) de $136,07 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Rafinarea a fost efectuată cu ajutorul metodei Rietveld oferit tot de pachetul HighScore Dimensiunile medii ale cristalitelor determinate cu ecuația Scherrer pentru cele mai intense vârfuri (101, 200, 004) sunt de 45 nm.

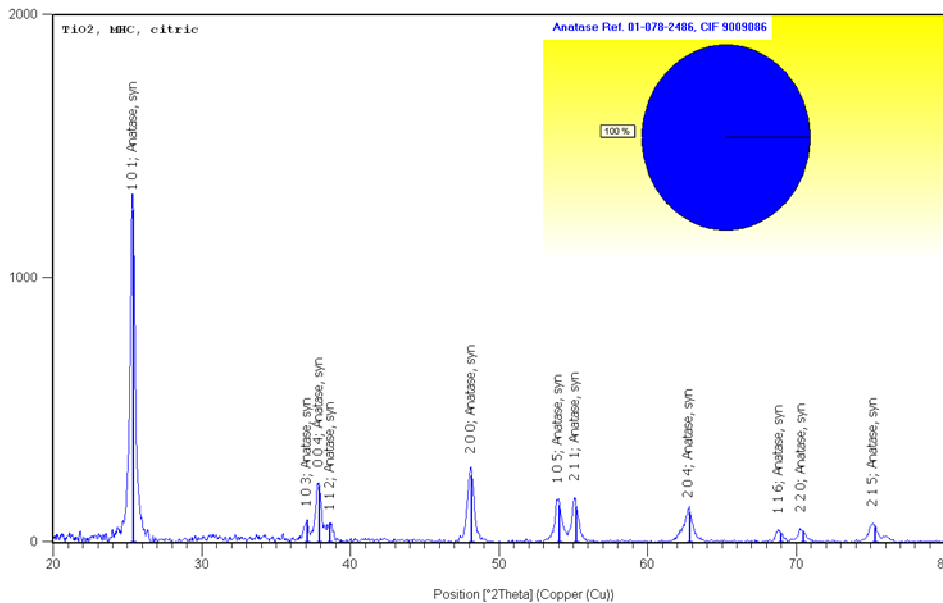
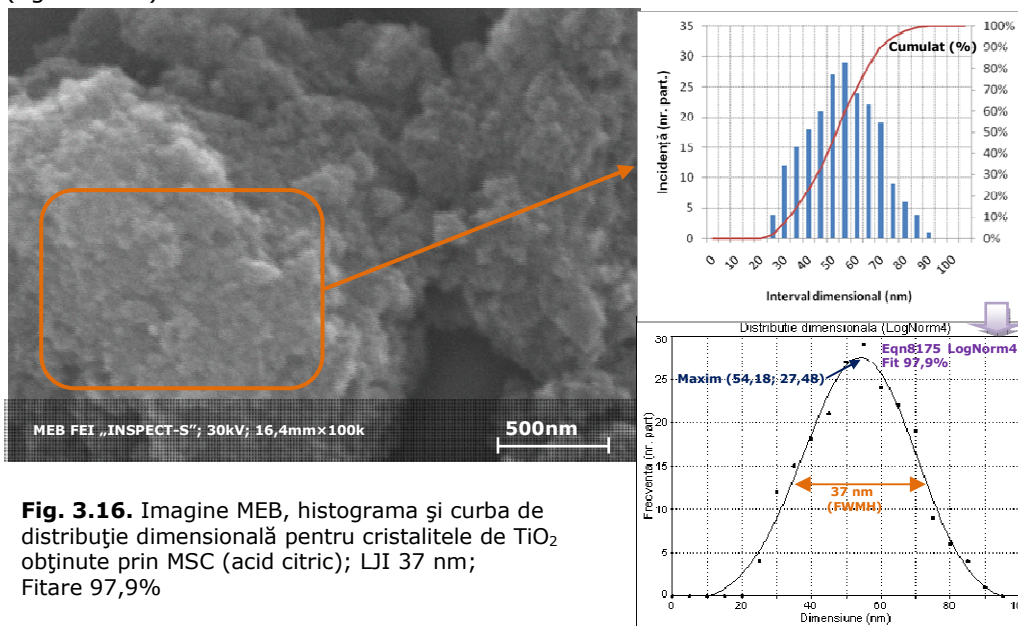


Fig. 3.15. Spectrele de difracție de raze X pentru cristalitele sintetizate prin MSC în acid citric

Din analiza imaginilor MEB reiese ca forma nanocristalelor este neregulată și acestea au o distribuție dimensională pe un domeniu relativ mare. Produsul obținut este format din conglomerate de particule de dimensiuni nanometrice. Prelucrarea

imaginii oferite de microscopul electronic cu baleiaj din zona marcată în figura 3.15 cu ajutorul de soft dedicat (ImageJ) oferă informații cu privire la aria fiecărei particule din zona analizată, deci considerând particulele cvasi-sferice informații privind dimensiunea lor și distribuția lor ca număr pe intervale dimensionale (histograma). Fitarea acestor date arată că distribuția lor dimensională este de tip LogNormal (TableCurve2D) și oferă informații privind dispersia lor dimensională (figura 3.16).



Din interpretarea histogramei, în care timpul de autoclavare efectiv a fost de 3 ore din care 1 oră în regim nominal de lucru, se poate concluziona că dispersia dimensională este mare, ponderea cea mai mare având-o nanocrystalitele cu diametrele cuprinse în intervalul 30-70 nm. Curba fitată pe datele experimentale (distribuție Log-Normal) are maximumul la valoarea de aproximativ 54 nm, iar lățimea acesteia la jumătatea înălțimii (LJI sau FWHD) este de 37 nm. Apare o aparentă neconcordanță între dimensiunile cristalitelor obținute din DRX (45 nm) și cele obținute din analiza imaginii MEB (54 nm). O posibilă explicație ar fi că imaginile MEB au oferit informații doar despre particulele aflate la suprafață, nu și despre cele aflate în profunzime. Aceste particule pot avea în mod logic dimensiuni mai mari, ținând cont că sunt în contact mai îndelungat cu mediul de sinteză și reactanții din acesta.

La sinteza în alcool (n-butilic) au fost obținute două faze cristaline rutil (predominant) cristalizat tetragonal, grup spațial $P4_2/mnm$ și volumul calculat al celulei elementare de $62,82 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, respectiv anatas cristalizat în sistem tetragonal, grup spațial $I4_1/amd$ și volumul al celulei elementare de $136,3 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (figura 3.17). Dimensiunile medii ale cristalitelor de rutil determinate cu ecuația Scherrer pentru cele mai intense vârfuri (110,101, 211) sunt de 35 nm.

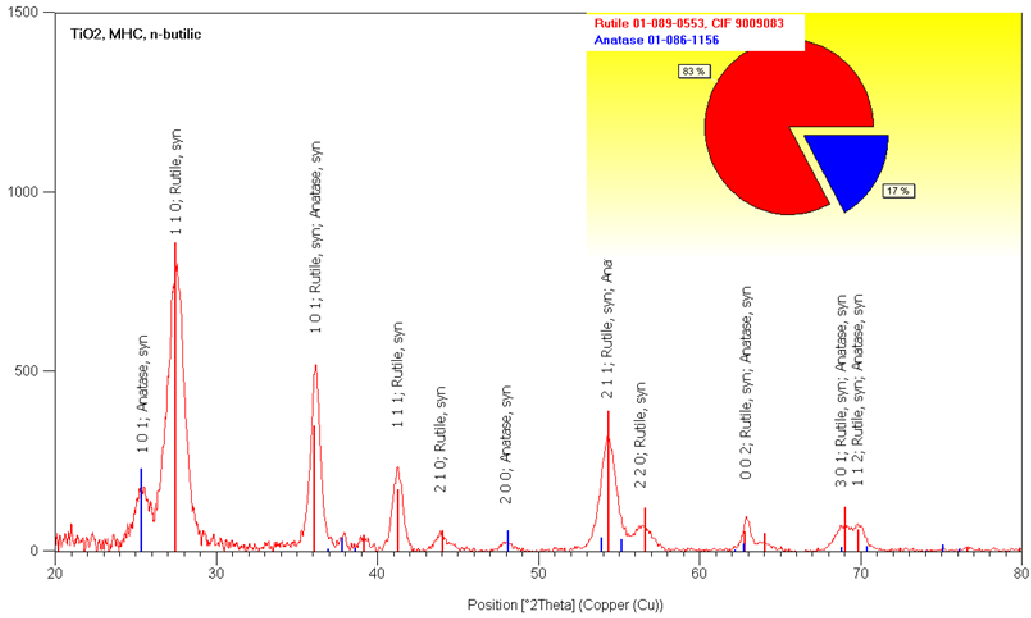


Fig. 3.17. Spectrul de difracție de raze X pentru cristalele sintetizate prin MSC în alcool n-butilic

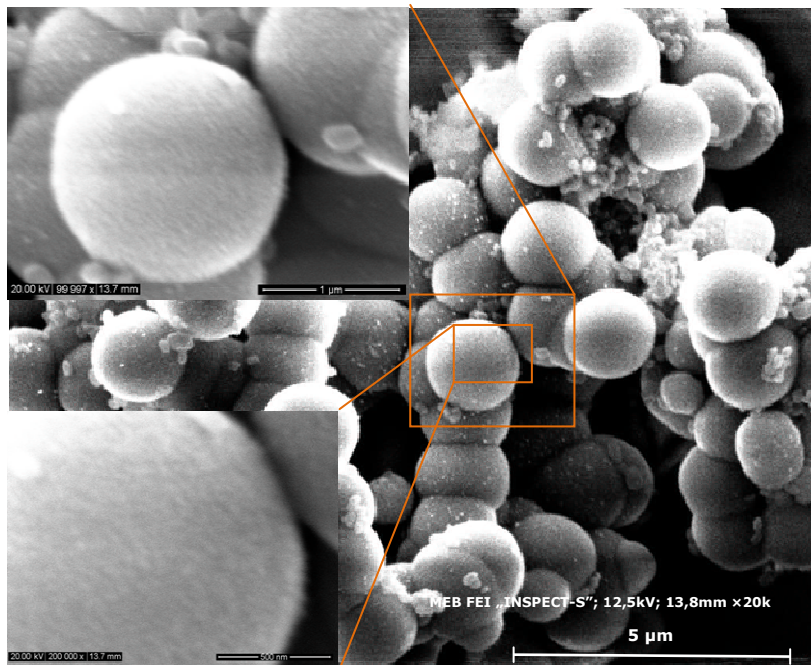


Fig. 3.18. Imagine MEB pentru cristalele de TiO₂ obținute prin MSC (alcool n-butilic)

Din analiza imaginilor MEB (figura 3.18) reiese că forma nanocristalelor este aproximativ regulată, acestea constituindu-se în mari aglomerări. De asemenea se observă clar cele două faze în care a cristalizat dioxidul de titan: formațiunile sferice de dimensiuni relativ mari (sute de nanometri până la microni) formate din cristalite aciculare tipice pentru rutil și aglomerate de particule cvasi-sferice de dimensiuni mult mai mici, tipice pentru anatas [237].

3.3.2. Sinteza TiO_2 prin MAU

Precursorii și condițiile de lucru sunt aceleași ca și la metoda precedentă. Înainte de autoclavare precursorii au fost ultrasonați timp de 30 minute pentru o mai bună omogenizare obținându-se o soluție transparentă. Autoclavarea s-a realizat în autoclave căptușite cu teflon și ultrasonate atât clasic cât și prin imersarea sonotrodei.

După autoclavare precipitatul a fost filtrat, spălat și uscat la 60°C în etuvă. Din analiza spectrelor de difracție cu raze X (figura 3.19) reiese că, în cazul utilizării ca precursor, alături de tetraclorura de titan, a acidului citric, s-a obținut o singură fază cristalină, anatas, cristalizată în sistem tetragonal, grup spațial $I4_1/amd$ și volumul calculat al celulei elementare de $135,8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Dimensiunile medii ale cristalitelor determinate cu ecuația Scherrer pentru cele mai intense vârfuri (101, 200, 004) sunt de 30 nm.

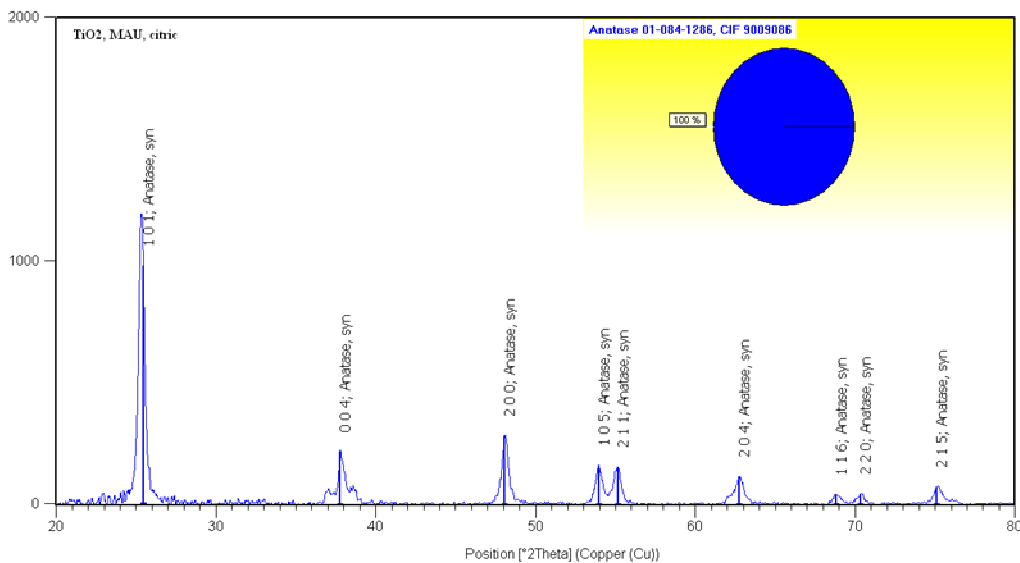


Fig. 3.19. Spectrul de difracție de raze X pentru cristalitele sintetizate prin MAU în acid citric

Din analiza imaginilor MEB (figurile 3.20 – 3.22) reiese ca forma nanocristalelor este neregulată dar acestea au o distribuție dimensională pe un interval mult mai mic decât în cazul metodei solvotermale clasice (MSC).

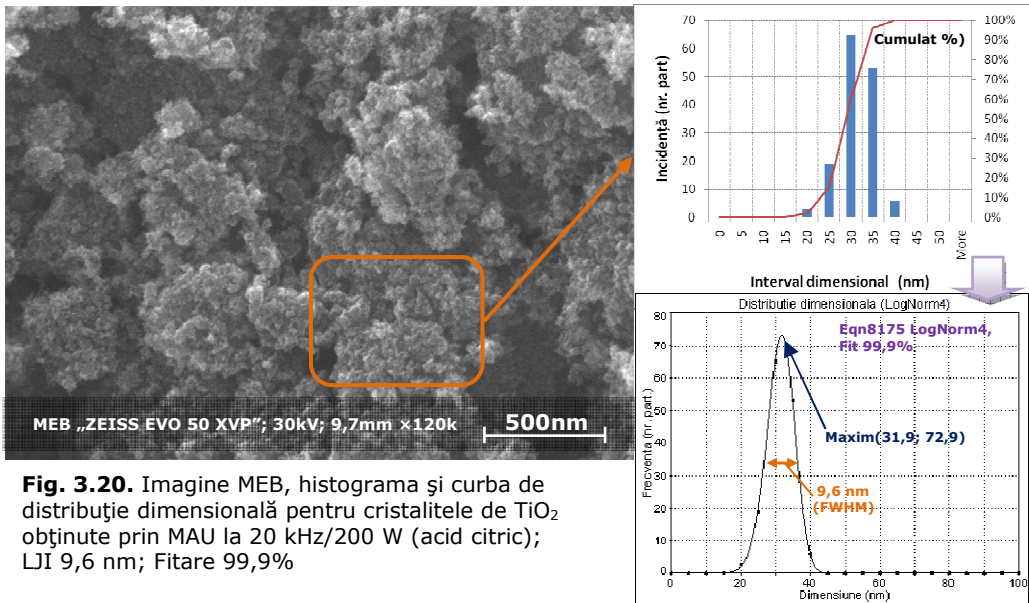


Fig. 3.20. Imagine MEB, histograma și curba de distribuție dimensională pentru cristalitele de TiO₂ obținute prin MAU la 20 kHz/200 W (acid citric); LJI 9,6 nm; Fitare 99,9%

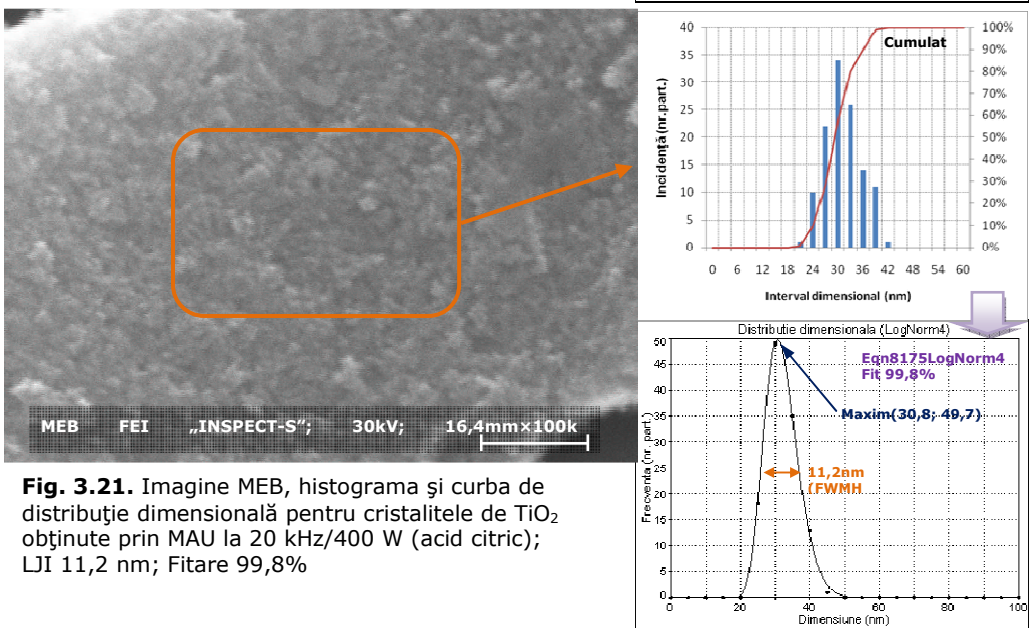
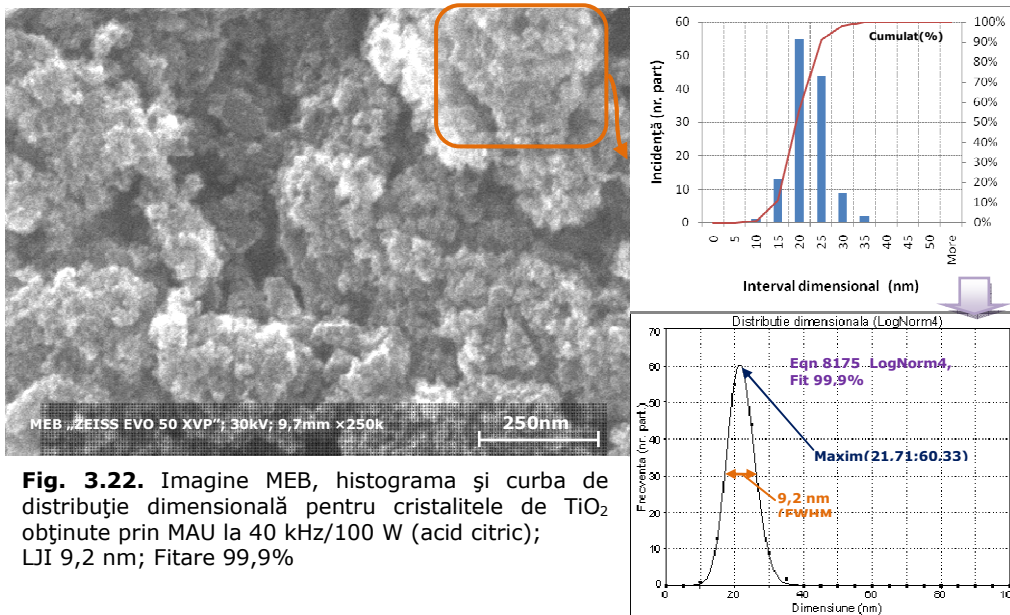


Fig. 3.21. Imagine MEB, histograma și curba de distribuție dimensională pentru cristalitele de TiO₂ obținute prin MAU la 20 kHz/400 W (acid citric); LJI 11,2 nm; Fitare 99,8%



Din interpretarea histogramelor, la sintezele în care timpul de autoclavare efectiv a fost de 3 ore (1 oră în regim nominal), cu ultrasonare continuă la 20 kHz/200 W (MAU1-figura 3.20), 20 kHz/400 W (MAU2-figura 3.21), respectiv 40 kHz și 100 W (MAU3-figura 3.22), se observă că dispersia dimensională este mult mai mică (între 25 nm-35 nm pentru MAU1, 23 nm-40 nm pentru MAU2, și 20 nm-25 nm pentru MAU3), ponderea cea mai mare având-o nanocristalele cu diametrul de ~32 nm, ~30 nm respectiv ~22 nm. Curbele fitate pe datele experimentale au o distribuție de tip Log-Normal și maximele la 31,9 nm, 30,8 nm respectiv la 21,7 nm, iar dispersia dimensională ținând cont de lățimea curbei funcției LogNormal la mijlocul înălțimii este de 9,6 nm, 11,2 nm respectiv 9,2 nm.

La sinteza solvotermală în alcool (n-butilic) au fost obținute două faze cristaline rutil cristalizat tetragonal, grup spațial P42/mnm și volumul calculat al celulei elementare de $62,82 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, respectiv anatas cristalizat în sistem tetragonal, grup spațial I41/amd și volumul al celulei elementare de $136,3 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (figura 3.23) Dimensiunile medii ale cristalitelor de rutil determinate cu ecuația Scherrer pentru cele mai intense vârfuri de reflexie (110,101, 211) sunt 25 nm, 23 nm, respectiv 20 nm.

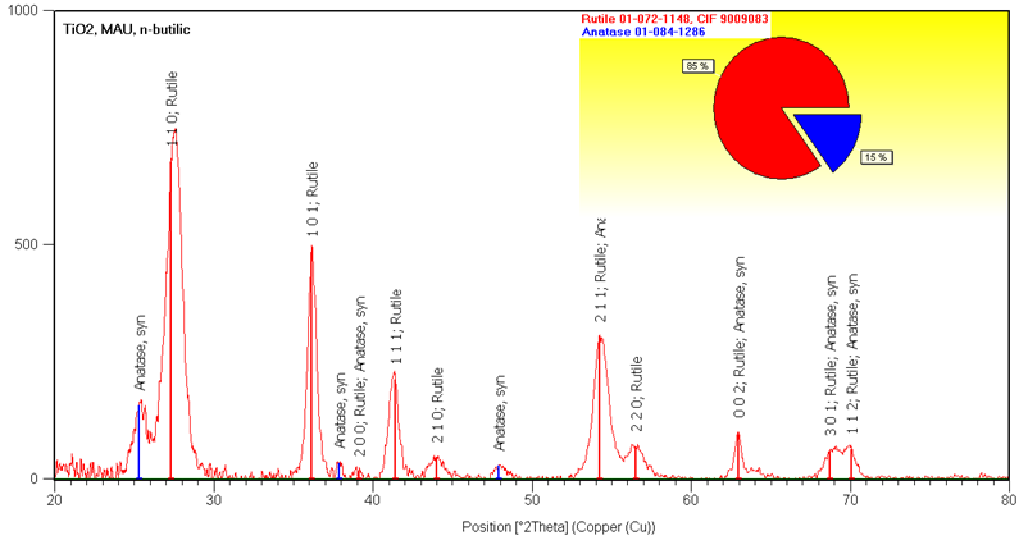


Fig. 3.23. Spectrul de difracție de raze X pentru cristalitele sintetizate prin MAU în alcool n-butilic

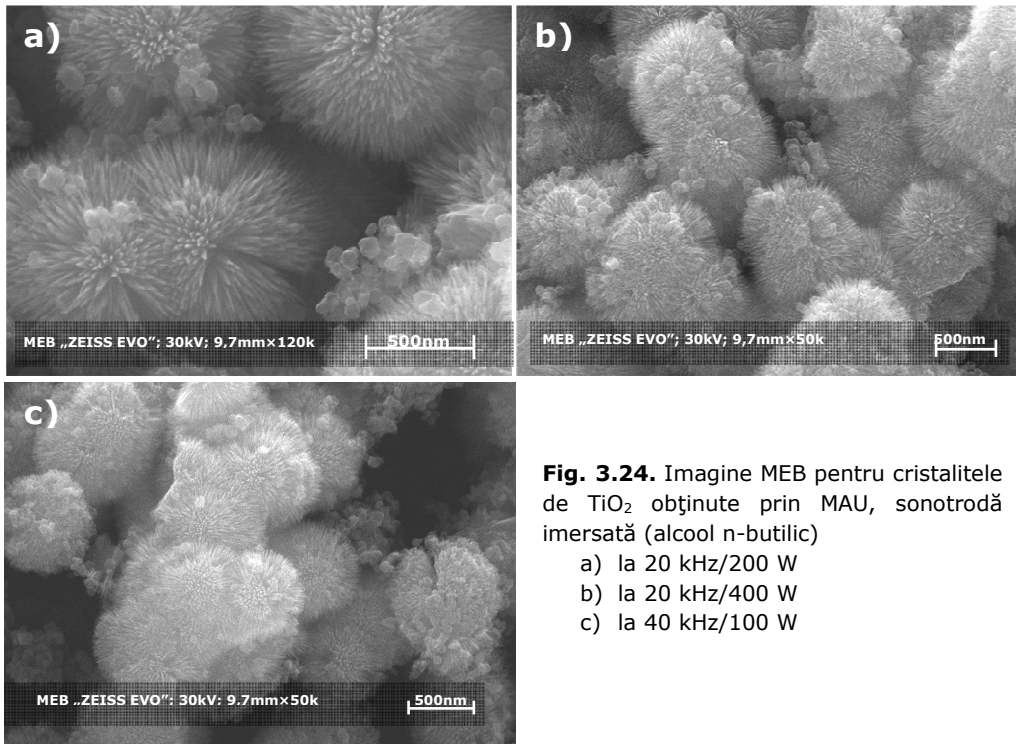


Fig. 3.24. Imagine MEB pentru cristalitele de TiO₂ obținute prin MAU, sonotrodă imersată (alcool n-butilic)
 a) la 20 kHz/200 W
 b) la 20 kHz/400 W
 c) la 40 kHz/100 W

Din analiza imaginilor MEB pentru sintezele în care timpul de autoclavare efectiv a fost de 3 ore (1 oră în regim nominal), sonotrodă imersată și ultrasonare continuă la 20 kHz/200 W, 20 kHz/400 W, respectiv 40 kHz și 100 W (figura 3.24 a, b respectiv c), se observă că forma nanocristalelor este aproximativ regulată, acestea constituindu-se în mari aglomerări de cristalite aciculare pe suprafața cărora sunt prezente formațiuni mult mai mici cvasi-sferice. Și în acest caz se pot distinge ușor cele două faze în care a cristalizat dioxidul de titan: formațiunile sferice de dimensiuni relativ mari (sute de nanometri până la microni) formate din cristalite aciculare tipice pentru rutil și aglomerate de particule cvasi-sferice de dimensiuni mult mai mici, tipice pentru anatas.

3.3.3. Sinteza TiO_2 prin MSM

Precursorii au fost aceiași ca și în cazul metodelor precedente. Înainte de autoclavare precursorii au fost amestecați prin agitare magnetică și apoi ultrasonați, timp de 30 de minute, pentru o mai bună omogenizare. În acest caz autoclavarea a fost efectuată în autoclave de teflon, transparente pentru radiația electromagnetică de microunde. Energia de microunde, încălzește în acest caz direct mediul de reacție, și ca atare temperatura programată pentru sinteză este atinsă mult mai repede. Totuși în cazul sintezei solvotermale în alcool n-butilic, timpul de atingere a temperaturii nominale necesară procesului de sinteză este mult mai ridicat decât în cazul sintezei în apa/acid citric 1%. Acest lucru se datorează cu precădere faptului că constanta dielectrică a alcoolului este mult mai mică decât cea a apei ($\epsilon_r = 18$ la alcool față de $\epsilon_r = 80$ la apă) dar și faptului că molecula alcoolului n-butilic este mai puțin polară decât cea a apei. Temperatura de autoclavare a fost variată între 170°C și 200°C prin reglarea puterii de microunde, respectiv prin setarea temperaturii de palier la cuptorul Berghoff. După autoclavare precipitatul a fost filtrat, spălat intens cu apă și alcool și uscat la 60°C. Ca și în cazurile precedente, la sinteza solvotermală în acid citric 0,5M, s-a obținut o singură fază cristalină, anatas, în timp ce la sinteza solvotermală s-au obținut două faze cristaline, rutil și anatas.

Din analiza spectrelor de difracție cu raze X (figura 3.25) reiese că, în cazul utilizării ca precursor, alături de tetraclorura de titan, a acidului citric, s-a obținut o singură fază cristalină, anatas, cristalizată în sistem tetragonal, grup spațial I41/amd și volumul calculat al celulei elementare de $135,7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Dimensiunile medii ale cristalitelor determinate cu ecuația Scherrer pentru cele mai intense vârfuri (101, 200, 004) sunt de 35 nm.

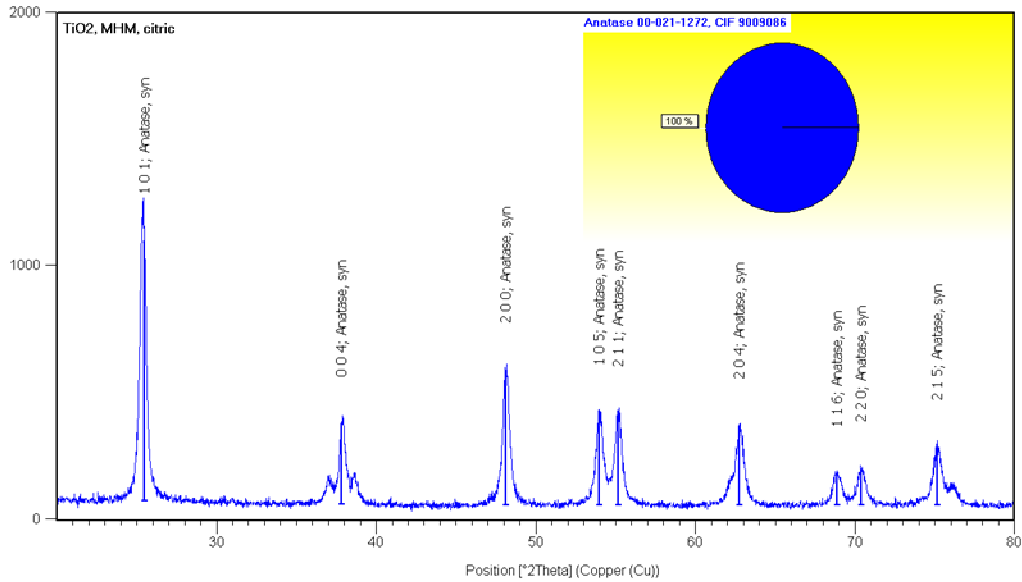


Fig. 3.25. Spectrul de difracție de raze X pentru cristalitele sintetizate prin MSM în acid citric.

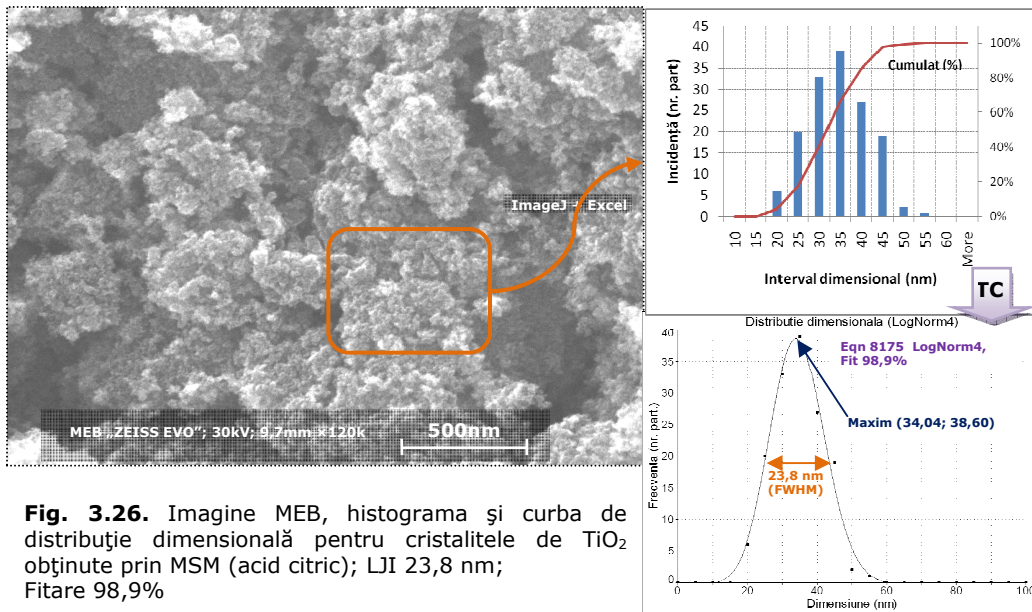


Fig. 3.26. Imagine MEB, histograma și curba de distribuție dimensională pentru cristalitele de TiO₂ obținute prin MSM (acid citric); LJI 23,8 nm; Fitare 98,9%

Din interpretarea histogramelor, la sintezele în care timpul de autoclavare efectiv a fost de 1 oră (atingerea temperaturii nominale de lucru este de ordinul minutelor), se observă că dispersia dimensională a cristalitelor este relativ ridicată, mai mare decât pentru pulberile sintetizate prin MAU dar mai mică decât dispersia

pulberilor sintetizate prin MSC (între 20 nm-40 nm) ponderea cea mai mare având-o nanocristalele cu diametrul de ~ 35 nm. Curbele fitate pe datele experimentale au o distribuție de tip Log-Normal și maximele la 34,04 nm, iar dispersia dimensională, ținând cont de lățimea curbei funcției LogNormal la mijlocul înălțimii, este de 23,8 nm.

La sinteza solvotermală în alcool (n-butilic) au fost obținute două faze cristaline, rutil, cristalizat tetragonal, grup spațial P42/mnm și volumul calculat al celulei elementare de $62,27 \cdot 10^6$ pm³, respectiv anatas, cristalizat în sistem tetragonal, grup spațial I41/amd și volumul al celulei elementare de $136,6 \cdot 10^6$ pm³ (figura 3.27) Dimensiunile medii ale cristalitelor de rutil determinate cu ecuația Scherrer pentru cele mai intense vârfuri de reflexie (110,101, 211) sunt 25 nm.

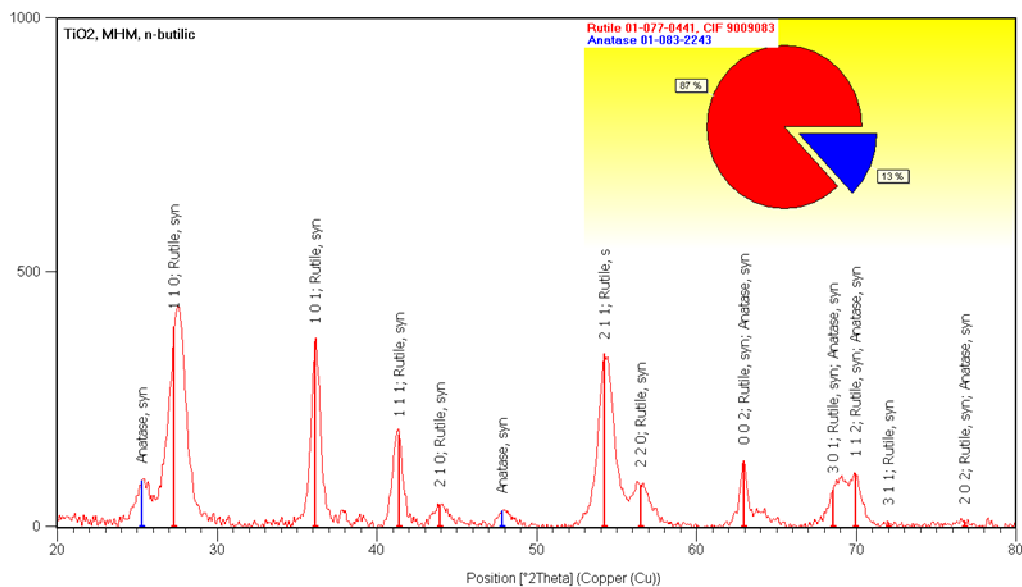


Fig. 3.27. Spectrul de difracție de raze X pentru cristalitele sintetizate prin MSM în alcool n-butilic

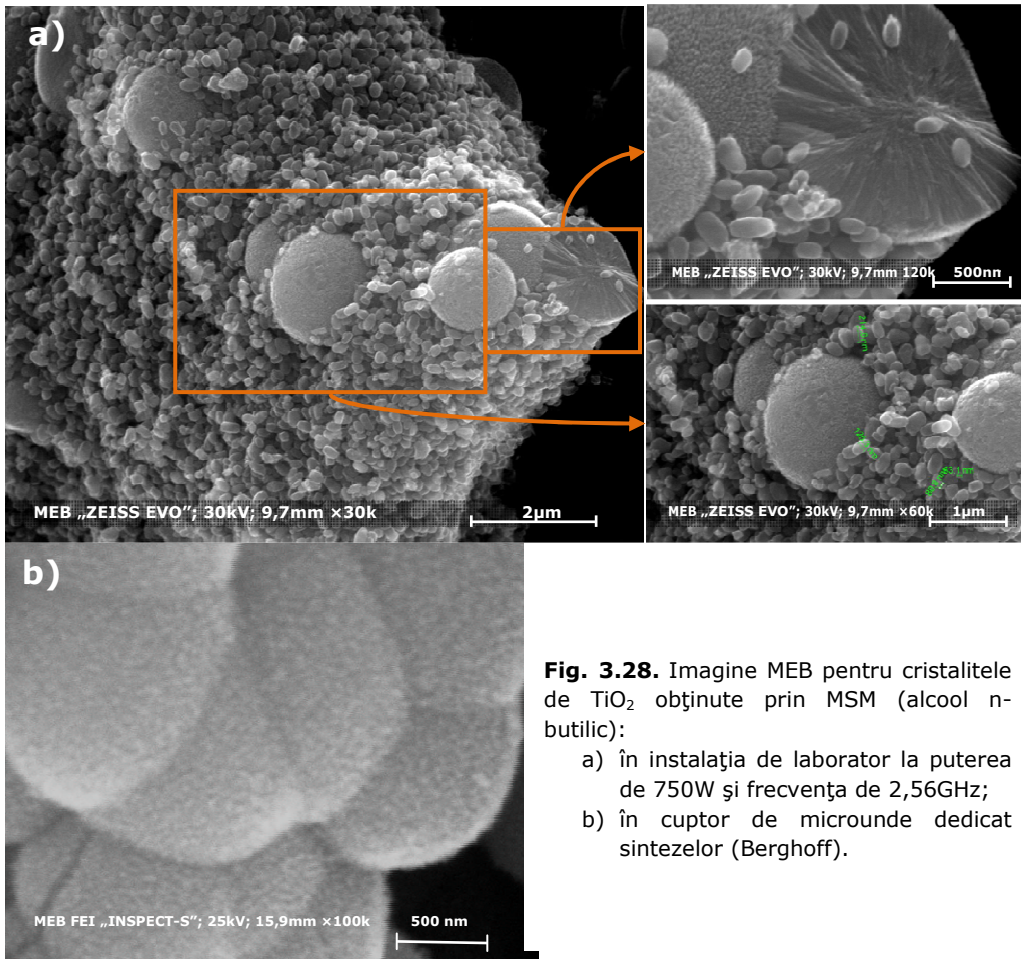


Fig. 3.28. Imagine MEB pentru cristalele de TiO₂ obținute prin MSM (alcool n-butilic):

- a) în instalația de laborator la puterea de 750W și frecvența de 2,56GHz;
- b) în cuptor de microunde dedicat sintezelor (Berghoff).

Din analiza imaginilor MEB pentru sintezele în care timpul de autoclavare efectiv a fost de 1 oră, atât în instalația de microunde de laborator cât și în cuptorul de microunde Berghoff dedicat sintezelor, se observă că forma nanocristalelor este aproximativ regulată, acestea constituindu-se în mari aglomerări de cristalite aciculare pe suprafața cărora sunt prezente formațiuni mult mai mici cvasi-sferice (figura 3.28) [237]. Și în acest caz se pot distinge ușor cele două faze în care a cristalizat dioxidul de titan: formațiunile sferice de dimensiuni relativ mari (sute de nanometri până la microni) formate din cristalite aciculare tipice pentru rutil și aglomerate de particule cvasi-sferice de dimensiuni mult mai mici, tipice pentru anatas. Pentru sintezele efectuate în cuptorul de microunde dedicat, faza rutil este preponderentă.

3.3.4. Sinteza TiO₂ prin MIA

Precursorii au fost aceiași ca și în cazul metodelor precedente. Înainte de autoclavare precursorii au fost amestecați prin agitare magnetică și apoi ultrasonați, timp de 30 de minute, pentru o mai bună omogenizare. În acest caz autoclavarea a fost efectuată în autoclave din sticla „Pirex”. Temperatura de autoclavare a fost variată între 170°C și 200°C prin controlul temperaturii băii (ulei silonic) în care au fost imersate autoclavele. Acestea au fost introduse în baia termostată prin intermediul unor colivii metalice, pe de o parte pentru a prevenii eventualele accidente, pe de altă parte pentru a putea fi extrase ușor și imersate rapid în apă rece. Timpul de autoclavare a fost de 20-30 minute, iar încălzirea și răcirea s-au desfășurat 2-3 minute. Volumul autoclavelor a fost de câțiva cm³ (figura 3.9). După autoclavare precipitatul a fost filtrat, spălat și uscat în etuvă la 60°C.

Din analiza spectrelor de difracție cu raze X (figura 3.29) reiese că, în cazul utilizării ca precursor, alături de tetraclorura de titan, a acidului citric, s-a obținut o singură fază cristalină, anatas, cristalizată în sistem tetragonal, grup spațial I41/amd și volumul calculat al celulei elementare de 135,1*10⁶ pm³. Dimensiunile medii ale cristalitelor determinate cu ecuația Scherrer pentru cele mai intense vârfuri (101, 200, 004) sunt de 12 nm. Dioxidul de siliciu, al cărui peak apare în difractogramă, poate fi atribuit materialului din care este confecționată autoclava (sticlă pyrex).

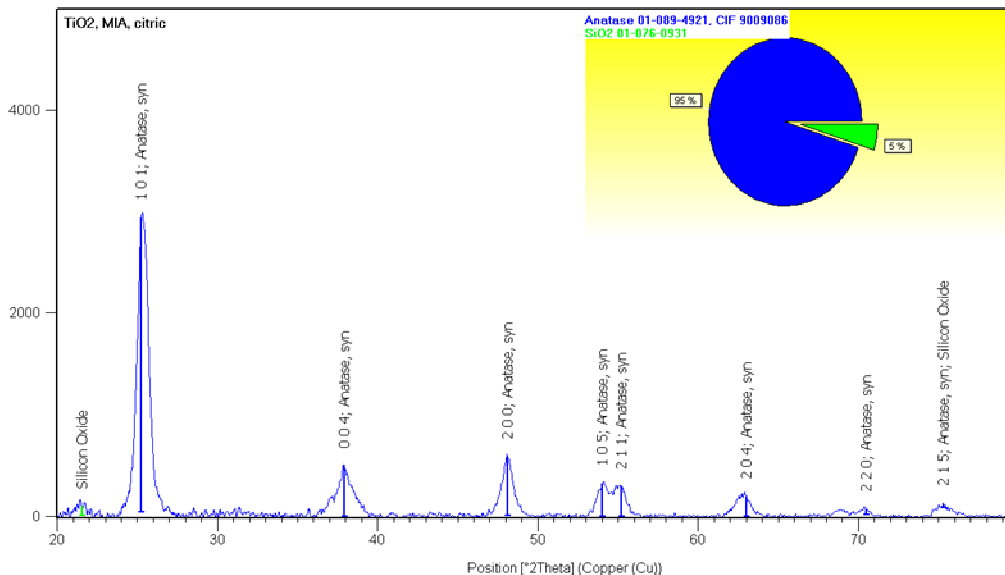
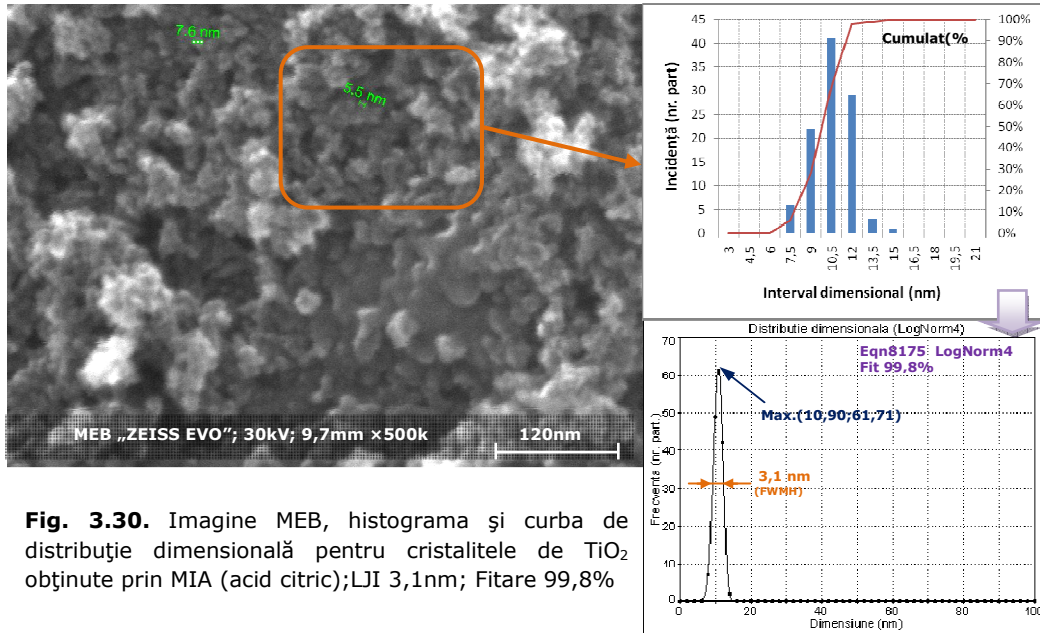


Fig. 3.29. Spectrul de difracție de raze X pentru cristalitele sintetizate prin metoda imersării autoclavei (MIA) – apă/acid citric 0,5 M



Din analiza imaginilor MEB pentru sintezele în care timpul de autoclavare efectiv a fost de 30 minute se observă că forma nanocristalelor este aproximativ regulată, cvasi-sferică și sub formă de aglomerări.

Din interpretarea histogramelor se observă că cristalele au dimensiuni mici iar dispersia dimensională a acestora este foarte scăzută ponderea cea mai mare având-o nanocristalele cu diametrul de ~ 11 nm. Curba fitată pe datele experimentale are o distribuție de tip Log-Normal și maximumul la 10,9 nm, iar dispersia dimensională ținând cont de lățimea curbei funcției LogNormal la jumătatea înălțimii este de 3,1 nm.

La sinteza solvotermală în alcool n-butilic (figura 3.31) au fost obținute două faze cristaline rutil cristalizat tetragonal, grup spațial P42/mnm și volumul calculat al celulei elementare de $63,48 \cdot 10^6$ pm³, respectiv anatase cristalizat în sistem tetragonal, grup spațial I41/amd și un volum al celulei elementare de $136,5 \cdot 10^6$ pm³. Dimensiunile medii ale cristalelor de rutil determinate cu ecuația Scherrer pentru cele mai intense vârfuri de reflexie (110,101, 211) sunt de 15 nm. Aluminiul care apare pe difractogramă poate fi ignorat deoarece provine de la suportul de probă al difractometrului.

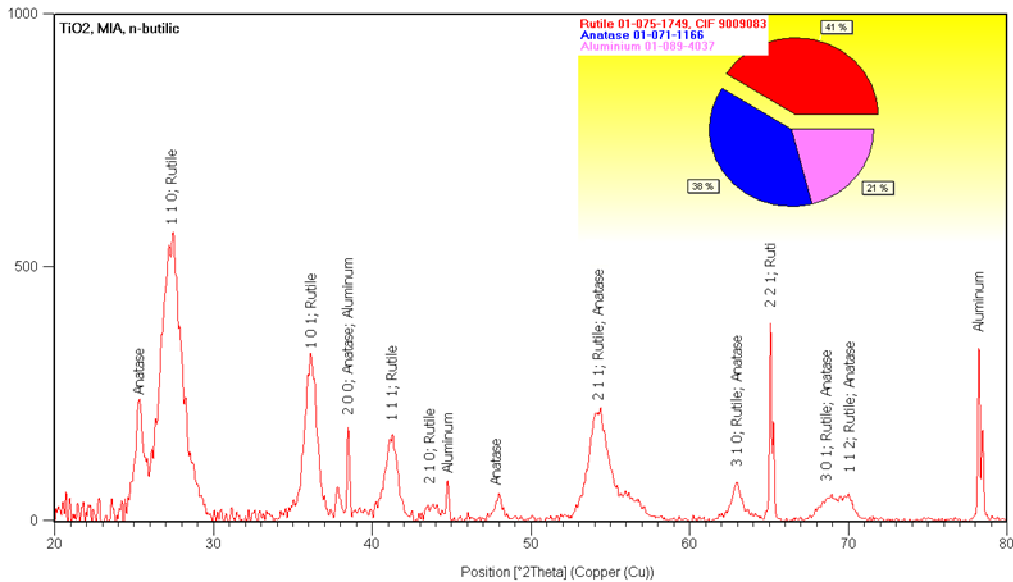


Fig. 3.31. Spectrul de difracție de raze X pentru cristalitele sintetizate prin MIA în alcool n-butilic

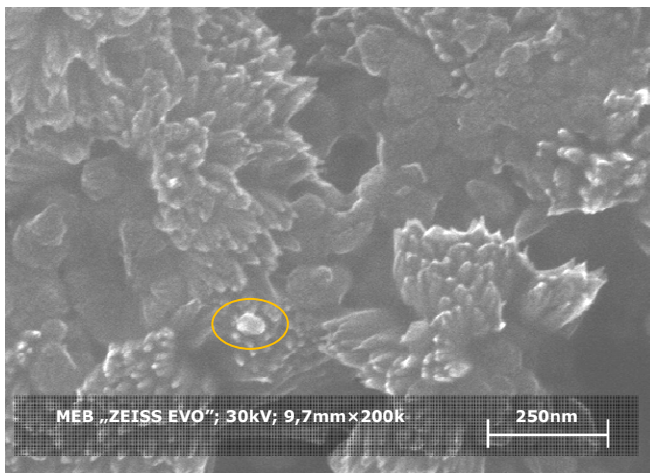


Fig. 3.32. Imagine MEB pentru cristalitele de TiO_2 obținute prin MIA (alcool n-butilic)

Din analiza imaginilor MEB pentru sintezele în care timpul de autoclavare efectiv a fost de 30 minute, se observă că forma nanocristalelor este aproximativ regulată, acestea constituindu-se în aglomerări de cristalite aciculare sau sub formă de petale pe suprafața cărora sunt prezente uneori formațiuni mult mai mici cvasi-sferice (figura 3.32). De asemenea se pot distinge cele două faze în care a cristalizat dioxidul de titan: formațiunile din cristalite aciculare tipice pentru rutil și particule cvasi-sferice de dimensiuni mult mai mici, tipice pentru anatas.

3.3.5. Sinteza TiO₂ prin MSI

Precursorii și procedurile pre-autoclavare au fost aceiași ca și în cazul metodelor precedente. În acest caz distingem două situații distincte:

- autoclavarea a fost efectuată în autoclave metalice, iar încălzirea autoclavei a fost realizată prin intermediul curenților induși în pereții acesteia
- autoclavarea s-a efectuat în autoclave din material dielectric (sticlă „pyrex”), în interiorul acesteia fiind introdusă o masă electroconductoare, pasivată în prealabil chimic, ce joacă rolul unor spire în scurt circuit.

Încălzirea în ambele cazuri este foarte rapidă și se datorează curenților induși [234] (în corpul autoclavei sau în masa electroconductoare din interiorul autoclavei dielectrice pentru cazul secund). Timpul de autoclavare a fost de 30-60 minute, iar încălzirea și răcirea s-au desfășurat rapid (răcirea prin imersare în apă rece). După autoclavare precipitatul a fost filtrat, spălat și uscat în etuvă la 60°C.

Din analiza spectrelor de difracție cu raze X (DRX) reiese ca, în cazul utilizării amestecului apă/acid citric 0,5 M alături de tetraclorura de titan, s-a obținut o singură fază cristalină, anatas, cristalizată în sistem tetragonal, grup spațial I41/amd și volumul calculat al celulei elementare de $135,6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Dimensiunile medii ale cristalitelor determinate cu ecuația Scherrer pentru cele mai intense vârfuri (101, 200, 004) sunt de 22 nm (figura 3.33).

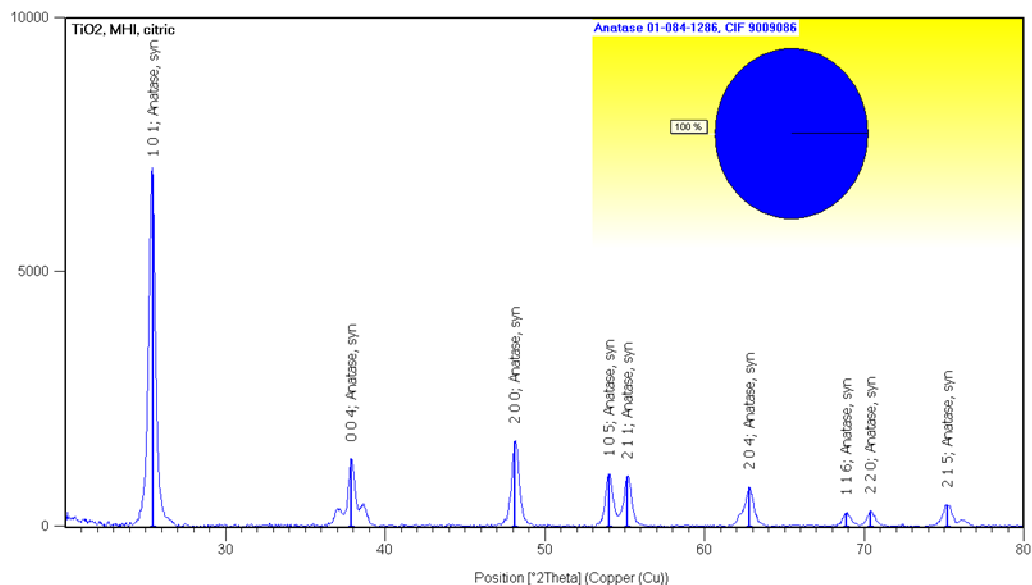
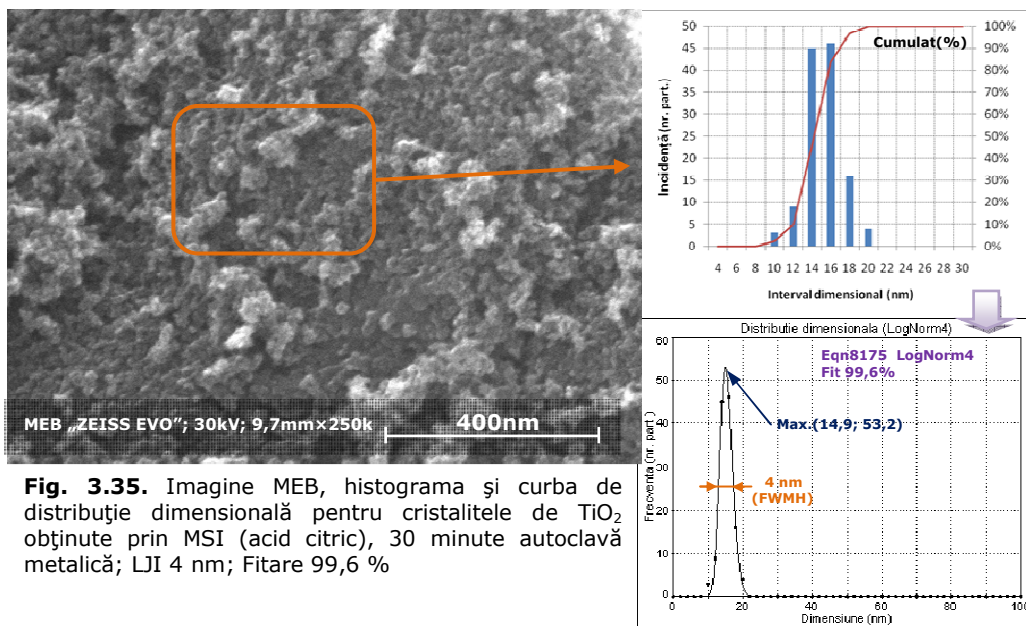
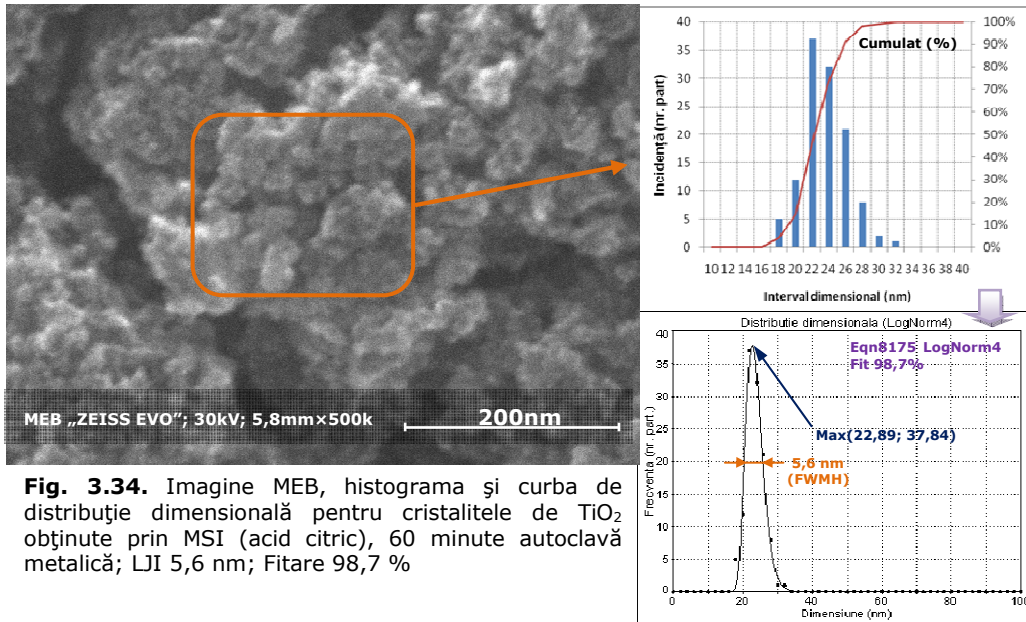
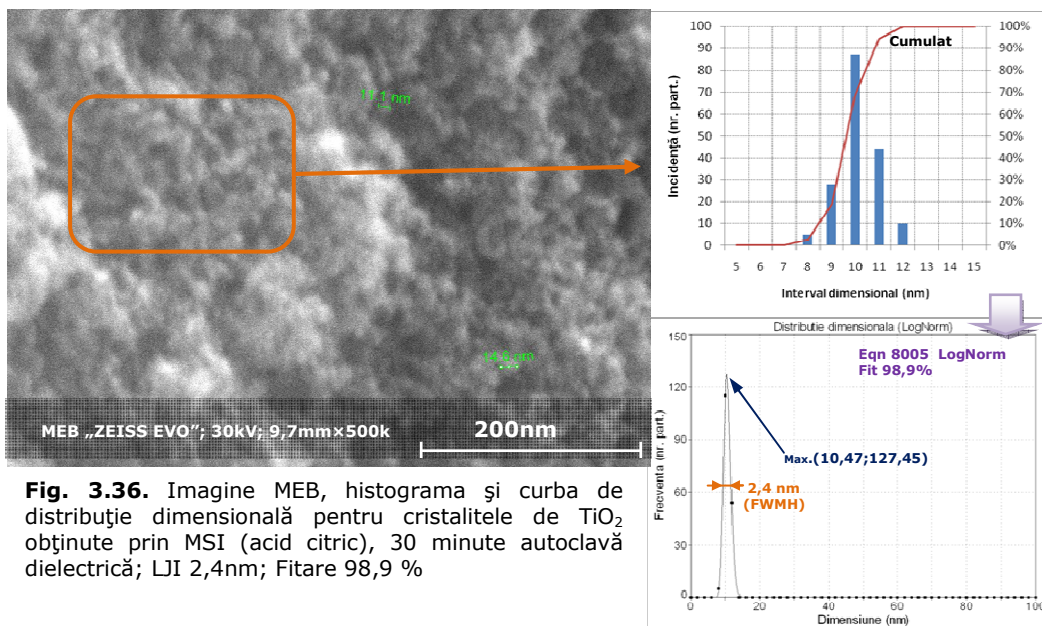


Fig. 3.33. Spectrul de difracție de raze X pentru cristalitele sintetizate prin MSI în acid citric timp de 60 minute în autoclavă metalică



Din analiza imaginilor MEB pentru sintezele în care timpul de autoclavare efectiv a fost de 60 minute (respectiv 30 minute) pentru sintezele desfășurate în autoclave metalice se observă că forma nanocristalelor este aproximativ regulată, cvasi-sferică și sub formă de aglomerări (figura 3.34-3.35).

Din interpretarea histogramelor se observă că cristalitele au dimensiuni mici iar dispersia dimensională a acestora este foarte scăzută ponderea cea mai mare având-o nanocristalele cu diametrul de ~22 nm (respectiv 14-16 nm). Curba fitată pe datele experimentală are o distribuție de tip Log-Normal și maximul la 22,89 nm (14,9 nm), iar dispersia dimensională ținând cont de lățimea curbei funcției LogNormal la jumătatea înălțimii este de 5,6 nm(4 nm).



Din analiza imaginilor MEB pentru sintezele în care timpul de autoclavare efectiv a fost de 30 minute pentru sintezele desfășurate în autoclave dielectrice din sticlă, cu masă electroconductoare pasivată în interior se observă, de asemenea că forma nanocristalelor este aproximativ regulată, cvasi-sferică și sub formă de aglomerări (figura 3.36).

Din interpretarea histogramelor se observă că cristalitele au dimensiuni mici iar dispersia dimensională a acestora este foarte scăzută ponderea cea mai mare având-o nanocristalele cu diametrul de ~10 nm. Curba fitată pe datele experimentală are o distribuție de tip Log-Normal și maximul la 10,47 nm, iar dispersia dimensională în jurul valorii de bază este de 2,4 nm.

La sinteza solvotermală în alcool (n-butilic) au fost obținute două faze cristaline rutil cristalizat tetragonal, grup spațial P42/mnm și volumul calculat al celulei elementare de $63,38 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, respectiv anatas cristalizat în sistem tetragonal, grup spațial I41/amd și volumul al celulei elementare de $136,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Dimensiunile medii ale cristalitelor de rutil determinate cu ecuația Scherrer pentru cele mai intense vârfuri de reflexie (110,101, 211) sunt de 17 nm.

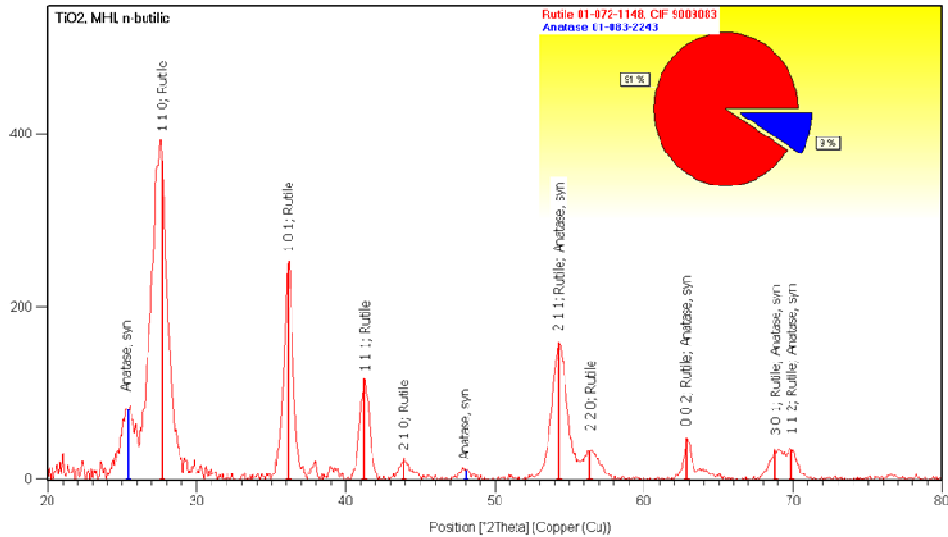


Fig. 3.37. Spectrul de difracție de raze X pentru cristalitele sintetizate prin MSI în alcool n-butilic

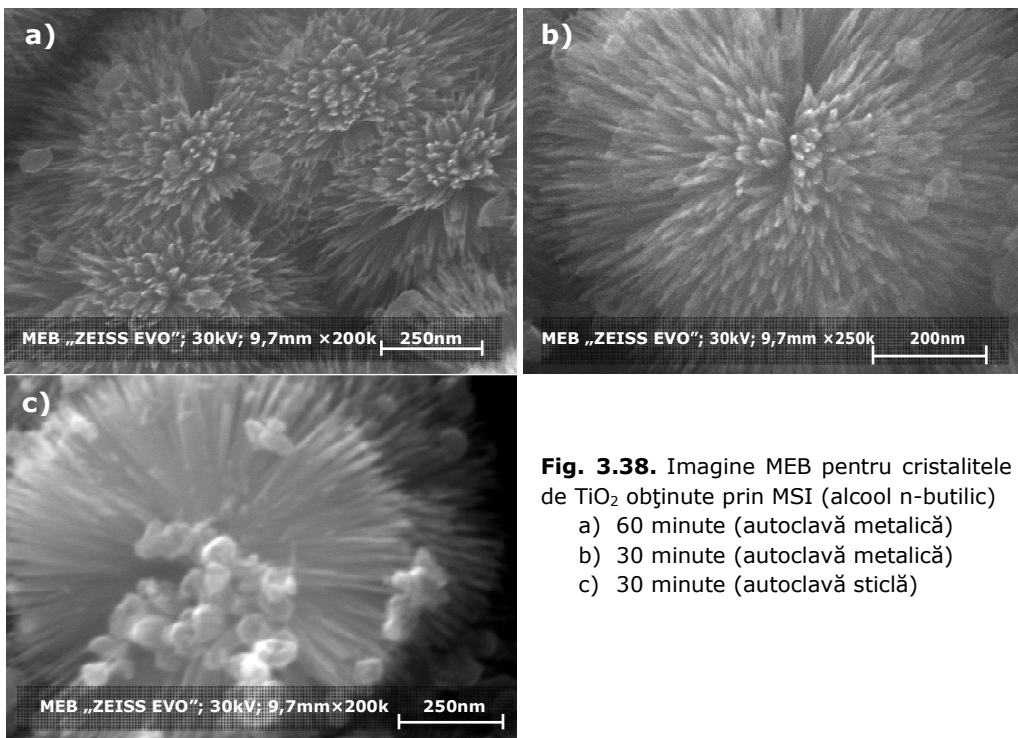


Fig. 3.38. Imagine MEB pentru cristalitele de TiO_2 obținute prin MSI (alcool n-butilic)
 a) 60 minute (autoclavă metalică)
 b) 30 minute (autoclavă metalică)
 c) 30 minute (autoclavă sticlă)

Din analiza imaginilor MEB pentru sintezele în care timpul de autoclavare efectiv a fost de 60 de minute (respectiv 30 minute) în autoclave metalice și de 30 de minute în autoclave de sticlă „pyrex” cu masă electroconductoare internă, se observă că forma

3.3. Sinteza nanocristalelor de TiO₂ prin metode solvotermale 105

nanocristalelor este aproximativ regulată, acestea constituindu-se în mari aglomerări de cristalite aciculare pe suprafața cărora sunt prezente formațiuni mult mai mici cvasi-sferice (figura 3.38 a-c). Și în acest caz se pot distinge ușor cele două faze în care a cristalizat dioxidul de titan: formațiunile sferice de dimensiuni relativ mari (de ordinul micronilor) formate din cristalite aciculare tipice pentru rutil și aglomerate de particule cvasi-sferice de dimensiuni mult mai mici, tipice pentru anatas. Detalii privind morfologia particulelor sintetizate solvotermal (alcool n-butilic) prin MSI sunt prezentate în figura 3.39.

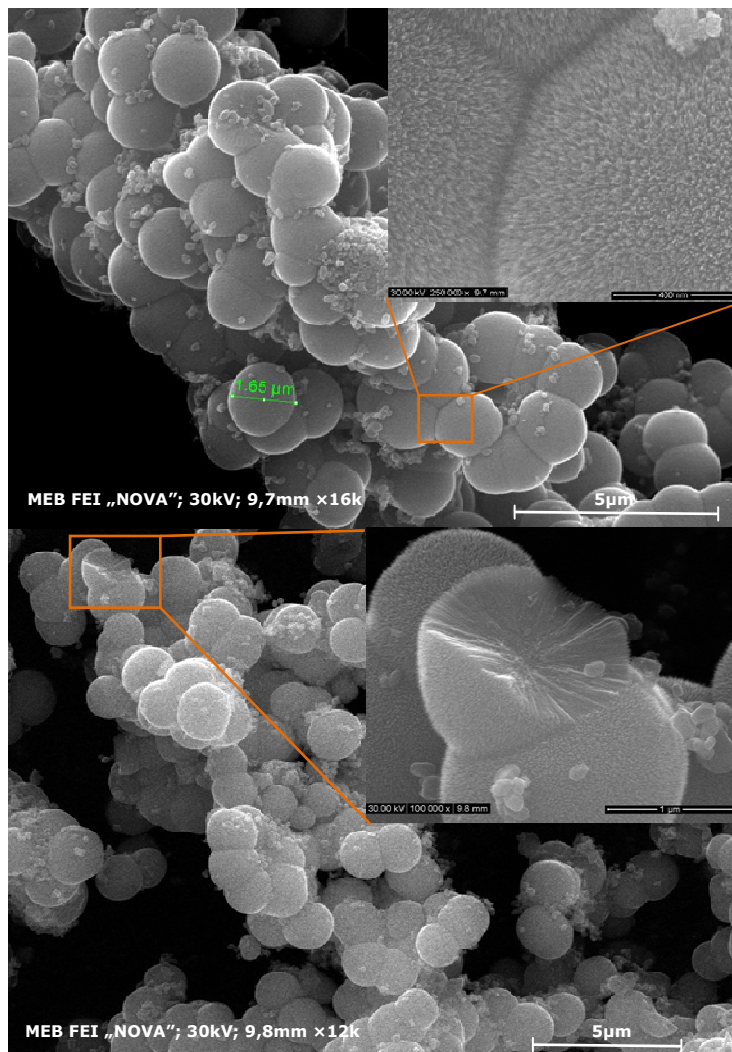


Fig. 3.39 Imagini MEB pentru particulele obținute solvotermal (precursori: tetraclorură de titan și alcool n-butilic). S-au mărit unele zone considerate de interes pentru a pune mai bine în evidență atât aglomerările cât și forma cristalitelor. Pentru prima imagine, la magnificația de 250.000 se observă suprafața aglomerărilor aciculare sferice (rutil). În cea de a doua se observă atât forma aciculară (prin faptul că aglomerarea este spartă) cât și particulele de anatas de pe suprafața acestuia (magnificație 100.000)

3.4. Sinteza TiO₂ dopat cu platina prin MSI și MIA

Pentru deplasarea benzii interzise ale semiconductorilor nanostructurați din dioxid de titan (anatas și rutil) înspre energii mai mici, respectiv lungimi de undă mai mari sa încercat doparea acestora cu diferite metale [238]. Chiar dacă banda interzisă a fost deplasată prin dopare, spre exemplu prin doparea cu fier de la 3,2 eV la 2,85 eV pentru anatas (de la 386 nm la 436 nm – adică în vizibil), comportamentul celulelor fotoelectrochimice realizate cu aceste materiale a fost chiar mai nesatisfăcător decât în cazul utilizării de semiconductor nedopat. Atât tensiunea de mers în gol cât și curentul de scurt circuit la bornele celulei realizată pe baza de anatas dopat cu fier au fost mai mici decât în cazul utilizării de anatas nedopat, în condițiile unei iradiere echivalente pe unitatea de suprafață. Singurul material dintre cele cu care sa încercat doparea (Ag, Fe, Pt) și care în cantități mici nu a avut efect negativ asupra randamentului celulelor realizate a fost platina. În plus viteza de răspuns a celulelor fotoelectrochimice realizate cu dioxid de titan dopat cu platină a crescut semnificativ. Oricum dacă doparea depășește o anumită limită și în acest caz performanțele celulelor se deteriorează, dar, în schimb apare un fenomen de acumulare de sarcină, în sensul că tensiunea furnizată la bornele celulei iluminate este nesemnificativă, dar după încetarea iluminării aceasta furnizează o tensiune (și un curent) inversă pentru o perioadă relativ mare de timp (zeci de secunde – minute).

Ca atare ne-am concentrat exclusiv pe dopare cu platină a cristalitelor de dioxid de titan crescute solvotermal. Ținând cont și de rezultatele obținute în sintezele anterioare, dimensiunea și dispersia dimensională optimă pentru realizarea stratului mezoscopic semiconductor al celulelor solare metodele de sinteză alese au fost MIA și MSI.

Din analiza spectrelor de difracție cu raze X (DRX) reiese ca, în cazul utilizării amestecului apă/acid citric alături de tetraclorura de titan și tetraclorura de platină (0,5-2%), pentru sintezele prin metoda MSI, s-a obținut o singură fază cristalină, anatas, cristalizată în sistem tetragonal, grup spațial I41/amd și volumul calculat al celulei elementare de $135,6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $135,7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ respectiv $136,05 \text{ pm}^3$. Dimensiunile medii ale cristalitelor determinate cu ecuația Scherrer pentru cele mai intense vârfuri (101, 200, 004) sunt de 18 nm, 16 nm și respectiv 22 nm (figura 3.40). Datorită dimensiunilor aproximativ egale a atomilor de titan și platină (176 pm și 177 pm), nu se constată o deplasare semnificativă a vârfurilor de difracție. Totuși volumul celulei elementare crește ușor odată cu gradul de dopare.

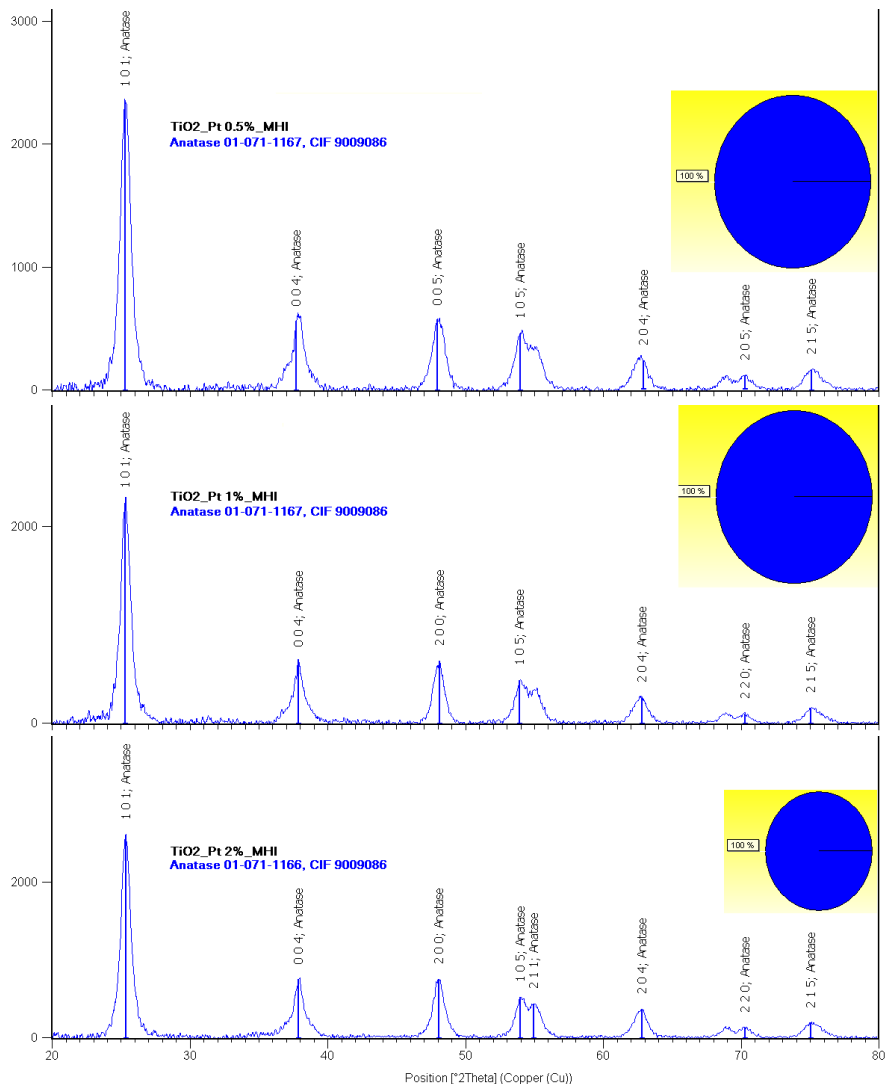


Fig. 3.40. Spectrul de difracție de raze X pentru cristalele de TiO₂, dopate cu platină sintetizate prin MSI în acid citric

Pentru sintezele efectuate prin MIA, din analiza spectrelor de difracție cu raze X (DRX) reiese ca, în cazul utilizării amestecului apă/acid citric alături de tetraclorura de titan și tetraclorura de platină (0,5-2%), s-au obținut două faze cristaline, anatas, cristalizată în sistem tetragonal, grup spațial I41/amd și volumul calculat al celulei elementare de $136,02 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $136,30 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ respectiv $136,56 \text{ pm}^3$ și rutil cristalizat tetragonal, grup spațial P42/mnm. Dimensiunile medii ale cristalelor determinate cu ecuația Scherrer pentru cele mai intense vârfuri (101, 200, 004) sunt de 21 nm, 19 nm și respectiv 17 nm (figura 3.41). Și aici se constată o creștere ușoară a volumului celulei elementare, lucru care prezumă înlocuirea pe alocuri a titanului cu platină în materialul sintetizat.

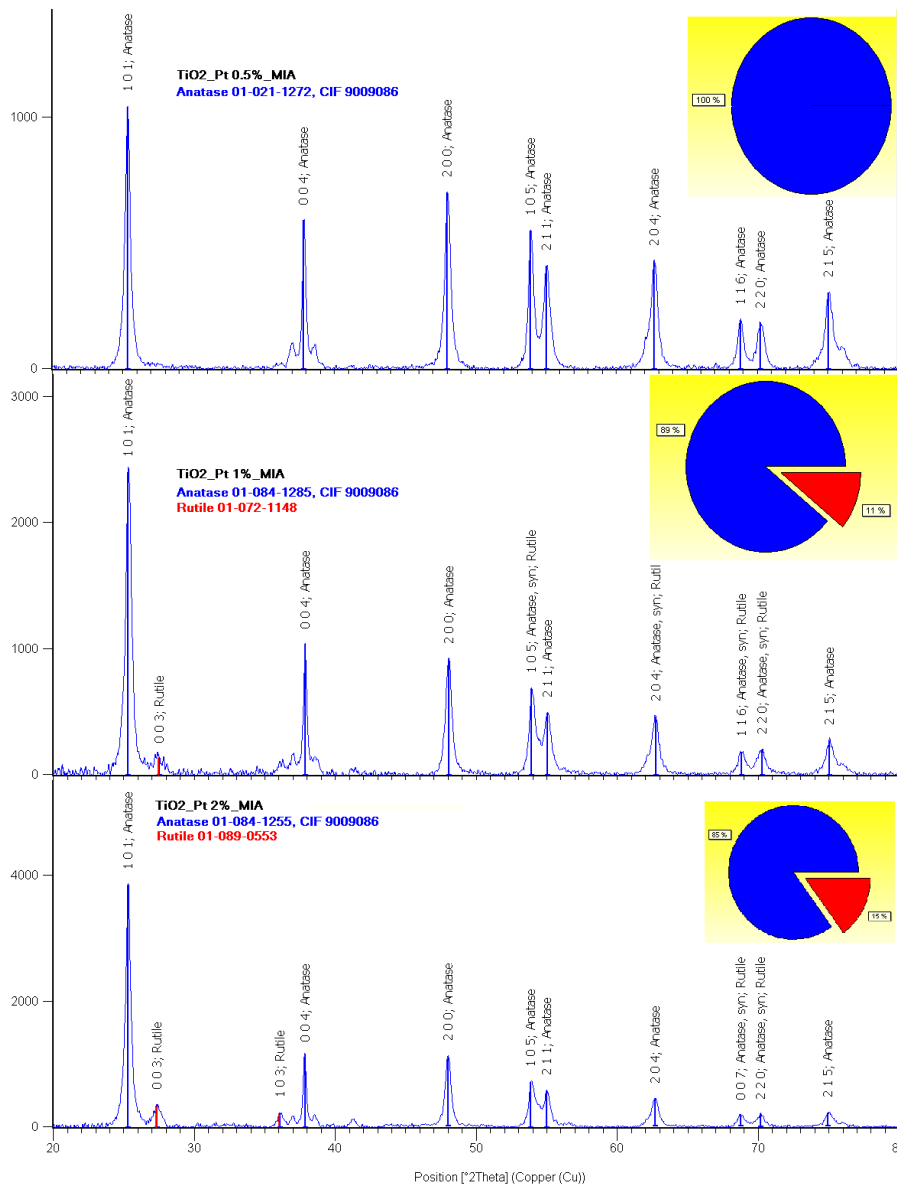


Fig. 3.41. Spectrul de difracție de raze X pentru cristalele de TiO₂, dopate cu platină, sintetizate prin MIA în acid alcool n-butilic.

Din analiza imaginilor MEB pentru sintezele în care timpul de autoclavare efectiv a fost de 30 de minute, se observă că forma nanocristalelor este aproximativ regulată, acestea constituindu-se în mari aglomerări de formațiuni cvasi-sferice (figura 3.42 a-c). Spectrul de dispersie după energie a razelor X (DERX) furnizat de facilitățile microscopului electronic cu baleiaj utilizat (FEI-InspectS), confirmă prezența platinei, în proporții aproximativ egale cu cele cu care s-a intenționat doparea (figura 3.42).

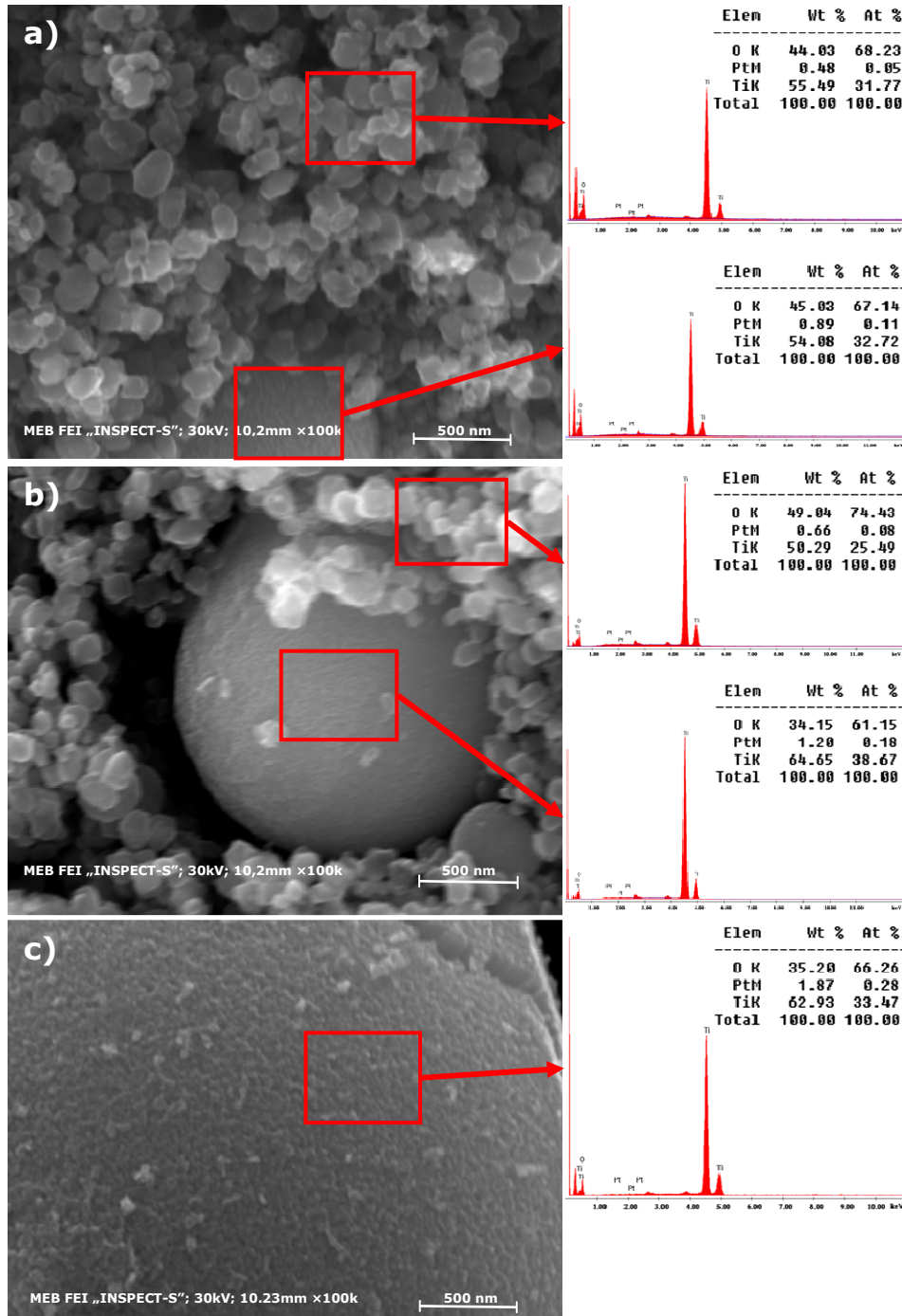


Fig. 3.42. Imagine MEB și spectrul de dispersie după energie (DERX) pentru cristalele de TiO_2 dopate cu platină obținute prin MIA (alcool n-butilic)
 a) TiO_2 – platină 0,5%, 30 minute, 180°C , (autoclavă sticlă pyrex)
 b) TiO_2 – platină 1%, 30 minute, 180°C , (autoclavă sticlă)
 c) TiO_2 – platină 2%, 30 minute, 180°C , (autoclavă sticlă)

Spectre UV-Vis

Spectrele de reflectanță difuză efectuate cu ajutorul spectrometrului Lambda 950 (UV-VIS-NIR) echipat cu sferă integratoare, la temperatura ambientală și pe pastile presate de TiO₂, obținute din pulbere mojarată în prealabil sunt prezentate în figura 3.43.

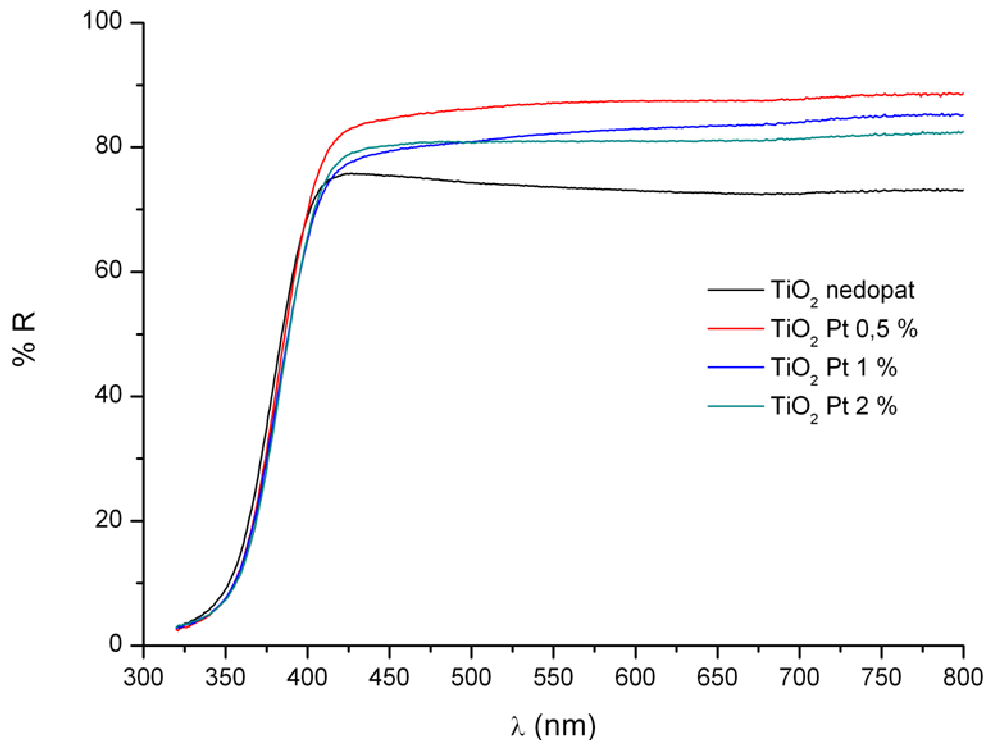


Fig. 3.43. Spectrele de reflectanță difuză pentru probele de TiO₂ dopate obținute prin MIA

Acestea pot fi convertite în absorbanță cu ajutorul relației Kubelka-Munk [239], relație utilizată pentru speciile slab absorbante. Această funcție oferă o corelare între reflexie și absorbție.

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R} = \frac{K}{s} = \frac{A \cdot c}{s} \quad (3.8)$$

unde R este reflectanța, K - coeficientul de absorbție [cm^{-1}], s - coeficientul de împrăștiere a radiației [cm^{-1}], c - concentrația speciei absorbante și A - absorbanța.

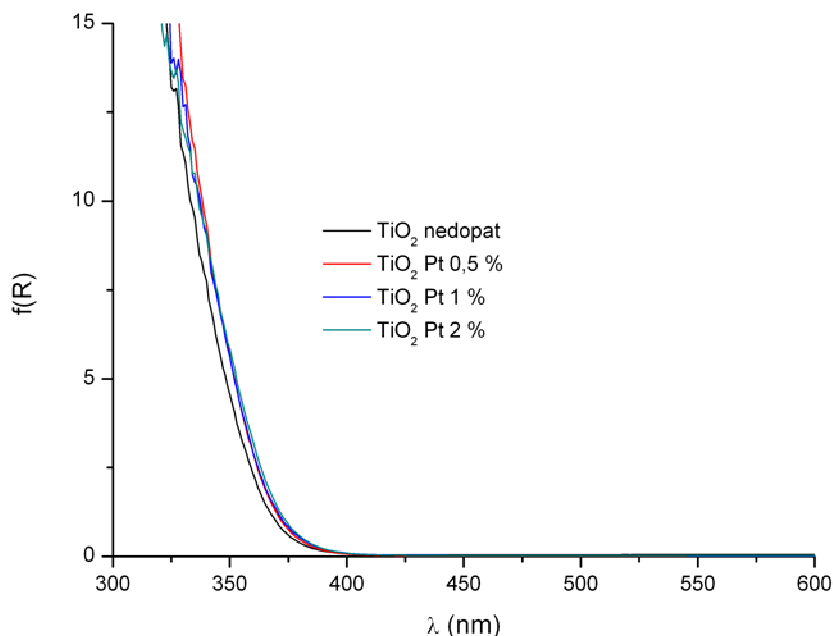


Fig. 3.44. Spectrele de absorbantă (funcția Kubelka-Munk) pentru probele de TiO₂ dopate cu platină obținute prin MIA

La o lungime de undă dată a radiației, coeficientul de absorbție este:

$$K = k_d + k_a \quad (3.9)$$

Unde: k_d - coeficientul de absorbție al mediului de diluție, k_a - coeficientul de absorbție al absorbantului.

Coeficientul k_d este neesențial, iar coeficientul k_a este proporțional cu coeficientul molar de absorbție al absorbantului și cu concentrația molară a acestuia.

În cazul semiconductorilor cu bandă interzisă directă, valoarea benzii interzise poate fi calculată cu [236]:

$$k \cdot (h\nu) = C_1 \cdot (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.10)$$

unde: C_1 - constantă de proporționalitate, k - coeficientul de absorbție al materialului absorbant [cm^{-1}], $h\nu$ - energia radiației incidente [eV], E_g - lățimea benzii interzise [eV].

Dacă materialul reflectă radiația perfect difuz, coeficientul de absorbție devine cvasi-egal cu $2K$. Considerând coeficientul de împrăștiere S constant pe tot intervalul de lungimi de undă, avem:

$$(f(R) \cdot h\nu)^2 = C_2 \cdot (h\nu - E_g) \quad (3.11)$$

Reprezentând $(f(R) \cdot h\nu)^2$ ca funcție de $h\nu$, mărimea benzii interzise E_g se poate afla prin anularea termenului din stânga. Grafic, valoarea E_g , exprimată în eV, reprezintă intersecția extrapolării dependenței de mai sus cu abscisa [45,240].

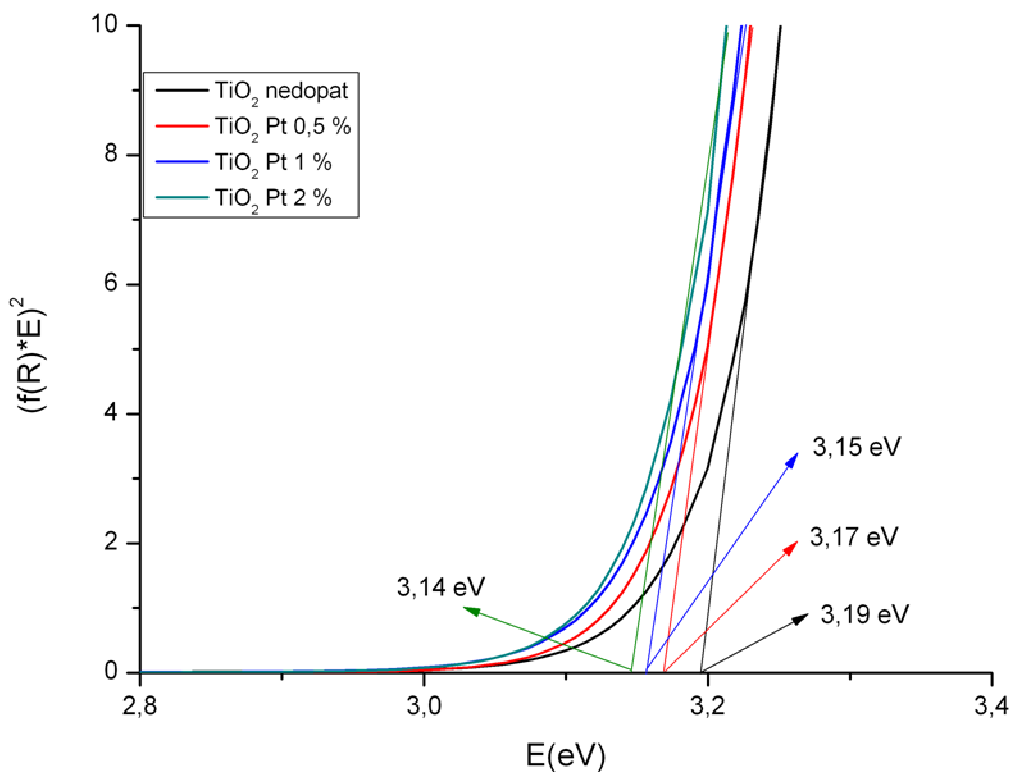


Fig. 3.45. Reprezentarea funcției $(f(R) \cdot h\nu)^2 = f(h\nu)$ pentru probele de TiO_2 dopate obținute prin MIA.

Din figura 3.45 se poate observa că pe măsură ce cantitatea de dopant crește, banda interzisă a semiconductorului scade de la 3,19 eV – TiO_2 nedopat la 3,14 eV pentru TiO_2 dopat cu platină 2% (procente de masă).

Suprafața specifică

Determinarea suprafeței specifice pentru cristalitele de dioxid de titan dopat cu platină obținut în acid citric (respectiv alcool normal butilic) a fost realizată cu ajutorul instrumentului NOVA 1200 (Quantachrome). Inițial probele au fost degazate la temperatura de 450°C și presiunea de 10 mTorr timp de 600 minute (palier). În tabelul 3.1 sunt prezentate valorile suprafeței specifice, alături de dimensiunea porilor de adsorbție și desorbție pentru cristalitele de TiO_2 dopat cu platină.

Tabelul 3.1. Valorile porilor și suprafețele specifice pentru cristalitele de TiO₂ obținute prin MIA în acid citric și alcool normal butilic.

		Dimensiunea porilor din adsorbție (nm)	Dimensiunea porilor din desorbție (nm)	Suprafața specifică BET (m ² /g)	Volumul total de pori (cc/g)
Acid citric	TiO ₂	4.21	8.87	193.06	0.369
	TiO ₂ (Pt. 0,5%)	2.90	3.22	194.96	0.280
	TiO ₂ (Pt. 1%)	2.94	1.96	167.94	0.324
	TiO ₂ (Pt. 2%)	6.13	4.60	182.50	0.274
Alcool n-butilic	TiO ₂	7.96	3.77	44.50	0.0941
	TiO ₂ (Pt. 0,5%)	4.31	3.78	45.81	0.0569
	TiO ₂ (Pt. 1%)	7.82	3.85	55.09	0.0586
	TiO ₂ (Pt. 2%)	2.98	2.56	56.10	0.0706

Atât în cazul materialului nedopat cât și în cazul materialului dopat cu diferite procente se observă valori mult mai mari ale suprafeței specifice la cristalitele obținute în acid citric. Menționăm ca la aceste sinteze a fost obținută o singură fază cristalină – anatas, cu cristalite de formă cvasi sferică. Valorile mai mari ale suprafeței specifice obținute pentru cristalitele obținute în alcool n-butilic pot fi puse pe seama prezenței rutilului (în acest caz au fost obținute două faze cristaline – anatas și rutil), ale cărui cristalite au formă aciculară și se aglomerează, după cum am mai menționat în ansambluri sferice.

Concluzii:

Metoda solvotermală s-a dovedit a fi una din cele mai bune metode de obținere a particulelor de TiO₂ cu morfologie controlată, prezentând omogenitate în compoziție și un grad ridicat de cristalinitate. Printre avantajele metodei menționăm faptul că aceasta favorizează diminuarea gradului de aglomerare a particulelor, permite controlul asupra morfologiei particulelor, particulele au o distribuție dimensională relativ redusă și fazele obținute prezintă o bună omogenitate. S-a studiat detaliat obținerea solvotermală în condiții de temperatură și presiune redusă a particulelor de TiO₂ precum și influența diferiților parametri, ca de exemplu temperatura, presiune, timp, grad de umplere, tipul solventului, pH etc.

Indiferent de metoda de sinteză solvotermală aleasă, respectiv MSC, MAU, MSM, MIA, MSI și MIR s-au constatat următoarele:

- Pentru sintezele efectuate utilizând ca precursori tetraclorura de titan și acidul citric a fost obținută o singură fază cristalină – anatas, cu cristalite de dimensiuni nanometrice și formă cvasi-sferică.
- Pentru sintezele efectuate utilizând ca precursori tetraclorura de titan și alcoolul n-butilic au fost obținute două faze cristaline rutil –predominant și anatas, cristalitele având de asemenea dimensiuni nanometrice.

Din punct de vedere a scopului propus, și anume de a obține cristalite cu dimensiunea de 10-20 nm, cele mai potrivite metode sunt metoda solvotermală inductivă, metoda solvotermală prin imersarea autoclavei, respectiv metoda solvotermală asistată ultrasonor la frecvența de 40 kHz.

În cazul utilizării metodei solvotermale clasice, nanoparticulele obținute au avut dimensiuni de ordinul zecilor de nanometri, iar dispersia dimensională în jurul valorii de bază a fost foarte mare.

Dacă din punct de vedere energetic cea mai eficientă metodă de sinteză sa dovedit a fi cea în câmp de microunde, ea nu satisface pe deplin cerințele, nici din punct de vedere al dimensiunii particulelor (zeci de nanometri), nici din cauza dispersiei ridicate a acestora. Punem dispersia relativ ridicată pe procesele termice din interiorul autoclavelor de teflon și a conductibilității termice reduse a acestuia. Dacă temperatura crește repede până la temperatura de sinteză nu la fel se întâmplă și la răcire. Răcirea realizându-se preponderent prin convecție-conducție, durata de timp până la o temperatură la care sinteza încetează este ridicată (chiar dacă autoclava este răcită forțat prin imersare în apă).

În cazul metodei solvotermale asistate ultrasonic consumul energetic este ridicat, atât datorită faptului ca încălzirea se realizează prin metode clasice, respectiv rezistiv, cât și datorită utilizării unei puteri suplimentare pentru ultrasonare. Totuși datorită timpului de sinteză mai scăzut decât în cazul metodei solvotermale clasice, a favorizării nucleației și spargerii conglomeratelor mai mari metoda este de luat în considerare. Dispersia dimensională a nanostructurilor este simțitor mai mică și dimensiunile acestora pot fi controlate relativ bine.

În cazul metodei solvotermale prin imersarea autoclavei rezultatele obținute au fost remarcabile. Datorită faptului că încălzirea până la temperatura de lucru are loc într-un timp foarte scurt, nucleația începe aproape instantaneu în tot volumul autoclavei. La sfârșitul procesului prin scoaterea autoclavelor din baia termostată și introducerea acestora în apă rece, procesele de cristalizare încetează rapid. Ca atare se obțin nanoparticule de dimensiuni alese (în funcție de aplicație și cu dimensiuni variabile în funcție de condițiile de sinteză – temperatură, presiune, timp, precursori) cu o dispersie dimensională mică în jurul valorii de bază. Ca neajunsuri ale acestei metode ar fi consumul energetic mai ridicat decât în cazul sintezei în câmp de microunde și cantitatea mică de substanță obținută în cadrul unui proces (datorită volumului mic al autoclavelor). Un avantaj important ar fi și acela că se pot efectua mai multe sinteze simultan prin utilizarea de baterii de autoclave.

În cazul sintezelor efectuate cu ajutorul metodei solvotermale prin încălzirea inductivă a autoclavei (MSI) sau a masei electroconductoare din interiorul acesteia (MIR), rezultatele sintezelor au fost de asemenea foarte bune. Dimensiunea cristalitelor a putut fi controlată strict și dispersia dimensională în jurul valorii de bază alese a fost redusă.

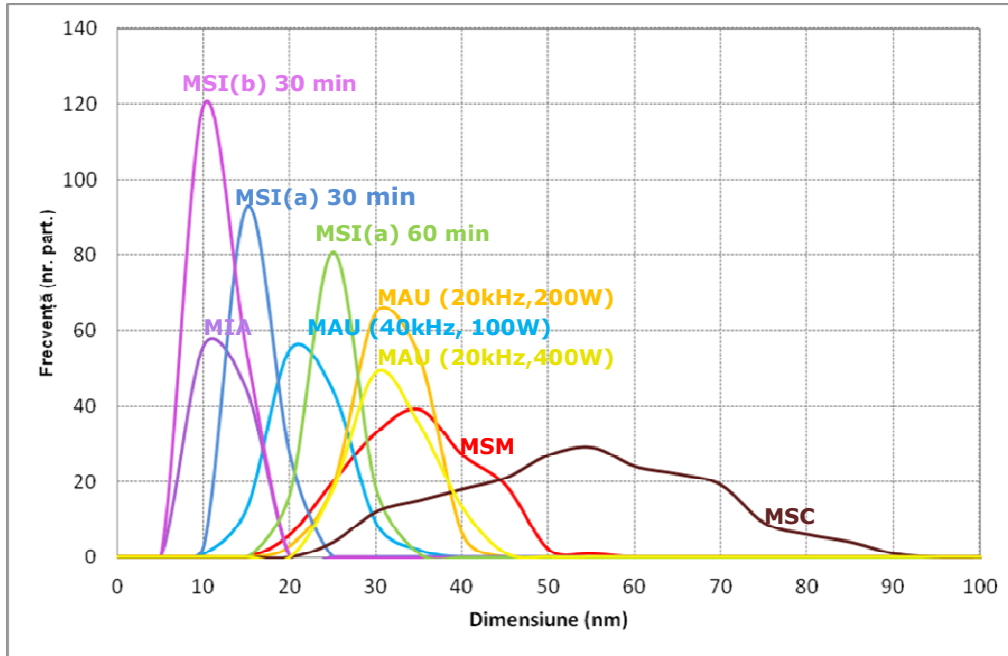
Dimensiunile particulelor obținute la sintezele efectuate prin MSC, MAU, MSM, MIA, MSI și MIR utilizând ca precursor acidul citric, rezultate atât din analiza imaginilor cat și din calcul (DRX-Scherrer) sunt tabelate mai jos.

Dimensiune	Metodă de sinteză (180 grade precursor $TiCl_4$, acid citric)								
	MSC	MAU (F[KHz]/P[W])			MSM	MIA*	MSI		
		20/200	20/400	40/100			A(60min)	A(30min)	B(30min)
DRX(Scherrer)	45	30	27	22	35	12	22	16	12
Analiză imagine	54,18	31,95	30,85	21,71	34,04	10,90	22,89	14,99	10,47
LMI (AI)	37,00	9,60	11,2	9,20	23,80	3,1	9,60	4,00	2,4
Dim. Celula el.	136,1	135,8	135,9	135,6	135,7	135,1	135,6	135,4	135,3

De asemenea dimensiunile particulelor la sintezele efectuate prin metodele enumerate mai sus dar utilizând ca precursori tetraclorura de titan și alcoolul normal butilic sunt tabelate în cele ce urmează.

Dimensiune	Metodă de sinteză (180 grade precursor $TiCl_4$, alcool n-butilic)								
	MSC	MAU (F[KHz]/P[W])			MSM	MIA**	MSI		
		20/200	20/400	40/100			A(60min)	A(30min)	B(30min)
DRX(Scherrer)	35	25	23	20	25	15	17	15	11
Celula rutil	62,82	62,7	62,3	63,0	62,27	63,48	63,38	63,1	62,8
Celula anatas	136,3	136,3	136,2	135,9	136,6	136,5	136,5	136,1	136
Rutil/anatas (%)	83/17	85/15	87/13	82/18	87/13	58/42	91/9	86/14	90/10

Curbele de distribuție dimensională a nanocristalitelor de TiO_2 sintetizate prin metodele enumerate mai sus sunt prezentate centralizat în figura de mai jos.



Dacă din punct de vedere al dispersiei dimensionale cele mai potrivite metode pentru sinteza nanocristalitelor de dioxid de titan sunt MSI, MIA și MAU, constatăm că pentru a ne încadra în domeniul de dimensiuni optim pentru realizarea stratului mezosopic al celulelor DSSC rămân doar metodele MSI cu timp de sinteză de 30 minute, și, respectiv MIA cu timp de sinteză de 20 de minute.

Pentru cristalitele de TiO_2 dopat cu platină, spectrul de dispersie după energie (DERX) confirmă existența platinei în procente dorite, iar difracția de raze X arată că platina înlocuiește titanul – volumul celulei elementare crescând ușor, atât pentru cristalitele obținute utilizând ca precursor acidul citric cât și pentru cele utilizând ca precursor alcoolul normal butilic.

Dimensiune	Metodă de sinteză MSI (180 grade precursor TiCl_4 , acid citric)			Metodă de sinteză MIA (180 grade precursor TiCl_4 , n-butilic)		
	Pt 0,5%	Pt 1%	Pt 2%	Pt 0,5%	Pt 1%	Pt 2%
DRX – Scherrer (nm)	18	16	22	21	19	17
Dim. celula el. ($\cdot 10^6 \text{ pm}^3$)	135,6	135,7	136,05	136,02	136,3	136,56

Capitolul 4

FOTOCELULE ELECTROCHIMICE PE BAZA DE TiO_2 ȘI COLORANT. RĂSPUNS SPECTRAL ȘI PERFORMANȚE

4.1. Considerații generale

După cum am mai menționat, o celulă solară pe bază de colorant poate fi considerată o versiune hibridă a celulelor foto-galvanice și a celulelor solare ce au la bază electrozi semiconductori. Celula este formată dintr-un electrod semiconductor mezosopic pe care este adsorbit un strat de colorant și un catod sondă, aranjați în așa fel încât să formeze o configurație sandviș iar spațiul dintre electrozi este umplut cu un electrolit ce conține un mediator redox (A/A^+). În cele mai multe cazuri sunt utilizați complecși organici naturali sau complecși polipiridinici de Ru pe post de colorant, TiO_2 ca semiconductor și iodura-triiodura (I^- / I_3^-) ca mediator redox.

Electrozii celulelor solare fotoelectrochimice cu colorant sunt preparate pe substraturi din sticla acoperite cu oxizi conductori transparenți între care este asamblata celula propriu zisă. Sticla conductoare are rolul de colector de curent, de suport pentru structura celulei și, respectiv, strat izolator între celulă și mediul ambiant. Sticla cu stratul transparent depus (TCO) se poate procura la un preț de 5-10 \$/dm².

4.2. Arhitectura celulei solare cu sensibilizator bazat pe colorant

Celula solara este alcătuită din 2 electrozi din sticla conductoare (TCO - Solaronix) așezați sub forma unei structuri sandviș, între care se află un electrolitul redox. Transmitanța luminoasă a sticlei acoperite cu strat conductor transparent (oxid de staniu dopat cu fluor) depinde atât de grosimea sticlei cât și de cea a oxidului conductor. Este de preferat ca transmitanța să se apropie de unitate. Cum grosimea stratului conductor dictează rezistivitatea acestuia (care este de dorit să fie cât mai mică), implicit performanța celulelor DSSC sa ales un compromis între acestea două. A fost alese două tipuri de sticlă acoperite cu oxid de staniu dopat cu fluor, TCO 22-15 și TCO 30-8 (Solaronix), cu grosimea de 2,2 mm respectiv 3 mm, și rezistivitatea de 15 Ω/\square respectiv 8 Ω/\square . Spectrul de transmisie a acestora este prezentat în figura 4.1.

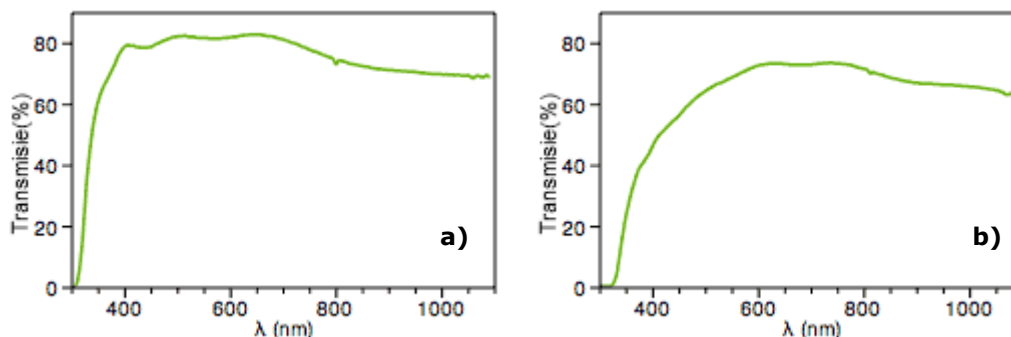


Fig. 4.1. Spectrul de transmisie pentru sticla acoperită cu oxid conductor transparent a) TCO 22-15 și b) TCO 30-8

Pe unul din electrozi este depus un strat de TiO_2 , cu grosimea de ordinul a câțiva microni. Acest electrod va fi anodul celulei fotoelectrochimice. Ținând cont de considerațiile expuse în capitolul 2, și anume ca dimensiunea optimă a particulelor de TiO_2 , pentru o eficiență maximă a celulelor DSSC, este în jurul valorii de 10 nm cu dispersie dimensională cât mai mică în jurul acestei valori, au fost alese nanocristalitele (anatas și anatas+rutil) obținute prin MIA și MSI. Pasta, pentru depunere, conține 20% (procente masice) nanoparticule de semiconductor într-un mediu de dispersie organic format din procente egale de polietilenglicol 400 (Merck) și polietilenglicol 20.000 (Merck). Suspensia a fost omogenizată, înainte de depunere, prin ultrasonare timp de 20 minute. Suspensia a fost întinsă pe suportul de TCO, cu ajutorul unei lamele de sticlă, prin procedeul cunoscut ca metoda doctor Lamă (dr. Blade), între două linii de bandă adezivă de 50 μm , lipită pe marginile suportului. Filmul a fost sinterizat ulterior la 450⁰C, temperatură de palier, timp de două ore pentru eliminarea componentei organice. Viteza de încălzire a fost de 20⁰C, deoarece la viteze de încălzire mai mari apar fisuri în film. Utilizarea vidului, în timpul procesului de sinterizare, duce la apariția de fisuri, așa că s-a preferat tratarea în vid doar înainte de imersarea electrodului în colorant. Sinterizarea este necesară atât pentru eliminarea lianților organici și a surfactanților cât și pentru a stabili un contact electric bun între particulele de TiO_2 adiacente din stratul poros, precum și între electrodul din TiO_2 și stratul conductor din al sticlei cu TCO ($\text{SnO}_2\text{:F}$ - FTO).

Depunerea unui strat adițional de TiO_2 pe stratul poros de TiO_2 mărește semnificativ performanța celulei. Aceasta se poate efectua prin introducerea electrodului din TiO_2 într-o soluție de TiCl_4 (sau butilat de titan) 0,2M și apă înghețată pentru o perioadă de timp cuprinsă între o oră și două zile, proces urmat de încălzirea la 450⁰C timp de 30 minute [116]. Alternativ, primul strat de TiO_2 poate fi depus electrochimic prin hidroliza oxidantă anodică a TiCl_3 . Acest tratament determină nucleația particulelor de TiO_2 cu dimensiuni nanometrice și puritate înaltă.

Stratul de particule monodisperse de TiO_2 este compact, poros și are aria suprafeței mare (figura 4.2 și figura 4.3), permițând astfel distribuția monomoleculară a colorantului pe suprafața semiconductorului.

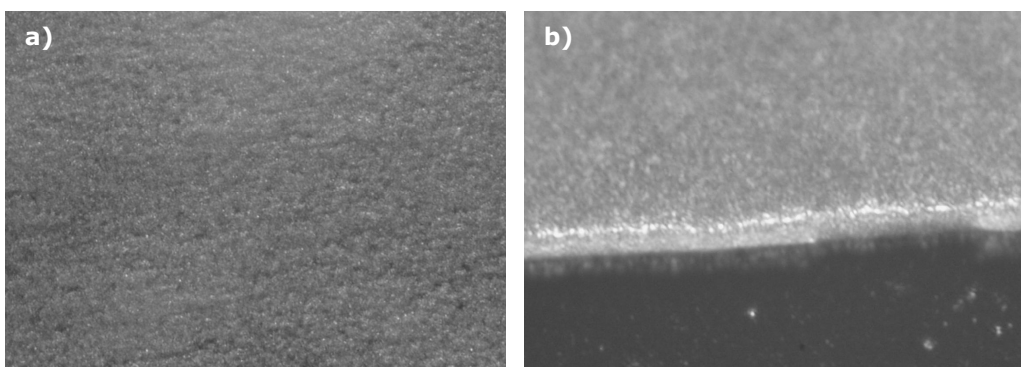


Fig. 4.2. Imagini luate cu microscopul optic (800X) al stratului de TiO_2 depus pe sticla conductoare a) - stratul în ansamblu și b) - marginea acestuia

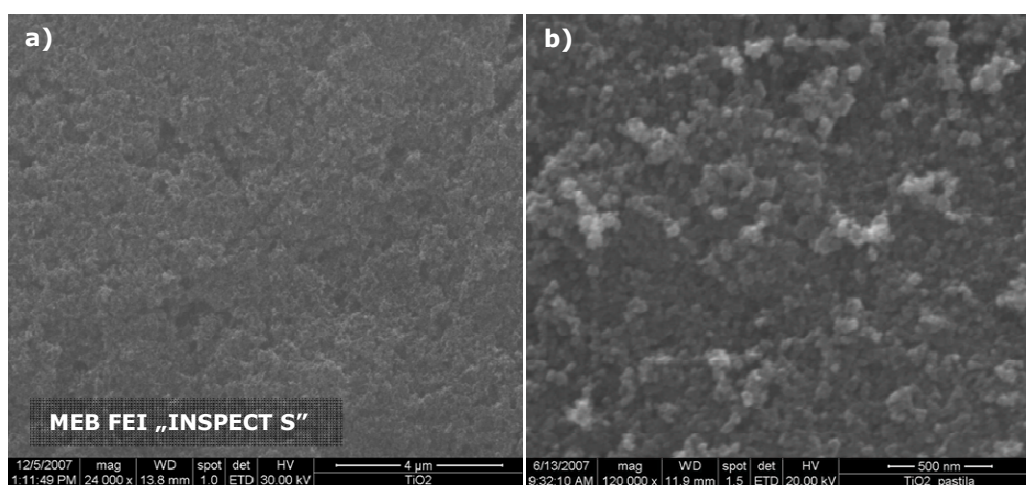


Fig. 4.3. Imagini MEB a stratului de TiO_2 depus pe sticla conductoare la mărimi diferite a) - 24.000 x și b) - 120.000 x

După ce s-a aplicat electrodului mezosopic de TiO_2 tratamentul de încălzire în vid, pentru a micșora atât rezistivitatea filmului cât și pentru o degazare cât mai bună, acesta este cufundat timp de câteva ore în soluția ce conține colorantul. Coloranții utilizați sunt complecși de polipiridil-ruteniu, Ru525 bis TBA (N719-Solaronix) și Ru620 bis TBA (N749-Solaronix), $2 \times 10^{-4} \text{M}$ în alcool, dar și coloranți organici fără ion metalic în structură, respectiv coumarin (extract de melilotus officinalis) și antocianină (extract de hibiscus sabdariffa) în apă [241]. Structurile moleculare a acestor coloranți sunt prezentate în figura 4.4.

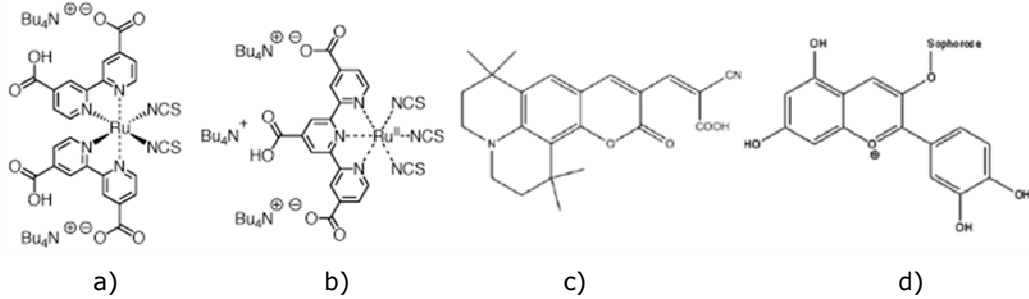


Fig. 4.4. Structurile moleculare a patru fotosensibilizatori eficienți pentru celulele solare cu colorant: a) N719, b) N749, c) coumarin NKX 2388, d) antocianină

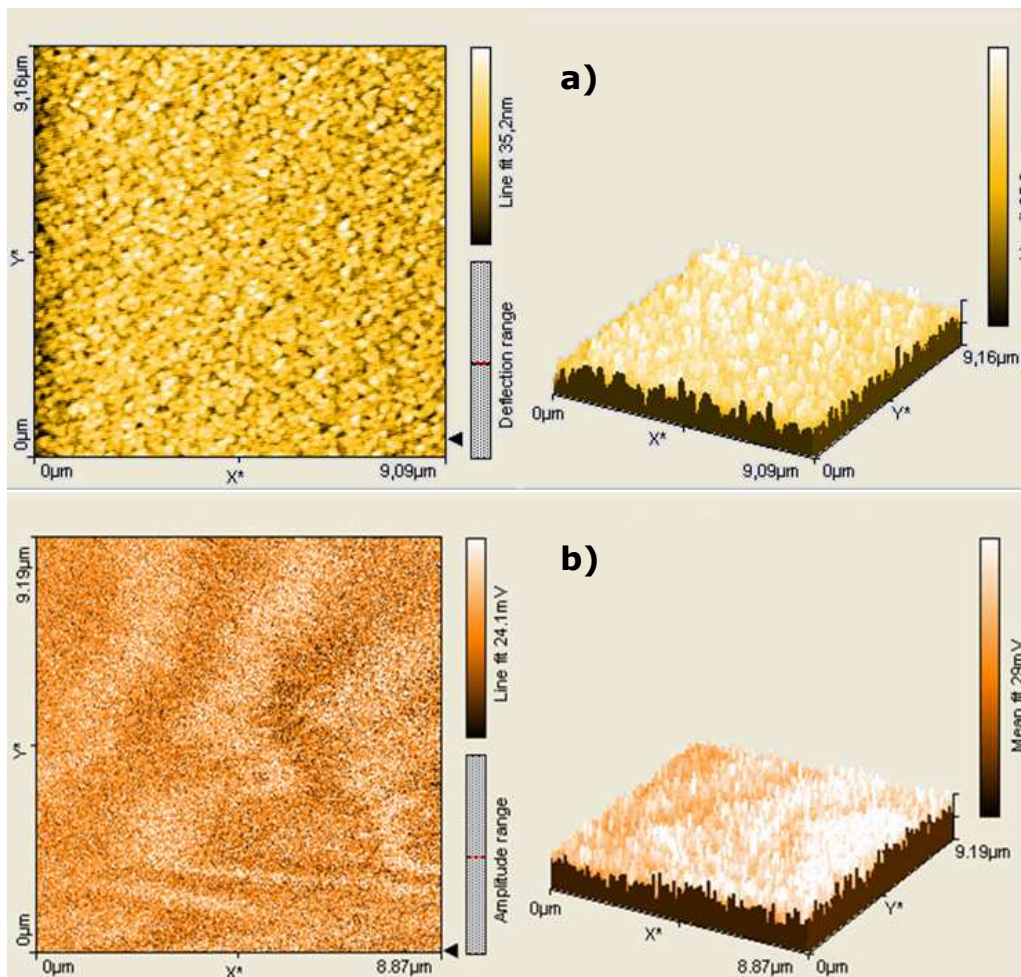


Fig. 4.5. Imaginea AFM a suprafeței stratului mezoscopic de TiO_2 și topografia acestuia a) fără colorant adsorbit, b) cu colorant adsorbit

Stratul poros de oxid semiconductor se comportă asemeni unui burete [242], colorantul adsorbind eficient pe suprafața acestuia în profunzimea peliculei mezoscopice, având ca și consecință colorarea intensă a filmului. Imaginile AFM (Nanosurf Easyscan 2) ale peliculei semiconductoare de TiO_2 depuse pe substratul de sticlă conductoare fără colorant și cu colorant adsorbit sunt prezentate în figura 4.5.

Se poate obține o adsorbanță în masă de valoare 3, sau chiar mai mare, în stratul de câțiva microni grosime cu complecșii polipiridilici de Ru sau coloranții organici naturali, fără ion metalic în structură. Pentru a micșora conținutul de apă din porii electrodului, acesta este ulterior încălzit în etuvă (Heraeus), la temperaturi ce nu depășesc 80°C .

Pe celălalt electrod, care va deveni catodul celulei fotoelectrochimice este depusă o cantitate mică de platină ($5\text{-}10 \mu\text{g cm}^{-2}$), respectiv carbon, cu rol de catalizator pentru reacția de la contraelectrod, de reducere a triiodurii la iodură. Cercetări recente [243], care au ca scop reducerea costurilor de fabricație simultan cu menținerea performanțelor celulelor DSSC, vizează ca posibil catalizator, pentru contraelectrod, sulfura de cobalt. Platina este depusă prin procesul de descompunere termică, la 450°C , a soluției de acid hexacloroplatinic (H_2PtCl_6 - Aldrich) 8% în apă (procente masice), pe substratul de sticlă conductoare (FTO). Carbonul este depus prin procedeul „dr. Blade” a mixturii de pulbere de grafit 20%, carbon negru (negru de fum) 20%, apă distilată, carboximetilceluloză (CMC) 6% (procente masice) ca liant și etanol, agitate în prealabil o oră. Ulterior stratul catalizator este uscat timp de o oră la 150°C . S-a constatat însă că rezultate catalitice mai bune se obțin dacă la pasta menționată mai sus se adaugă nanopulberi de TiO_2 6% (care are și rol de liant), amoniac 10% și acid acetic 10%, iar după depunere și uscare aceasta este sinterizată la 450°C . Peliculele obținute au o suprafață rugoasă și o conductivitate electrică ridicată. Particulele de carbon negru separă între ele particulele de grafit. Se susține [214] că, datorită suprafeței foarte mari a acestor electrozi nanostructurați, cauzate de negru de fum, acești electrozii sunt la fel de eficienți pentru reducerea triiodinei ca și electrozii de platină.

Electrodul pe care s-a depus colorantul (anodul celulei) este apoi asamblat împreună cu catodul, prin intermediul unor garnituri realizate din bandă siliconică cu grosimea de $200 \mu\text{m}$, spațiul situat între aceștia fiind umplut cu electrolit (figura 4.6). Electrolitul este o soluție organică de acetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) pur (Merck) și triiodură 50 mM. După ce s-a realizat contactul electric cu cei doi electrozi, ansamblul este închis etanș. În figura 4.6 sunt prezentate două structuri ale celulelor DSSC.

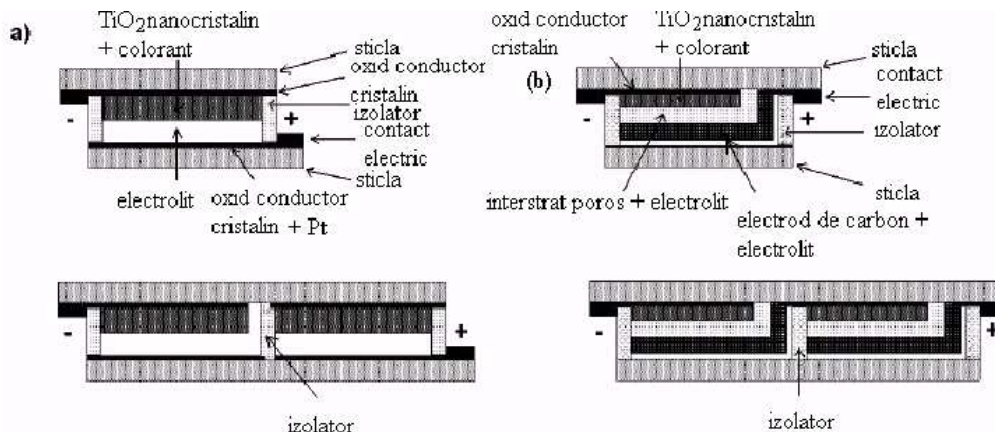


Fig. 4.6. Arhitectura a două celule solare cu sensibilizator bazat pe colorant și a elementelor lor constituente: a). structura sandviș, b). structura monolitică

Marginile celulei sunt de asemenea etanșate cu material izolant, pe bază de rășini epoxidice, iar contactele electrice sunt poziționate aproape de marginea materialului izolant pentru a minimiza distanța până la aria activă a electrodului.

Pentru celulele tip sandviș, datorită conductivității limitate a stratului de oxid conductor transparent, este recomandat ca lățimea celulei să fie cât mai mică, lungimea fiind limitată doar din cauze practice. Izolarea și interconectarea electrică se fac în acest caz cu un singur tip de material, după cum se observă și în figura 4.6.a.

Beneficiul structurii monolitice (figura 4.6 b) este acela că toate straturile din celulă pot fi depuse unul peste celalalt pe suportul de sticlă conductoare FTO. În acest caz, contraelectrodul, este un electrod din carbon poros separat de electrodul din TiO_2 prin intermediul unui strat de TiO_2 poros cu electrolit în interiorul porilor. Stratul de oxid conductor transparent, este în contact cu electrodul de carbon al celulei și cu electrodul de TiO_2 al celulei adiacente asigurând astfel conectarea electrică a celulelor din serie.

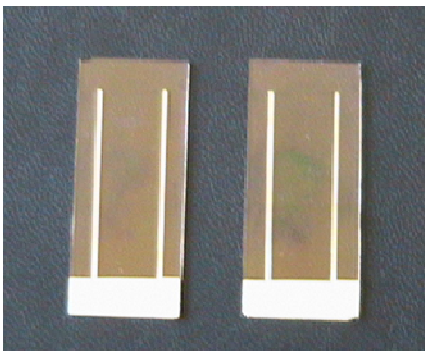


Fig. 4.7. Sticla transparentă conductoare cu „linii de curent” din argint depuse pe suprafață

Datorită conductibilității electrice relativ reduse a stratului de oxid transparent conductor ($\sim 8 \Omega/\square$ respectiv $\sim 15 \Omega/\square$), pentru suprafețe mari este necesară depunerea unor de „linii de curent”, în cazul de față argint, care să micșoreze rezistența văzută la bornele de contact ale celor doi electrozi (figura 4.7). Depunerea sa efectuat prin evaporarea termică în vid a argintului metalic, timp de 2 minute la presiunea de 10^{-5} torr, cu ajutorul unei instalații de depunere în vid VUP 5. Ținând cont că electrolitul este foarte corosiv, în acest caz, peste stratul de oxid transparent conductor

4.2. Arhitectura celulei solare cu sensibilizator bazat pe colorant 123

cu linii de curent este necesară depunerea unui strat de TiO_2 compact înaintea depunerii stratului de TiO_2 poros. Acest strat de dioxid de titan, depus prin pulverizare catodică în vid (argon $2 \cdot 10^{-3}$ torr cu VUP-5), reduce de asemenea curentul de întuneric. Acest curent apare, în celula cu colorant, datorită recombinației purtătorilor de sarcină prin reducerea triiodurii la iodură pe suprafața particulei de TiO_2 unde nu se găsește colorant și la electrodul acoperit cu oxid conductor transparent expus la electrolit prin intermediul electrodului nanoporos. Curentul de întuneric reduce atât tensiunea maximă a celulei cât și fotocurentul. Caracteristica tensiune- curent ($I-V$) și stabilitatea celulelor solare cu sensibilizator bazat pe colorant poate fi îmbunătățită prin adăugarea unor aditivi specifici în electrolit.

Triiodura absoarbe lumina la lungimi de undă de sub 500 nm, deci concentrația sa în electrolit trebuie să fie mică. Acest efect de filtrare poate fi evitat folosindu-se o bază, de exemplu hidroxidul de tetra-butyl-aluminiu, care transformă complexii I_3^- , ce absorb lumina, în ioni slab colorați IO^- , care se reduc la electrodul opus în $I^- + OH^-$. Folosirea hidroxidului de tetra-butyl-aluminiu duce la mărirea randamentului celulei [204].

Un alt scop important pentru care se modifică compoziția electrolitului este acela de a îmbunătăți stabilirea pe termen lung a celulelor. Cu alte cuvinte, compoziția chimică și proprietățile electrolitului joacă un rol important în funcționarea și determină caracteristicile celulelor solare cu sensibilizator bazat pe colorant.

Folosind acești complecși ca și fotosensibilizatori în alcătuirea unei celule solare nanocristaline standard având un singur nivel de iradiere (lumina solară AM1,5), fotocurentul obținut este caracterizat de următoarele: $I_{sc} \approx 18-22 \text{ mA cm}^{-2}$, fototensiunea $V_{oc} \approx 0.65 \text{ V}$, cu factorul (coeficientul) de umplere $FF \approx 0.7$ și o valoare de aproximativ 10% a randamentului conversiei luminii din spectrul vizibil în electricitate [181]. În cazul utilizării ca fotosensibilizatori a extractului din petale uscate de hibiscus sabdariffa (antocianină) având un singur nivel de iradiere (lumina solară) fotocurentul obținut este caracterizat de următoarele: $I_{sc} \approx 1.25 - 4.5 \text{ mA cm}^{-2}$ (în funcție de aditivii din electrolit), fototensiunea $V_{oc} \approx 0,4 \text{ V}$, cu factorul (coeficientul) de umplere $FF \approx 0.7$.

În cazul utilizării extractului de hibiscus sabdariffa (antocianină), pe cale experimentală s-a observat că gradul de adsorbție al colorantului obținut prin extracție în apă, pe suportul de TiO_2 sinterizat este mult mai mare decât în cazul în care extracția se face în etanol absolut. Acest fapt a fost verificat prin măsurători de absorbantă UV-VIZ în domeniul de lungimi de undă 450-650 nm. pH-ul soluției apoase de colorant care s-a folosit pentru adsorbție a fost 2.5. Spectrele de adsorbție (Lambda 950 UV-VIS) pentru diverse valori ale pH-ului sunt date în figura 4.8.

În cazul folosirii ambilor solvenți parametrii precum:

- temperatura de extracție a colorantului,
- temperatura și timpul de adsorbție pe substrat,
- concentrația colorantului,
- grosimea stratului sinterizat

au fost păstrați constanți.

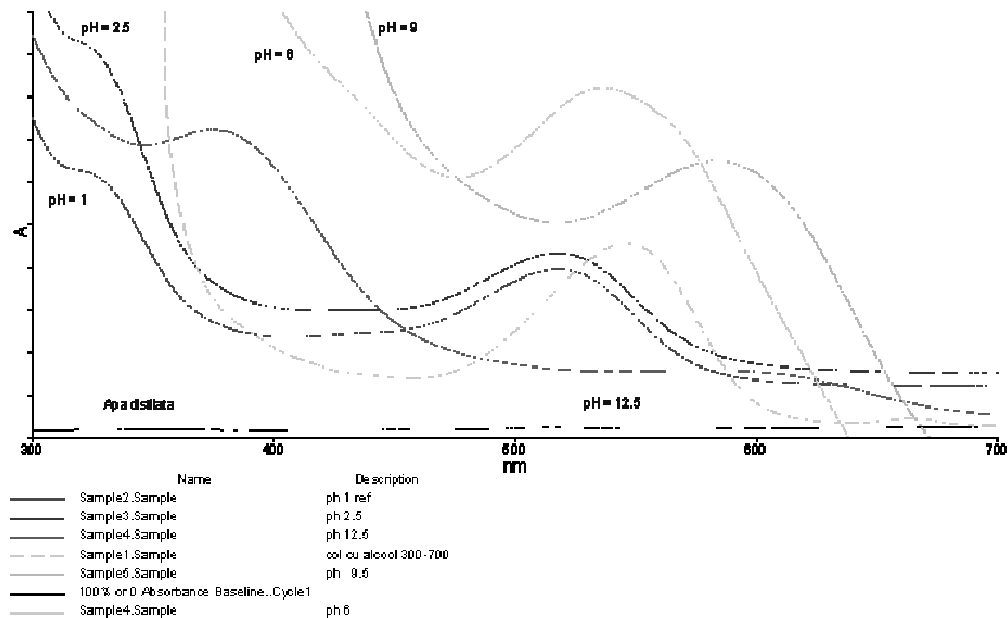


Fig. 4.8. Spectrele de absorbție pentru diferite valori ale pH-ului

Fenomenul observat se poate explica prin polaritatea mai mare a moleculei de apă comparativ cu cea a etanolului. Constanta dielectrică a apei este $\epsilon_r=81.7$ comparativ cu cea a etanolului $\epsilon_r=24.3$ (la 25°C), molecula de apă fiind un acid Brønsted mai puternic decât etanolul.

Acest fapt duce la adsorbția solventului pe suprafața TiO_2 și transformarea parțială a grupărilor $Ti-O-Ti$ în $Ti-OH^+-Ti$ și $Ti-OH_2^+$ prin reacția de hidroliză a suprafeței semiconductorului. Această reacție este cu atât mai probabilă cu cât pH-ul soluției de colorant este mai redus. Reacția de hidroliză duce la o activare a suprafeței substratului sinterizat. Între moleculele de apă nedisociate de la interfață și suprafața semiconductorului se creează legături de hidrogen, apa comportându-se în acest caz ca un ligand bidentat ce „complexează” centrele de sarcină din structura cristalină a anatasului.

De asemenea, solvatarea grupărilor hidroxilice din structura colorantului este mult mai puternică decât în cazul folosirii ca solvent a etanolului. Folosirea apei ca solvent oferă deci posibilitatea adsorbției moleculei de colorant pe suprafața semiconductorului prin intermediul legăturilor de hidrogen (în marea lor majoritate) ce se stabilesc între grupările $-OH$ din structura moleculei absorbante și suport și într-o măsură nesemnificativă prin intermediul legăturilor de tip Van der Waals.

În cazul folosirii ca solvent a etanolului, activarea suprafeței semiconductorului prin reacția de protoliză are loc într-o măsură cu mult mai redusă, datorită caracterului acid mai slab al acestui solvent. Adsorbția solventului are totuși loc prin intermediul legăturilor de hidrogen ce se stabilesc între

componenta polară a moleculei de etanol și centrii de sarcină negativă din structura semiconductorului. Datorită caracterului inductiv respingător de electroni a grupării etilice din structura solventului are loc o deplasare parțială a norului electronic al legăturii carbon-oxigen spre cel de al doilea, ceea ce duce la o micșorarea a dezecranării protonului hidroxilic. Această micșorare a dezecranării (comparativ cu molecula apei) duce la o interacțiune electrostatică între molecula de solvent și suprafața dioxidului de titan mai redusă decât în cazul folosirii apei, deci la o adsorbție mai slabă a acestui solvent.

4.3. Determinări experimentale de conversie și a răspunsului spectral a celulelor fotoelectrochimice pe baza de TiO₂ și colorant

Celulele fotoelectrochimice obținute au fost supuse iradierii cu lumină albă și monocromatică, alături de o celulă fotoelectrică etalon din siliciu monocristalin. Utilizarea de becuri cu halogen supravoltate (20 V în loc de 12 V) permite obținerea unui spectru, în special la lungimi de undă mari, mai apropiat de spectrul solar. Durata de viață a becului se reduce dramatic de la câteva mii de ore la câteva ore, dar prețul de cost relativ scăzut justifică utilizarea acestora. Spectrele pentru sursa de lumină cu bec halogen alimentat la diferite tensiuni, alături de spectrul solar și cel al unui bec clasic cu incandescență sunt ilustrate în figura 4.9. De asemenea, s-a constatat că, lungimea de undă predominantă dată de proiector scade în timp, motiv pentru care am folosit celula standard cu siliciu monocristalin, la care se cunoaște răspunsul relativ în funcție de lungimea de undă, pentru etalonare. Alternativ, pentru iluminare au fost folosite și surse de lumină de mare intensitate: lampă cu vapori de mercur, respectiv sursă HID (lampă cu descărcare de mare intensitate). Spectrele pentru aceste surse sunt ilustrate în figura 4.10.

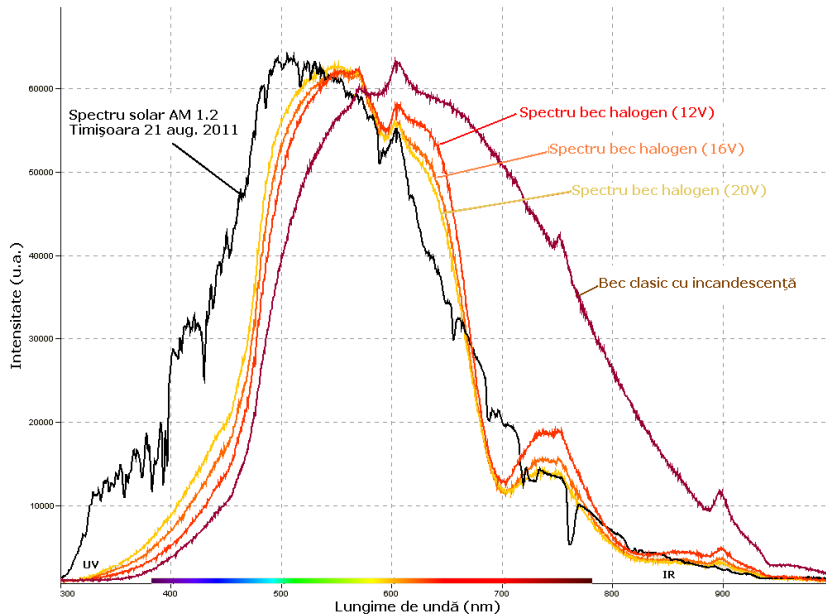


Fig. 4.9. Spectrele pentru sursa de lumină cu bec halogen, alături de spectrul solar și a unui bec clasic cu incandescență (JAZ-EL200)

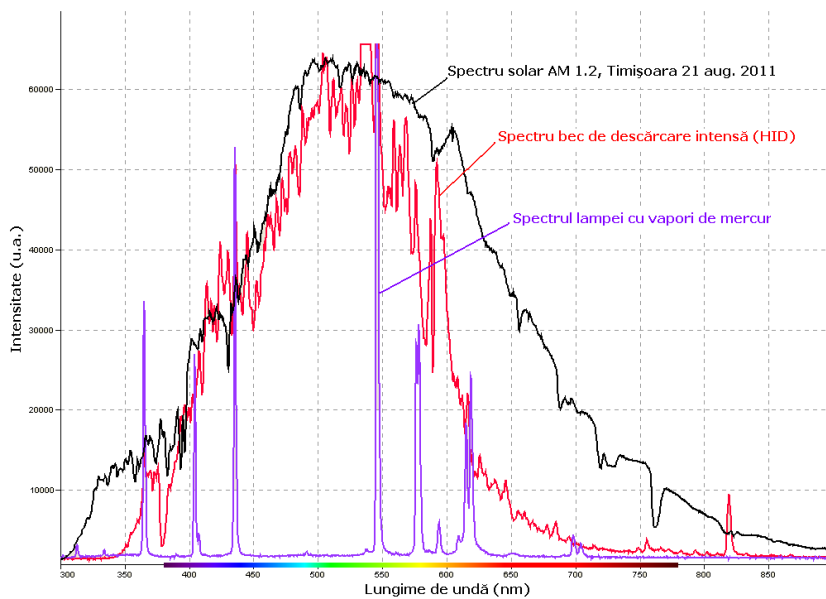


Fig. 4.10. Spectrele pentru sursa de lumină cu vapori de mercur și sursa HID alături de spectrul solar (JAZ-EL200)

Pentru a obține lumină monocromatică la diferite lungimi de undă au fost utilizate filtre interferențiale (cavitate Fabry-Perot) în banda 375-900 nm, din 25 în

25 nm și lățime de bandă de aproximativ 5 nm (pentru 375 nm). Spectrele pentru aceste filtre alături de celulele fotovoltaice supuse iradierii la câteva lungimi de undă sunt prezentate în figura 4.11.

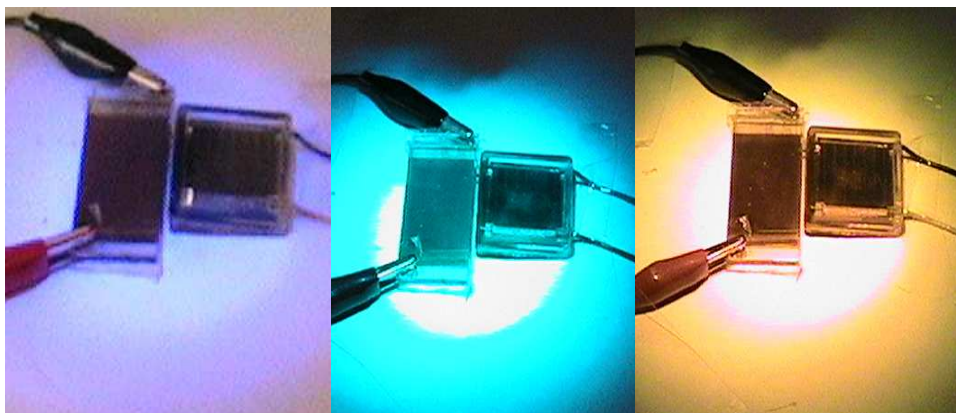
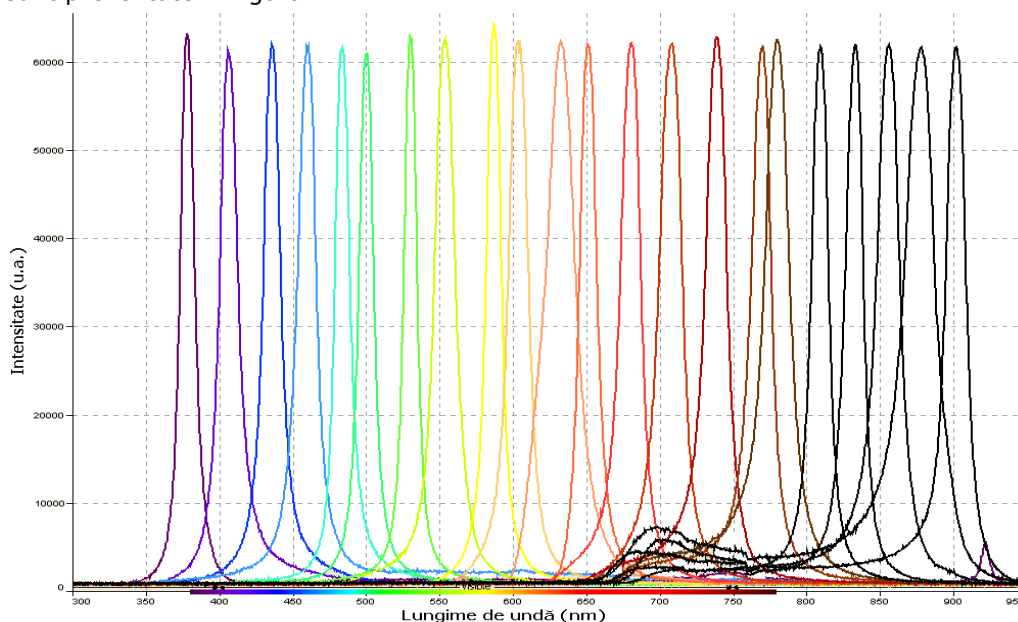
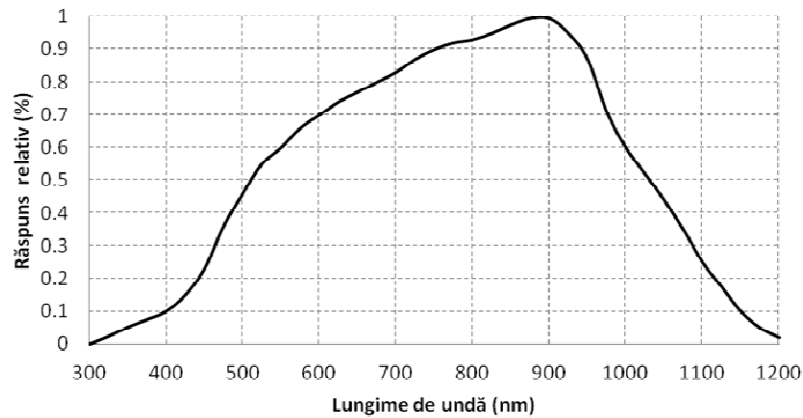


Fig. 4.11. Spectrele pentru filtrele de bandă cu cavitate Fabry-Perot (JAZ-EL200), alături de celulele fotoelectrice supuse iradierii la 375, 500 și 575 nm)

Rezistența de sarcină a celulei a fost astfel dimensionată încât tensiunea la bornele ei să nu depășească 60% din tensiunea de mers în gol (V_{oc}) la orice lungime de undă, în acest mod situându-ne pe panta reală de răspuns a celulelor fotoelectrice. Menționăm că tensiunea de mers în gol pentru celula fotoelectrică cu colorant organic natural (antocianină) a fost de 445 mV (lumină albă, $T_c \sim 5800$ K), 616 mV pentru Ru535 (N719), 549 mV pentru Ru620 (N749), în timp ce tensiunea de mers în gol pentru celula din siliciu monocristalin a fost de 520 mV (lumina albă, $T_c \sim 5800$ K). Rezultatele măsurătorilor sunt date în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Fototensiunea la bornele celulelor DSSC la diferite lungimi de undă a luminii incidente

Lungime de unda(nm)	U_{dye} (mV)		
	Hibiscus	Ru535	Ru620
375	98	163	118
400	80	148	165
425	67	120	172
450	98	179	213
475	134	268	242
500	170	381	307
525	239	419	345
550	296	358	348
575	323	256	367
600	309	183	384
625	265	134	404
650	230	106	355
675	123	42	308
700	46	14	194
725	12	5	126
750	0	7	85
775	0	4	79
800	0	3	33

**Fig. 4.12.** Răspunsul relativ al celulei fotovoltaice cu siliciu monocristalin

Ținând cont de răspunsul relativ al celulei fotovoltaice cu siliciu monocristalin (figura 4.12) s-au putut determina răspunsurile relative ale celulelor fotoelectrochimice pe baza de TiO_2 nanostructurat și colorant (figura 4.13).

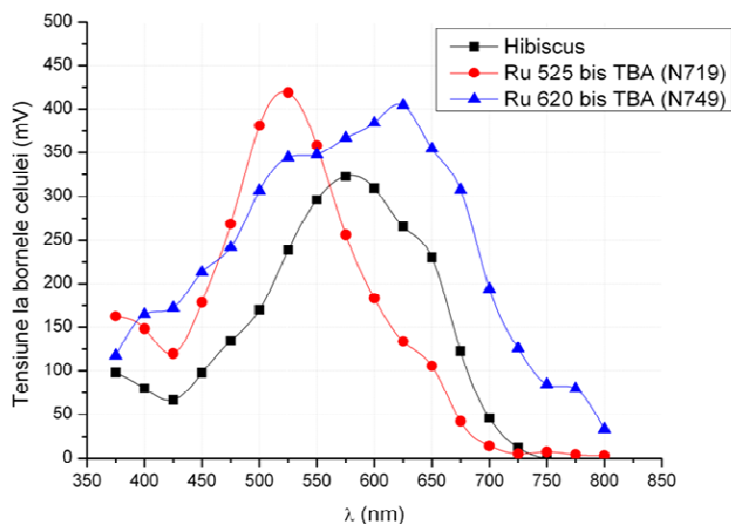


Fig. 4.13. Fototensiunea la bornele celulelor DSSC în funcție de lungimea de undă a radiației incidente

Spectrele de absorbție ale coloranților dizolvați în alcool etilic, obținute cu ajutorul spectrometrului Lambda 950 UV/VIS/NIR, în cuvele pentru lichid ale acestuia, sunt prezentate în figura 4.14.

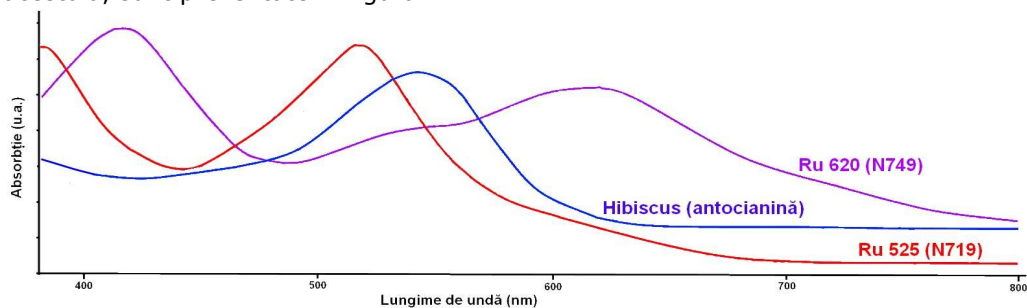


Fig. 4.14. Spectrele de absorbție în vizibil pentru coloranții utilizați la celulelor DSSC

Comparând răspunsurile relative ale celulelor fotoelectrochimice pe bază de TiO_2 și colorant cu spectrele de absorbție ale colorantului obținute prin metode spectroscopice, respectiv absorbție în vizibil, se observă o bună concordanță a curbelor de răspuns.

Din figura 4.13 se observă, pentru fototensiunea dată de DSSC-ul cu colorant organic natural, un maxim pentru lungimea de unda de 575 nm. Creșterea din zona de jos a spectrului o punem pe absorbția directă a TiO_2 -ului (limită anatas 413 nm, respectiv limită rutil 388 nm), în acest caz nefiind implicate moleculele de colorant. De asemenea o parte a creșterii fototensiunii pentru celulele DSSC realizate cu colorant Ru535 și Ru620, la lungimi de undă mici, se poate pune pe seama aceluiași efect.

Pentru determinarea randamentului de conversie, al factorului de umplere și a caracteristicilor curent-tensiune a celulelor DSSC am utilizat schema echivalentă a acestora (figura 4.15 a), circuitul prezentat în figura 4.15 b și standul de măsură prezentat în figura 4.15 c. Celulele au fost asamblate cu contraelectrozi de platină, și respectiv, cu contraelectrozi de carbon. Coloranții sensibilizatori utilizați au fost atât sintetici pe bază de ruteniu (N719 și N749) cât și organici naturali pe bază de antocianină (extract hibiscus sabdariffa) și coumarin (extract melilotus officinalis). Iradierea a fost efectuată cu ajutorul unei surse de lumină cu descărcare intensă (sursă HID), cu spectrul apropiat de cel solar (figura 4.10) și un flux radiativ de 1 kW/m^2 (măsurat cu radiometrul solar PCE-SPM1).

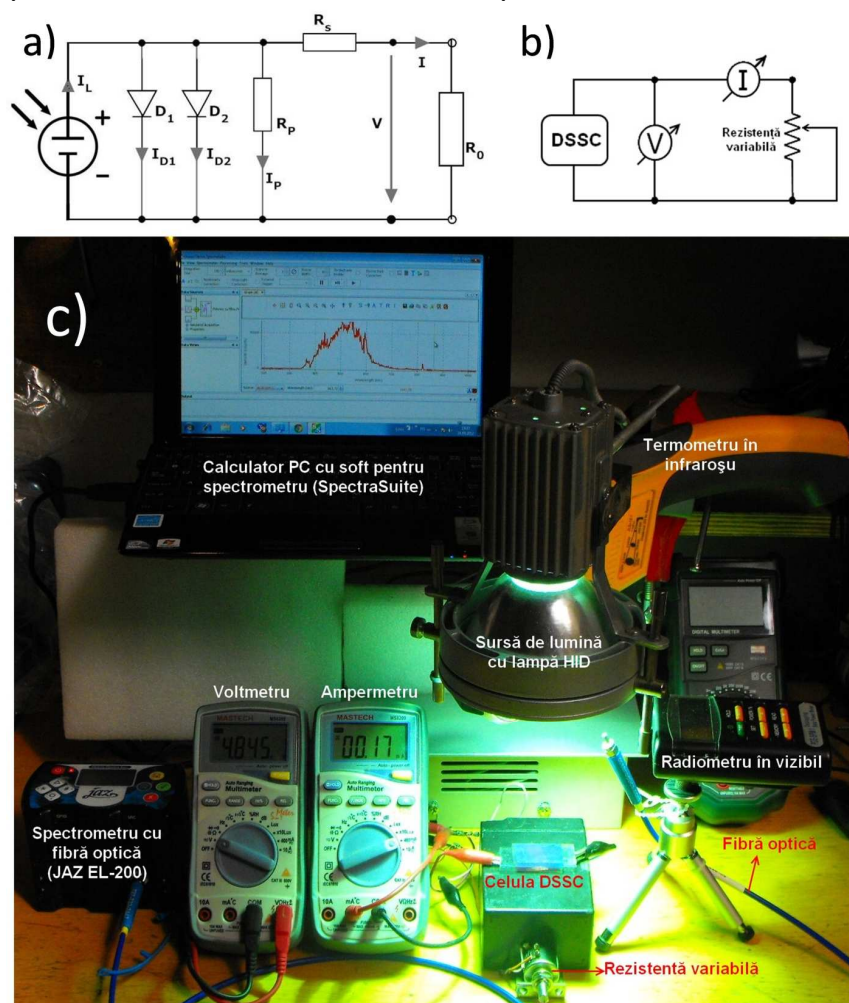


Fig. 4.15. a) Circuitul echivalent al celulei fotoelectrochimice (DSSC), b) diagrama electrică de măsură a caracteristicii I - V și c) standul experimental de măsură

4.3. Determinări experimentale de conversie a celulelor fotoelectrochimice 131

Pentru celula DSSC având contraelectrod de platină, strat mezoscopic nanoporos semiconductor de TiO_2 de $50 \mu\text{m}$ și colorant N719, iradiată în vizibil cu un flux de 100 mW/cm^2 , caracteristicile sunt date în figura 4.16.

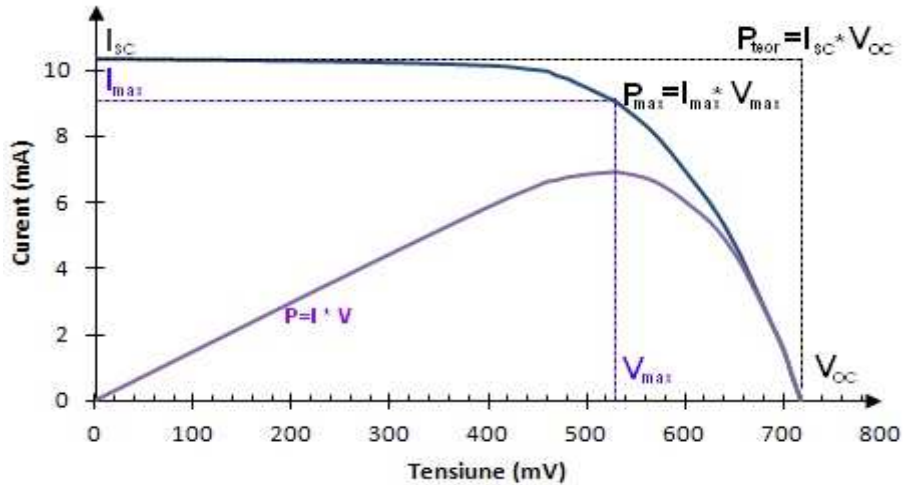


Fig. 4.16. Curba caracteristică I - V (curent-tensiune) pentru celula DSSC cu colorant sintetic pe bază de ruteniu (N719) și contraelectrod de platină

Rezultă factorul de umplere:

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{teor}} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} = 65,1\%$$

și un randament:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = 6,47\%$$

Pentru celula DSSC având contraelectrod de platină, strat mezoscopic nanoporos semiconductor de TiO_2 de $50 \mu\text{m}$ și colorant N749, iradiată în vizibil cu un flux de 100 mW/cm^2 caracteristicile sunt prezentate în figura 4.17.

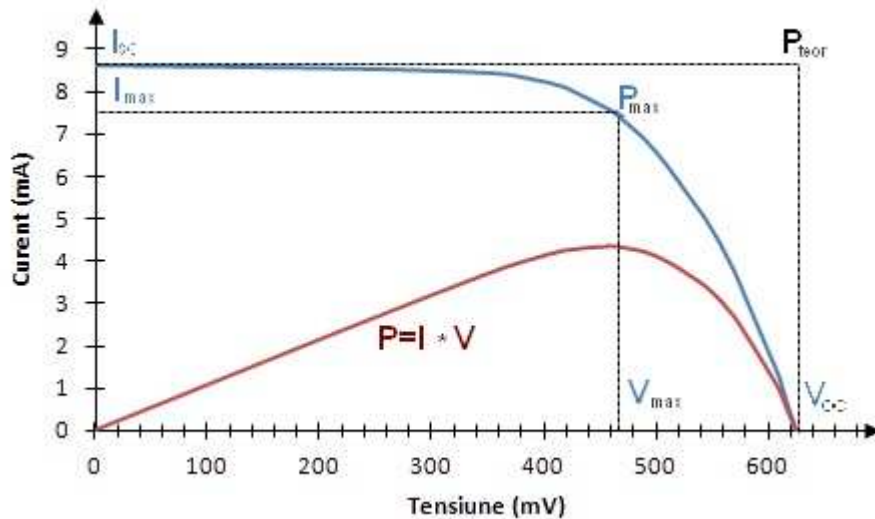


Fig. 4.17. Curba caracteristică IV (curent-tensiune) pentru celula DSSC cu colorant sintetic pe bază de ruteniu (N749) și contraelectrod de platină

Rezultă factorul de umplere:

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{teor}} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} = 64,7\%$$

și un randament:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = 3,51\%$$

În cazul particular al celulelor fotoelectrochimice având strat mezosopic de TiO_2 nanostructurat și colorant organic natural antocianină (extract de hibiscus sabdariffa) avem două situații distincte, pentru cei doi contraelectrozi folosiți, respectiv platină și carbon. Pentru celula proaspăt asamblată (contraelectrod platină) caracteristicile acestora sunt ilustrate în figura 4.18. S-a constatat faptul că performanțele celulei scad pe măsură ce temperatura acestora crește ca urmare a iradierii în vizibil. În aceste cazuri suprafața activă a celulei asamblate a fost de 2 cm^2 .

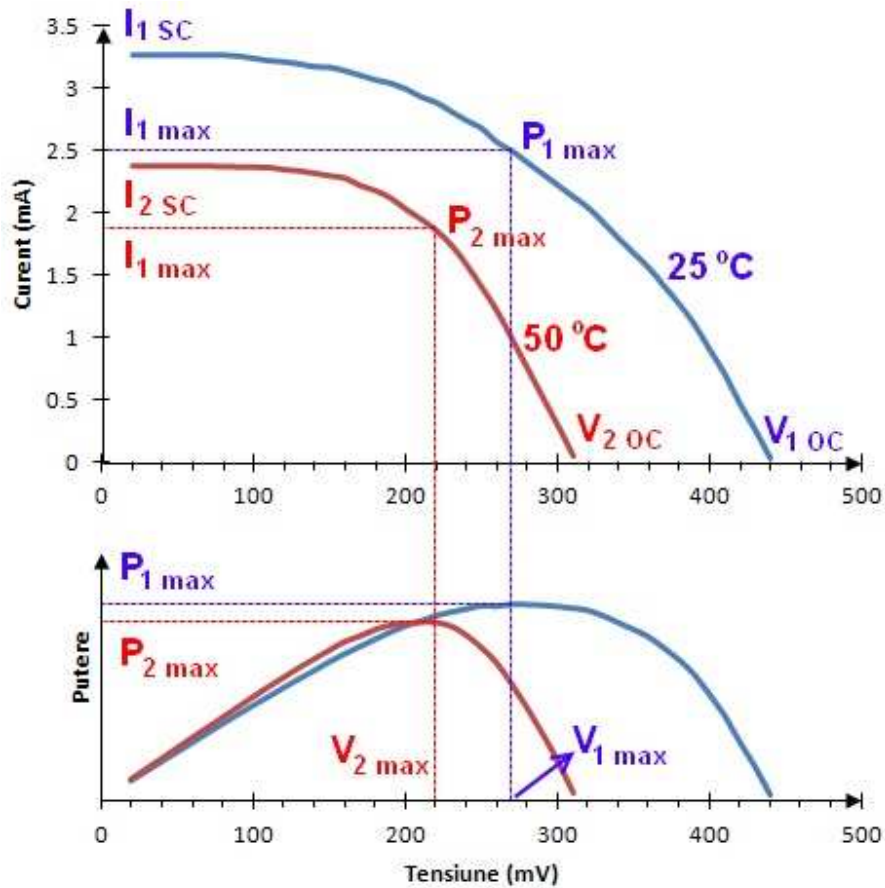


Fig. 4.18. Curba caracteristică I - V (curent-tensiune) pentru celula DSSC (2 cm^2), cu colorant organic natural antocianină și contraelectrod de platină

Pentru A-Pt-DSSC la 25 grade $FF=49,4\%$, Randament $0,33\%$

Pentru A-Pt-DSSC la 50 grade $FF=52,9\%$, Randament $0,20\%$

Pentru celula proaspăt asamblată având contraelectrod din carbon caracteristicile sunt prezentate în figura 4.19. S-a constatat de asemenea faptul că performanțele celulei scad pe măsură ce temperatura acesteia crește ca urmare a iradierii în vizibil. Și în acest caz suprafața activă a celulei asamblate a fost de 2 cm^2 .

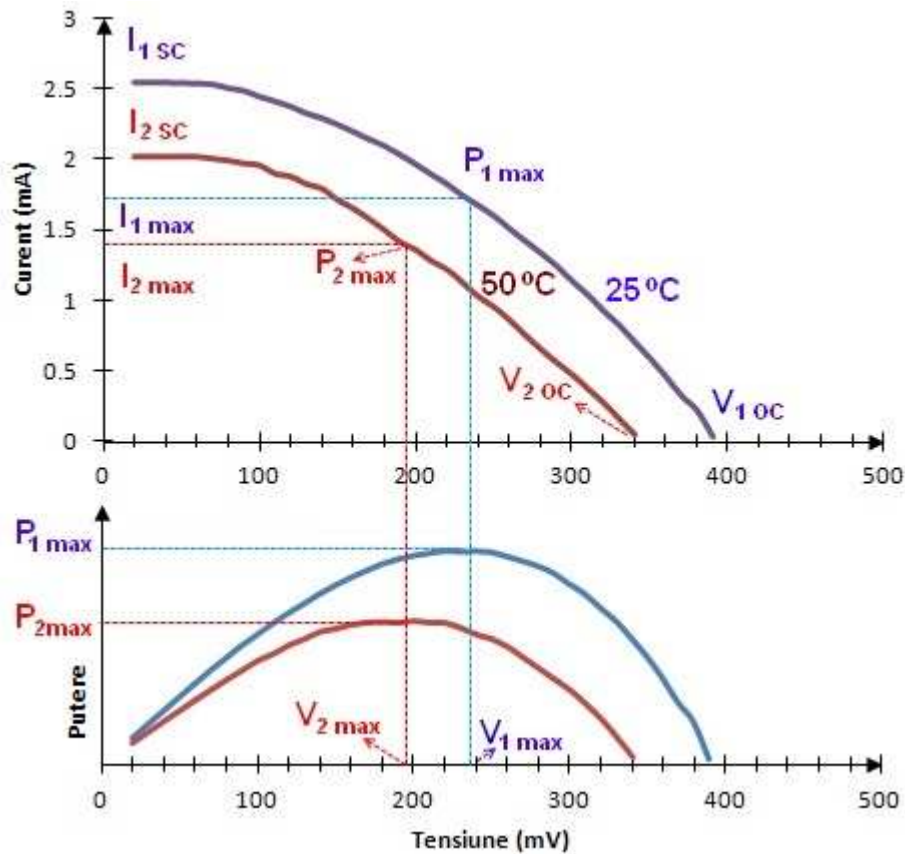


Fig. 4.19. Curba caracteristică I-V (curent-tensiune) pentru celula DSSC (2cm^2), cu colorant organic natural antocianină și contraelectrod de carbon

Pentru A-C-DSSC la 25 grade $FF=41,8\%$, Randament $0,21\%$

Pentru A-C-DSSC la 50 grade $FF=40,2\%$, Randament $0,14\%$

În cazul celulelor fotoelectrochimice având strat mezosopic de TiO_2 nanostructural, colorant organic natural coumarin (extract de melilotus) și contraelectrod din carbon, tensiunea fotogenerată și fotocurentul au valori mai scăzute decât în cazurile precedente, implicând un randament mai mic. Pentru celula proaspăt asamblată caracteristicile acestora sunt date în figura 4.20. Suprafața activă a celulei DSSC a fost de 2 cm^2 .

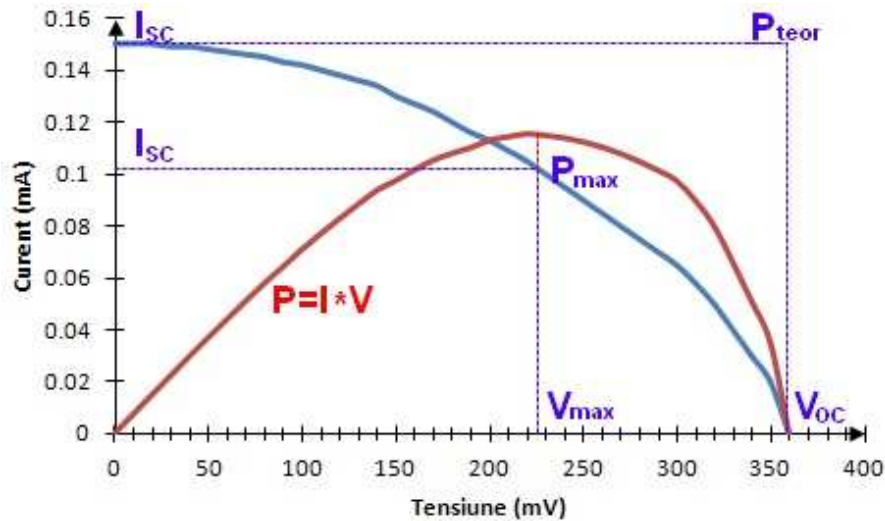


Fig. 4.20. Curba caracteristică IV (curent -tensiune) pentru celula DSSC (2cm²), cu colorant organic natural coumarin și contraelectrod de carbon

Pentru C-C-DSSC la 25 grade $FF=42,9\%$, Randament 0,11%

S-a constatat că colorantul organic natural se degradează în timp la expunerea la radiația luminoasă. După doar 10 zile de expunere atât randamentul celulei cât și factorul de umplere (FF) scad. Astfel avem pentru celula cu contraelectrod din platină (figura 4.21) valori diminuate a acestor parametrii.

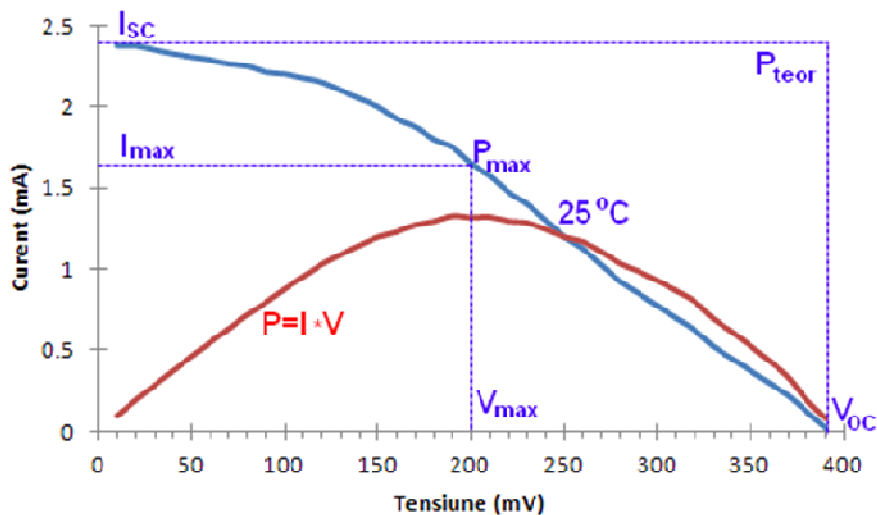


Fig. 4.21. Curba caracteristică IV (curent -tensiune) pentru celula DSSC cu colorant organic natural antocianină și contraelectrod de platină, după 10 zile de expunere la radiația solară

Pentru A-Pt-DSSC, după 10 zile, la 25 grade $FF=33\%$, Randament 0,15%

Pentru celula C-DSSC cu contraelectrod de carbon, după 10 zile de expunere la radiația solară, măsurătorile curent-tensiune sunt prezentate în figura 4.22.

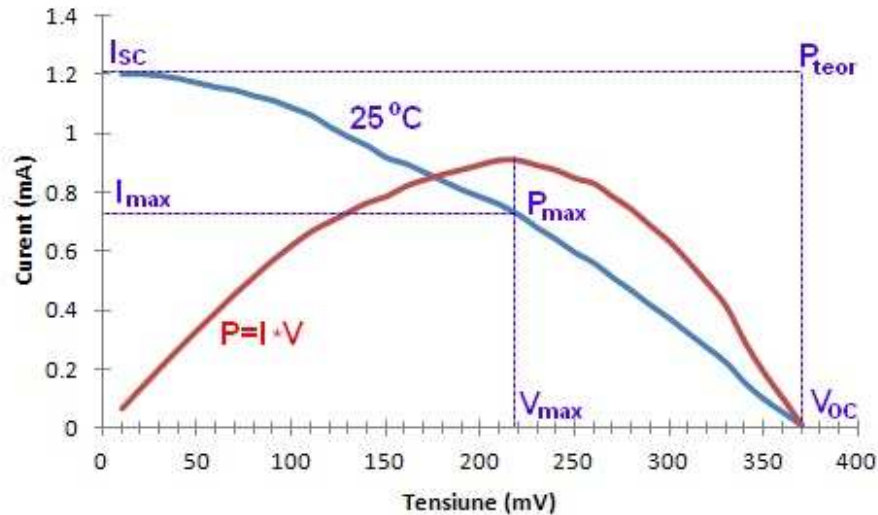


Fig. 4.22. Curba caracteristică I-V (curent-tensiune) pentru celula DSSC cu colorant organic natural antocianină și contraelectrod din carbon, după 10 zile de expunere la radiația solară.

Pentru A-C-DSSC după 10 zile, la 25 grade, $FF=32\%$, Randament 0,13%

Pentru celulele fotovoltaice, atât rezistența parazită paralel (R_p) cât și cea serie (R_s) pot fi, cu bună aproximație, determinate din pantele curbelor caracteristice curent-tensiune (vezi capitolul 2). Este de preferat ca rezistența paralel să aibă valoare infinită, iar cea serie valoare zero. În acest caz factorul de umplere ar fi egal cu unitatea. Cum în situațiile reale acest lucru este imposibil, este de dorit ca rezistența paralel să aibă o valoare cât mai mare iar cea serie o valoare cât mai mică.

După 10 zile efective de iradiere cu lumină albă cu un flux de 1 kW/m^2 în vizibil cu spectru apropiat de cel solar (sursă HID - temperatură de culoare 6000 K), celulele solare cu colorant organic natural se degradează iar performanțele acestora se înrăutățesc datorită degradării colorantului. Astfel, pentru celula Pt-DSSC factorul de umplere scade de la 49,4% la 33% și randamentul de la 0,33% la 0,15%, iar pentru C-DSSC factorul de umplere scade de la 41,8% la 32% și randamentul de conversie de la 0,21% la 0,13%.

Putem estima de asemenea răspunsul relativ tensiune-lungime de undă a celulelor fotoelectrochimice pe baza de TiO_2 nanostructurat și colorant fără a construi efectiv celula din spectrul de absorbție al colorantului. Oricum la alegerea colorantului trebuie ținut cont de faptul că energia stării excitate a acestuia trebuie să depășească banda de conducție a semiconductorului (în cazul acesta strat mezosopic din nanoparticule sinterizate de TiO_2).

4.4. Comportamentul celulelor fotoelectrochimice pe bază de TiO_2 și colorant în lumină pulsatorie

Răspunsul la lumina chopată a celulelor pe bază de TiO_2 și colorant în lumină albă, respectiv monocromatică (452 nm, 518 nm, 596 nm, 636 nm) a fost măsurat și comparat cu o celulă standard din siliciu monocristalin [244]. Standul experimental este compus dintr-un circuit astabil de putere cu frecvență reglabilă în gama 0,1-10 Hz, un iluminator neinerțial format din arii de LED-uri cu lumină albă (5 mW/cm^2), respectiv monocromatică (1 mW/cm^2), dintr-un osciloscop digital cu două canale (Fluke 190C) cu interfață PC, un radiometru solar PCE-SPM1, multimetre, etc. (figura 4.23).

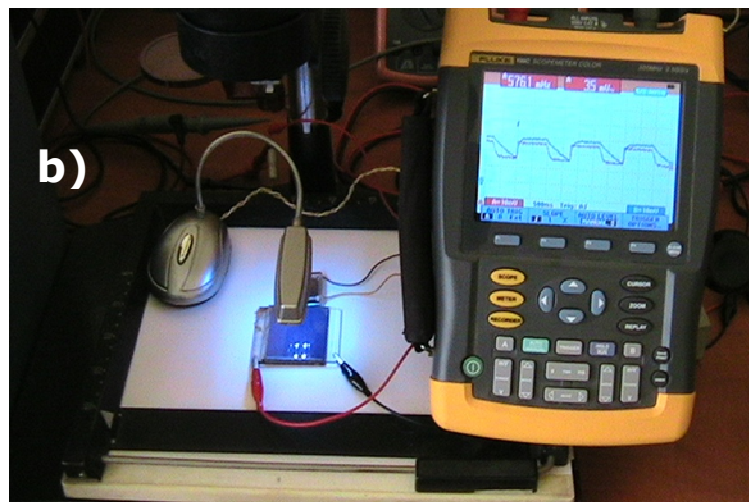
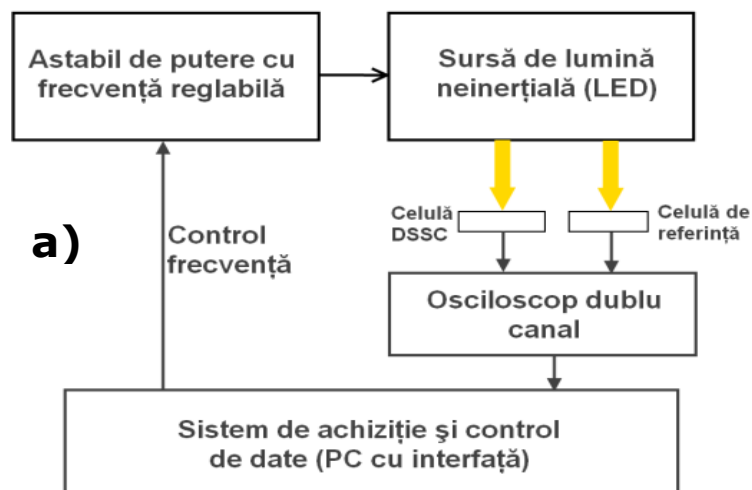


Fig. 4.23. Schema de principiu (a) și standul experimental de măsură (b) utilizat pentru determinarea influenței aditivilor asupra vitezei de răspuns a celulelor fotoelectrochimice

Spectrele surselor de iluminat utilizate, respectiv arii de LED-uri albe cu diferite temperaturi de culoare, și, respectiv arii de Led-uri color cu lungimi de undă corespunzătoare luminii roșii, galbene, verzi și albastre au fost determinate cu ajutorul spectrometrului cu fibră optică JAZ-EL 200 și comparate cu spectrul solar (AM1,2) și sunt prezentate în figurile 4.24 și 4.25.

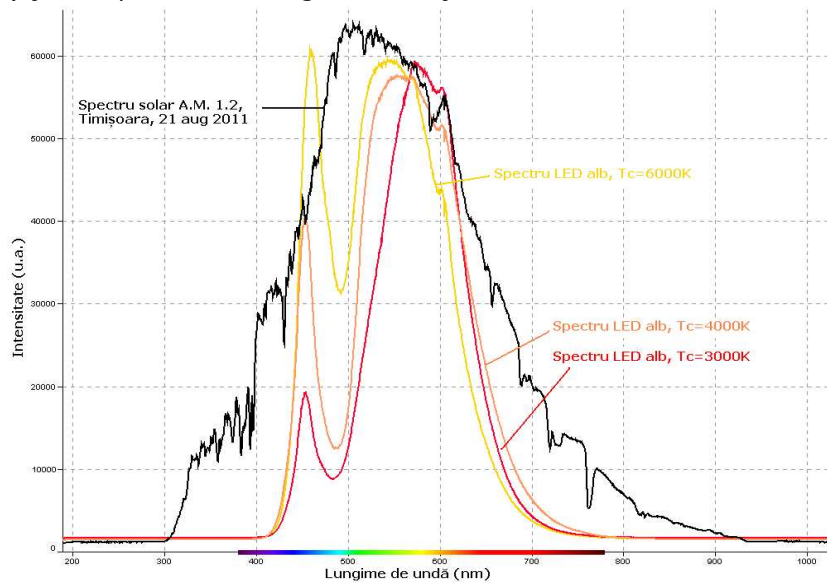


Fig. 4.24. Spectrele pentru sursele de lumină albă neinerțiale (arii de LED-uri) alături de spectrul solar (JAZ-EL200) utilizate la determinarea timpului de răspuns al DSSC.

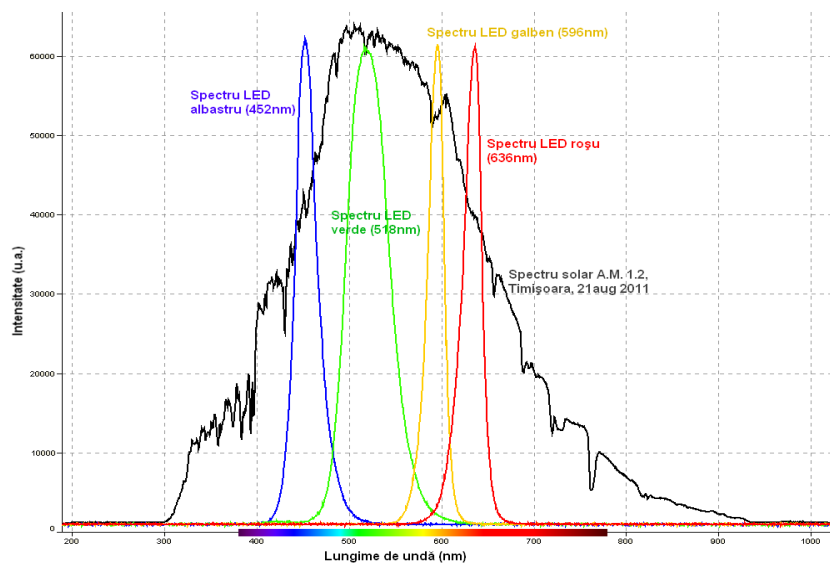


Fig. 4.25. Spectrele pentru sursele de lumină monocromatică neinerțiale (arii de LED-uri) alături de spectrul solar (JAZ-EL200) utilizate la determinarea timpului de răspuns al DSSC

4.4. Comportamentul celulelor fotoelectrochimice în lumină pulsatorie 139

În cazul în care a fost utilizată lumina albă cu perioada de iluminare de 1035 ms și perioada de întuneric de 820 ms fototensiunea nominală, furnizată de celula DSSC cu contraelectrod de carbon (C-DSSC), pe rezistență de sarcină cvasi-infinită a avut o întârziere de 450 ms (figura 4.26).

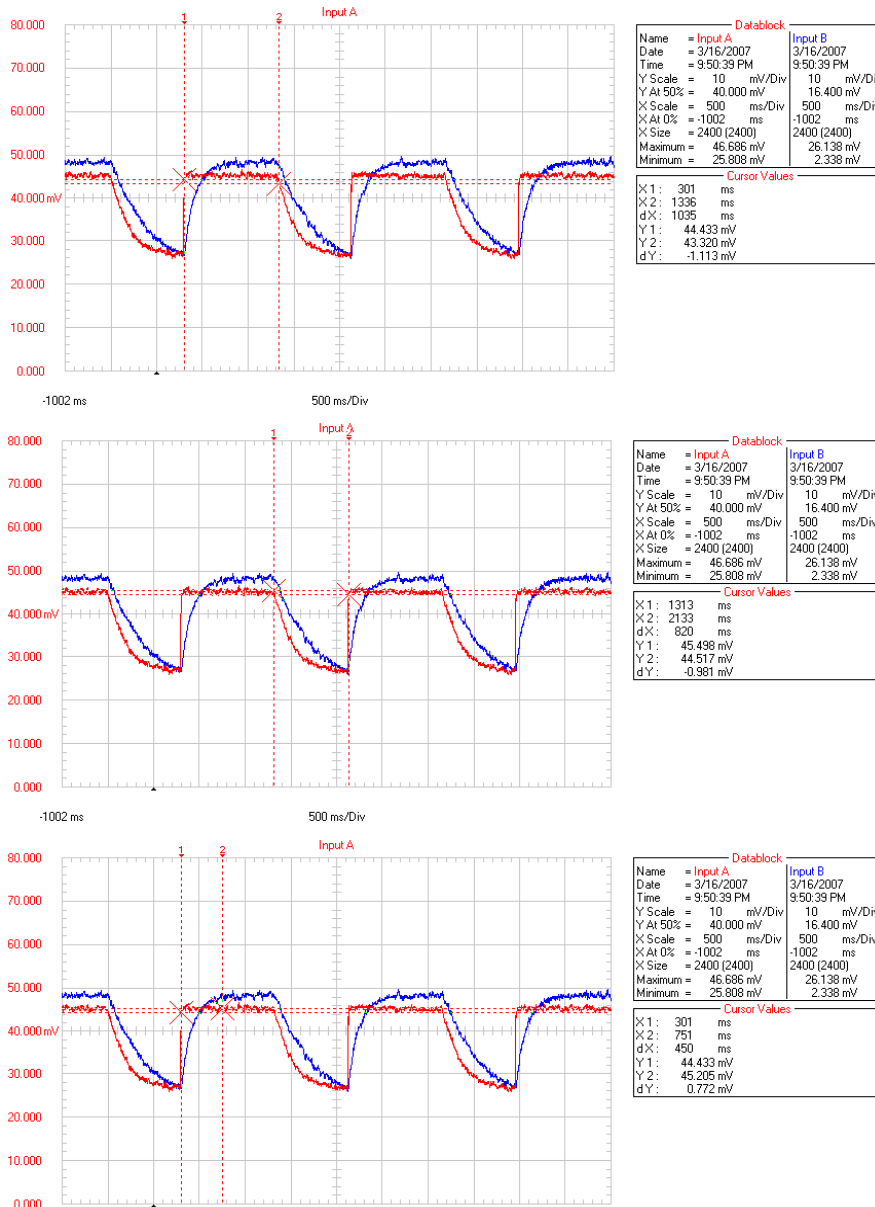


Fig. 4.26. Fototensiunea generată de celula C-DSSC (albastru) comparativ cu fototensiunea generată de celula cu siliciu standard (roșu) ambele iradiate cu lumina albă pulsatorie (5mW/cm² - sursă neinterjială LED).

Întârzierile fototensiunii s-au menținut și în cazul utilizării luminii monocromatice aproximativ la aceeași valoare dar fototensiunea a fost diferită (mult mai mică).

În funcție de tipul de contraelectrod utilizat la construcția celei fotoelectrochimice s-a constatat că viteza de răspuns a celulelor DSSC cu contraelectrod de platină (Pt-DSSC) este net superioară vitezei de răspuns a celulelor DSSC cu contraelectrod de carbon (C-DSSC). Astfel dacă timpul de răspuns al celei Pt-DSSC, pe sarcină dată, este de aproximativ 170 ms (figura 4.27 a), pentru celula C-DSSC, timpul de răspuns pe aceeași sarcină dată, este de 1,2 s (figura 4.27 b). De asemenea, s-a constatat, că fototensiunea relativă nominală, pe rezistență de sarcină dată, este ușor mai mare la bornele celei Pt-DSSC decât la bornele celei C-DSSC supuse aceleiași iradierii luminoase [244]. Frecvența astabilului a fost ajustată la 1,1 Hz, respectiv la 0,26 Hz.

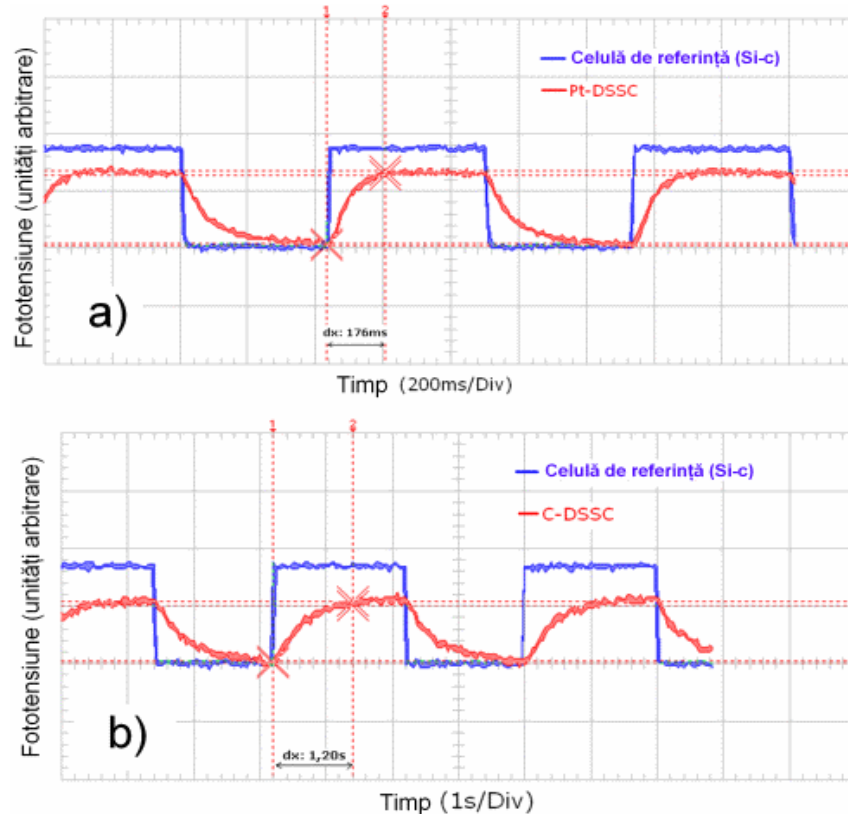


Fig. 4.27. Fototensiunea furnizată de fotocelula etalon cu siliciu monocristalin și celula Pt-DSSC (a), respectiv celula C-DSSC (b).

Rezultatele obținute arată că celulele solare pe baza de TiO_2 și colorant răspund întârziat la iluminare. Dacă la celula cu siliciu fotocurentul apare aproape instantaneu (conducție electronică), fotocurentul generat de celula DSSC (conducție preponderent ionică) are întârzieri semnificative la iluminare atât în lumină albă cât

și în lumină monocromatică. Aceste întârzieri sunt dependente de electrolit, de pH-ul acestuia, de aditivi și de stabilizatori.

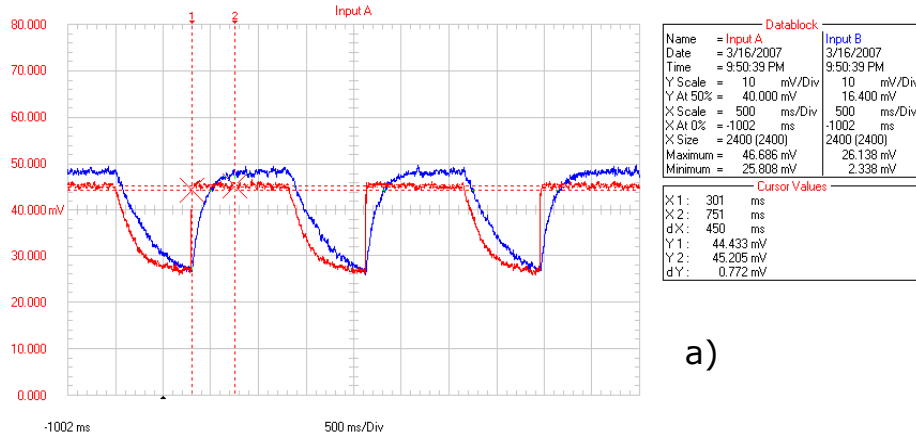
Răspunsul mai lent al celulelor solare DSSC la lumina pulsatorie poate fi explicat dacă se presupune că electronii sunt capturați în stratul mezoporos de TiO_2 [245]. Umplerea cu electroni a capcanelor de la suprafața semiconductorului împiedică tranzițiile de fotocurent. Electronii injectați în semiconductor pot fi captați și eliberați consecutiv de mai multe ori de-a lungul stratului mezosopic înainte de a ajunge la contactul ohmic, rezultatul fiind un timp de răspuns ridicat. De asemenea viteza de răspuns poate fi influențată și de intensitatea luminoasă din moment ce constanta de timp pentru captură depinde de densitatea de electroni din banda de conducție a semiconductorului [245].

Un alt proces care limitează viteza de răspuns a celulelor fotoelectrochimice este transportul de sarcină în electrolit [245].

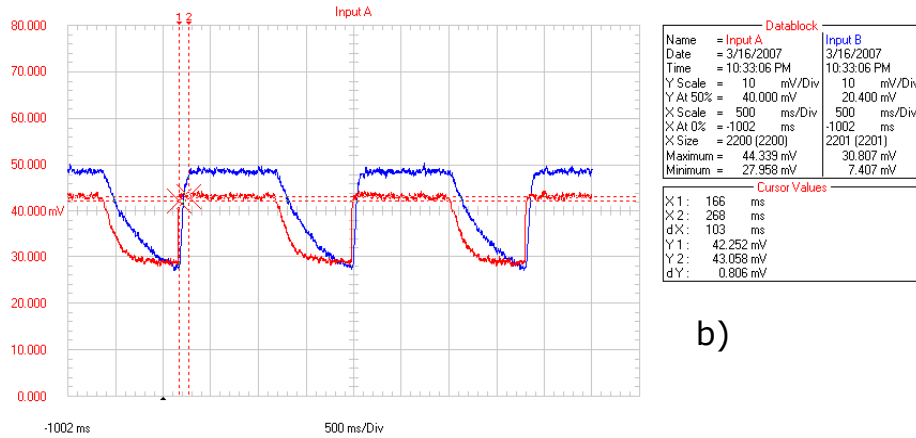
4.5. Influența acidului clorhidric asupra timpului de răspuns și a performanțelor celulelor fotoelectrochimice în lumină pulsatorie

S-a constatat că prin adăugarea în electrolit, ca aditiv, de cantități mici de HCl [246] randamentul celulei DSSC se menține iar timpul de răspuns se îmbunătățește semnificativ. Dacă cantitatea de HCl depășește o valoare limită, timpul de răspuns este în continuare excelent dar randamentul scade dramatic. În figura 4.28 se observă că pentru celula DSSC pe bază de colorant N719 și contraelectrod de platină, proaspăt asamblată, timpul de răspuns se ameliorează simțitor la aditivarea electrolitului cu acid clorhidric (figura 4.28 b,c) comparativ cu timpul de răspuns pentru aceeași celulă cu electrolit neaditivat (figura 4.28 a). Fototensiunea generată de celula DSSC a fost comparată cu fototensiunea generată de o celulă standard cu siliciu monocristalin (cu roșu în oscilogramă). Pentru concentrații mici ale acidului clorhidric (până la 0,015 M) în electrolit, fototensiunea crește ușor și timpul de răspuns se îmbunătățește semnificativ, de la 450 ms la aproximativ 100 ms (figura 4.28 b). Odată cu creșterea concentrației peste valoarea de 0,02 M, timpul de răspuns scade în continuare dar și fototensiunea scade pronunțat (figura 4.28 c)

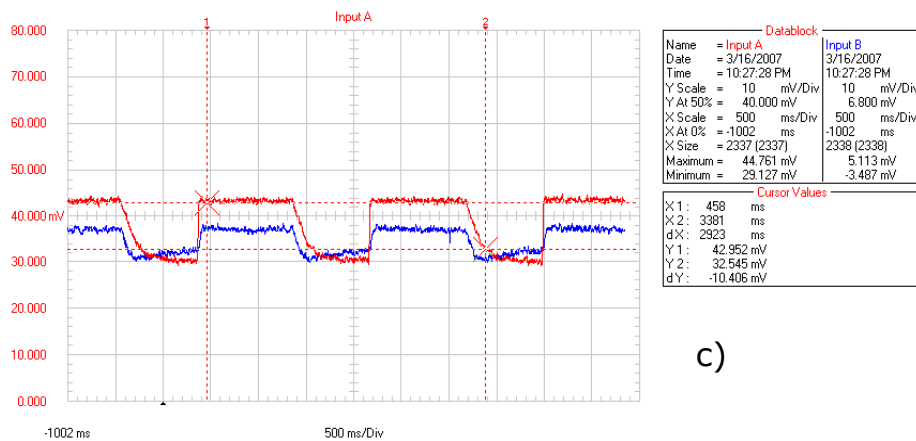
142 Fotocelule electrochimice pe baza de TiO_2 și colorant. Răspuns spectral - 4



a)



b)



c)

Fig. 4.28. Fototensiunea generată de celula DSSC (albastru) comparativ cu fotocensiunea generată de celula cu siliciu standard (roșu) ambele iradiate cu lumina albă pulsatorie (8 mW/cm^2) pentru celula DSSC cu electrolit neaditivat (a) și aditivat cu 0,01 M HCl (b), respectiv 0,06 M HCl (c).

4.5. Influența HCl asupra timpului de răspuns celulelor fotoelectrochimice 143

Pentru celula DSSC cu contraelectrod de platină supusă iradierii cu lumină pulsatorie albă și un flux de 8 mW/cm^2 (măsurat cu radiometrul PCE-SPM 1), influența concentrației de acid clorhidric ca aditiv în electrolit asupra vitezei de reacție și a fototensiunii relative la borne (comparată cu fototensiunea generată de o celulă solară standard cu siliciu monocristalin) este ilustrată în figura 4.29.

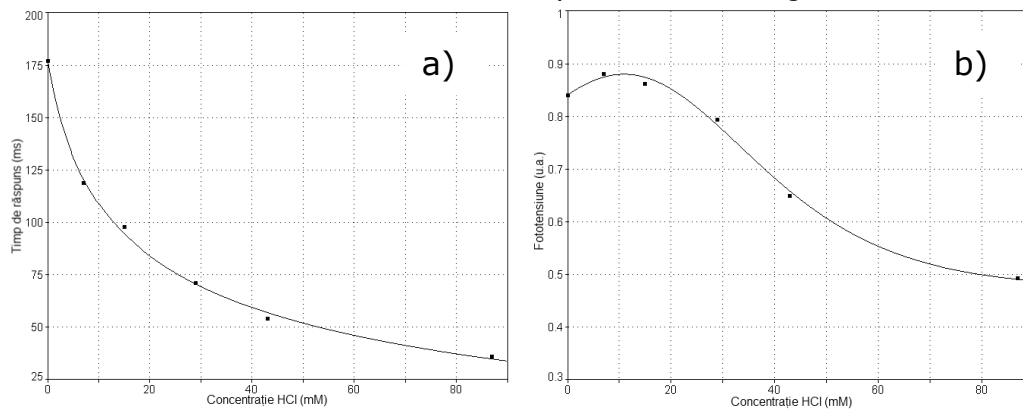


Fig. 4.29. Influența acidului clorhidric ca aditiv în electrolitul celulei DSSC cu contraelectrod de platină asupra timpului de răspuns (a) și fototensiunii relative la borne (b)

În cazul celulei DSSC cu contraelectrod de carbon situația se prezintă ușor diferit. Ca și în cazul celulei cu contraelectrod de platină viteza de răspuns crește odată cu aditivarea electrolitului cu acid clorhidric, dar nu așa pronunțat [246]. De asemenea fototensiunea generată de celula DSSC comparată cu fototensiunea generată de o celulă standard cu siliciu, aflată sub aceeași iluminare, crește ușor odată cu creșterea concentrației de HCl în electrolit de la 0 până la 0,1 mM, se menține bună până la 0,3 mM după care scade brusc (figura 4.30).

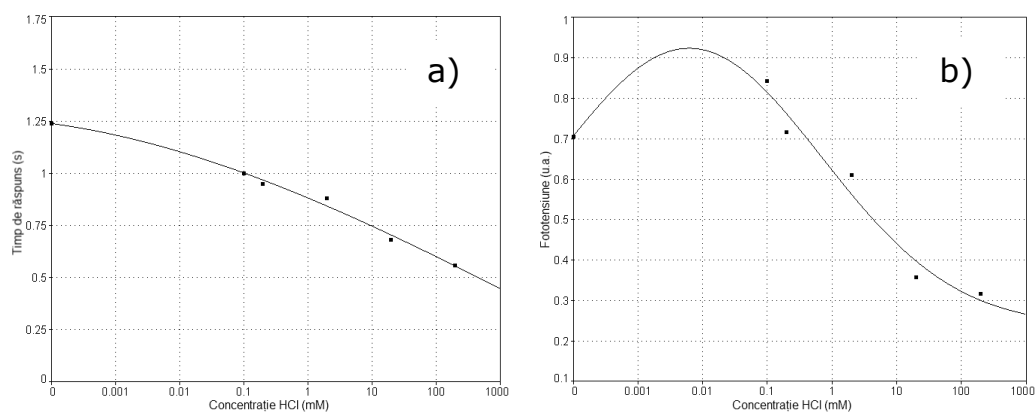


Fig. 4.30. Influența acidului clorhidric ca aditiv în electrolitul celulei DSSC cu contraelectrod de carbon asupra timpului de răspuns (a) și fototensiunii relative la borne

După cum am menționat, un proces important care limitează viteza de răspuns a celulelor fotoelectrochimice, este transportul de sarcină în electrolit. Din moment ce timpul de răspuns al celulei DSSC nu depinde semnificativ de vâscozitatea electrolitului înseamnă că un alt proces este implicat la scăderea timpului de răspuns al celulei DSSC cu electrolit aditivat cu acid clorhidric. Transportul de sarcină în electrolit este cel mai lung proces implicat în funcționarea celulelor fotoelectrochimice [79], deci un transport de sarcină mai bun poate fi responsabil pentru creșterea vitezei de reacție a celulei DSSC cu electrolit aditivat.

Fototensiunea la bornele celulei DSSC crește de asemenea ușor odată cu aditivarea moderată a electrolitului cu HCl. Conform cu principiile de funcționare fundamentale a DSSC, fototensiunea este diferența de potențial dintre cuplul redox (I^-/I_3^-) din electrolit și nivelul Fermi al semiconductorului (TiO_2). Putem intui că la aditivarea moderată a electrolitului cu acid clorhidric, ionii H^+ suplimentari apăruți în acesta, aderă pe suprafața TiO_2 (semiconductor tip n, deci cu exces de electroni), determinând deplasarea ușoară în sus a nivelului Fermi a TiO_2 , și, implicit a diferenței de potențial dintre cele două nivele.

Scăderea fototensiunii odată cu aditivarea electrolitului cu HCl peste o anumită limită poate fi pus pe seama deteriorării suprafeței electrodului din dioxid de titan și a degradării colorantului. Suprafața stratului de TiO_2 se încarcă negativ în mediu bazic și pozitiv în mediu acid [247]. Conform [248] adsorbția colorantului N719 pe TiO_2 implică grupările Ti-OH de pe suprafața semiconductorului consumându-le totodată. Excesul de colorant se poate adsoarbe pe TiO_2 dar nu duce la creșterea eficienței celulei [248]. La adăugarea de HCl creșterea concentrației de ioni H_3O^+ în soluția de electrolit poate induce însă formarea de noi legături Ti-OH pe suprafața TiO_2 și deci o posibilă redistribuire a colorantului pe suprafața oxidului cu o ușoară creștere a eficienței celulei.

De asemenea conductivitatea electrică a electrolitului crește odată cu creșterea concentrației de HCl în domeniul de concentrații studiat. Când concentrația ionilor H_3O^+ depășește valoarea optimă, poate apărea protonarea azotului piridinic al ligandului 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate. Acest lucru împiedică transferul de sarcina metal-ligand, ducând implicit la micșorarea randamentului celulelor solare DSSC. La concentrații mari de HCl poate de asemenea apărea coroziunea stratului conductor transparent $\text{SnO}_2:\text{F}$. Pe de o parte acest lucru duce la creșterea rezistenței contactului nano- TiO_2 -TCO. Pe de altă parte ligandul 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate poate complexa ionii Sn^{4+} apăruți în soluție, ducând la descompunerea colorantului activ în vizibil prin eliberarea ionilor de ruteniu.

Concluzii:

Randamentul celulelor DSSC pe bază coloranți cu complecși de polipiridil-ruteniu poate atinge valori de peste 6%. Randamentul celulelor DSSC pe bază coloranți organici naturali (antocianină, coumarin) nu a depășit valoarea de 0,35%.

După 10 zile efective de iradiere cu lumină albă cu un flux de 1 kW/m² în vizibil cu spectru apropiat de cel solar (sursă HID - temperatură de culoare 6000 K), celulele solare cu colorant organic natural (antocianină) se degradează iar performanțele acestora se înrautățesc datorită degradării colorantului. Astfel, pentru celula Pt-DSSC factorul de umplere scade de la 49,4% la 33% și randamentul de la 0,33% la 0,15%, iar pentru C-DSSC factorul de umplere scade de la 41,8% la 32% și randamentul de conversie de la 0,21% la 0,13%.

Pentru celulele fotovoltaice, atât rezistența parazită paralel (R_p) cât și cea serie (R_s) pot fi, cu bună aproximație, determinate din pantele curbelor caracteristice curent-tensiune. Este de preferat ca rezistența paralel să aibă valoare infinită, iar cea serie valoare zero. În acest caz factorul de umplere ar fi egal cu unitatea. Cum în situațiile reale acest lucru este imposibil, este de dorit ca rezistența paralel să aibă o valoare cât mai mare iar cea serie o valoare cât mai mică.

Putem estima de asemenea răspunsul relativ tensiune-lungime de undă a celulelor fotoelectrochimice pe baza de TiO₂ nanostructurat și colorant fără a construi efectiv celula din spectrul de absorbție al colorantului. Oricum la alegerea colorantului trebuie ținut cont de faptul că energia stării excitate a acestuia trebuie să depășească banda de conducție a semiconductorului (în cazul acesta strat mezoscopic din nanoparticule sinterizate de TiO₂).

La iradierea cu lumină pulsatorie celulele DSSC cu contraelectrod de platină și carbon au un răspuns mai lent decât fotocelulele cu siliciu monocristalin.

Răspunsul mai lent al celulelor solare DSSC la lumina pulsatorie poate fi explicat dacă se presupune că electronii sunt capturați în stratul mezoporos de TiO₂. Umplerea cu electroni a capcanelor de la suprafața semiconductorului împiedică tranzițiile de fotocurent. Electronii injectați în semiconductor pot fi captați și eliberați consecutiv de mai multe ori de-a lungul stratului mezoscopic înainte de a ajunge la contactul ohmic, rezultatul fiind un timp de răspuns ridicat. De asemenea viteza de răspuns poate fi influențată și de intensitatea luminoasă din moment ce constanta de timp pentru captură depinde de densitatea de electroni din banda de conducție a semiconductorului.

Aditivarea electrolitului cu cantități mici de HCl îmbunătățește performanțele celulei DSSC prin scăderea timpului de răspuns și creșterea ușoară a tensiunii la bornele acesteia.

Dacă cantitatea de HCl depășește o valoare critică, timpul de răspuns este în continuare excelent dar randamentul scade dramatic.

Pentru celula Pt-DSSC și concentrații mici ale acidului clorhidric (până la 0,015 M) în electrolit, fototensiunea crește ușor și timpul de răspuns se

îmbunătățește semnificativ, de la 450 ms la aproximativ 100 ms. La concentrații ale HCl ce depășesc valoarea de 0,02 M, timpul de răspuns scade în continuare dar și fototensiunea scade pronunțat.

În cazul celulei C-DSSC viteza de răspuns crește odată cu aditivarea electrolitului cu acid clorhidric în concentrații de până la 0,1 mM, dar nu așa pronunțat ca pentru Pt-DSSC. Fototensiunea generată de celula C-DSSC comparată cu fototensiunea generată de o celulă standard cu siliciu, aflată sub aceeași iluminare, crește ușor odată cu creșterea concentrației de HCl în electrolit de la 0 până la 0,1 mM, se menține bună până la 0,3 mM după care scade brusc.

La aditivarea moderată a electrolitului cu acid clorhidric, ionii H^+ suplimentari apăruti în electrolit, aderă pe suprafața TiO_2 determinând deplasarea ușoară în sus a nivelului Fermi a acestuia, și, implicit a diferenței de potențial dintre acesta și potențialul cuplului redox.

Scăderea fototensiunii odată cu aditivarea electrolitului cu HCl peste o anumită limită poate fi pus pe seama deteriorării suprafeței electrodului din dioxid de titan și a degradării colorantului.

Capitolul 5

DEZVOLTAREA DE MODELE MATEMATICE ASOCIATE CELULELOR DSSC

5.1. Introducere

Celula solară cu colorant senzitiv (DSSC – Dye Sensitive Solar Cell) este un compozit format din entități relevante la scări dimensionale diferite. Macroscopic, în funcționarea DSSC este evidențiată difuzia purtătorilor în medii pseudo-omogene cu dimensiuni de câțiva micrometri; procesul de difuzie a sarcinii se poate descrie folosind ecuațiile clasice de transport. Pe de altă parte, recombinarea depinde de procese care au loc la scară mezoscopică. La această scară, simulările Monte Carlo par a fi cele mai potrivite. Injecția electronului din molecula de colorant excitată în semiconductor și regenerarea acestei molecule sunt reacții la scară sub-nanometrică. Procesul de transfer al electronului este un subiect încă controversat în chimia-fizică cuantică.

Apare a fi foarte dificil de a descrie acest proces de conversie pe mai multe scări dimensionale cu un singur model numeric. O soluție posibilă de a implementa un model numeric al DSSC este conectarea ierarhică în logica dictată de fenomenologie a modelelor stabilite la diferite scări dimensionale. Astfel simulările de la un anumit nivel vor furniza parametrii de intrare pentru simulări la nivelul dimensional superior. De exemplu, procesele de captură și eliberare a electronului la scară mezoscopică, care pot fi simulate prin tehnici Monte Carlo, generează coeficientul de difuzie în ecuațiile macroscopice ale curentului. Dar și în acest mod de abordare rămân încă probleme de rezolvat în implementarea modelelor la fiecare scară dimensională. În acest capitol sunt analizate critic posibilități de modelare și simulare a DSSC. Fiecare metodă este caracterizată de propriile avantaje și dezavantaje. Astfel, în locul unui simulator monolit apare mai potrivită alegerea metodei potrivite pentru fiecare situație particulară rezultată din experiment.

Au fost abordate și analizate două aspecte:

Modelarea matematică a DSSC. Este prezentat un model macroscopic, bazat pe ecuații de clasice de transport, în care electrodul nanoporos este privit ca un mediu pseudo-omogen. În acest mod, se evită tratarea separată a proceselor la nivel nanometric și micrometric. În completare este schițat un model de împrăștiere care poate fi folosit la optimizarea dimensiunii nanocristalelor de TiO_2 astfel încât absorbanta sistemului să fie maximă. Acesta consideră o modelare de tip ray-tracing Monte Carlo. Și în această situație modelările pot fi considerate conectate ierarhic. Modelarea Monte Carlo la scară cuantică furnizează parametrii pentru simularea mediului pseudo-omogen în care are loc difuzia clasică a particulelor.

Conectarea ierarhică a modelelor la diferite scări dimensionale. Procesul de transfer a electronului din starea excitată a moleculei de colorant în semiconductor poate fi privit ca transport la scară cuantică printr-un potențial care poate fi descompus într-o succesiune de bariere de potențial. Opinăm că metoda matricilor de transfer este cea mai potrivită pentru a modela acest proces. La nivelul nanometric împrăștierea electronilor este modelată prin metoda Monte Carlo, astfel obținându-se coeficienții care caracterizează transportul în modelul microscopic.

De la inventarea DSSC nanostructurate, o mulțime de lucrări teoretice și experimentale au fost elaborate pentru a explica eficiența surprinzătoare a acestor celule solare. Necesitatea unei teorii unice referitoare la efectul fotovoltaic în DSSC rezultă din diferențele fundamentale dintre funcționarea DSSC și funcționarea unei celule solare tradiționale alcătuită dintr-o joncțiune p-n semiconductoră:

- Spre deosebire de celulele solare cu joncțiune p-n, unde absorbția luminii și transportul purtătorilor de sarcină au loc în același material, la DSSC aceste procese sunt separate: fotonii sunt absorbiți de moleculele de colorant, iar transportul purtătorilor de sarcină este realizat în electrodul de TiO_2 și electrolit.
- În timp ce la celulele cu joncțiune p-n separarea sarcinii are loc prin intermediul câmpului electric intern, în cazul DSSC nu există un astfel de câmp electric. Separarea sarcinii are loc prin procese cinetice și electrice ce au loc la interfețele colorant-semiconductor-electrolit.
- În celulele cu joncțiune p-n sarcinile cu semn diferit sunt transportate în același material, în timp ce în DSSC, electronii se mișcă în rețeaua de TiO_2 nanoporos, iar golurile în electrolit. Aceasta înseamnă că cerințele legate de utilizarea unui material semiconductor având cât mai puține defecte la fabricarea celulelor solare cu joncțiune p-n, sunt mai relaxate în cazul celulelor DSSC, unde recombinările pot apărea numai la interfața semiconductor-electrolit.

Separarea sarcinii în celula DSSC se bazează pe transferul unui electron din starea excitată a moleculei de colorant în banda de conducție a TiO_2 și un proces de transport a golului de la molecula de colorant oxidată la electrolit. Procesul de transfer al electronului este dependent de structura electronică a moleculei de colorant adsorbită și *potrivirea* nivelelor energetice din starea excitată a moleculei de colorant cu cele din banda de conducție a moleculei de TiO_2 . În mecanismul de separare a sarcinii, poziționarea nivelelor energetice este un factor decisiv: nivelul excitat al colorantului corespunde aproximativ marginii benzii de conducție a TiO_2 , fiind ușor superior, iar nivelul fundamental este mai mic decât potențialul chimic al perechii redox a ionilor de iod din electrolit. Densitatea mare a nivelelor libere în electrod comparată cu numărul mic de molecule de colorant de pe suprafață, determină ca injecția electronului în banda de conducție a semiconductorului să fie asociată cu o creștere a entropiei, prezentând o diferență de 0.1 eV pentru separarea sarcinii.

În celulele DSSC transportul electronului are loc în nanostructura poroasă a electrodului de TiO_2 , iar în electrolit transportul I_3^- poate fi asimilat cu transportul unui gol. Astfel, rețeaua de nanoparticule a semiconductorului nu reprezintă doar un substrat de arie mare pentru moleculele de colorant, ci și un mediu de transport

pentru electronii injectați din moleculele de colorant. Natura transportului electronului în electrod este stranie și de la inventarea celulei se pun întrebări la care încă se caută răspuns: Transportul electronului este realizat prin drift sau difuzie? Cum poate TiO_2 , un slab conductor de electricitate, să asigure transportul fotoelectronilor în DSSC? Electronii sunt transportați în volum sau pe suprafață?

Datorită structurii poroase a electrodului și efectului de ecranare a electrolitului, electrodul poate fi privit ca o rețea de particule individuale prin care electronii sunt transferați de la o particulă la alta. Dimensiunea mică a particulelor previne formarea stratului de sarcină spațială.

La interfața semiconductor-electrolit procesele de recombinare sunt înhibate. Astfel, electronii fotogenerați din banda de conducție a particulelor de TiO_2 determină un gradient de concentrație în electrod și electronii sunt transferați la stratul TCO (oxid conductor transparent), cel mai probabil prin difuzie. Coeficientul de difuzie al electronilor depinde de cvasi-nivelele Fermi în starea de neechilibru indusă de iluminare.

5.2. Modelarea matematică a DSSC

Dificultatea principală în modelarea optică și electrică a DSSC este rețeaua complexă de heterojoncțiuni la interfețele electrolit-moleculă de colorant-electrod TiO_2 . În principiu, se poate aplica o metodă convențională directă de modelare a dispozitivului, divizând electrodul în elemente spațiale finite și scriind ecuațiile de continuitate și ecuația Poisson. Dar, pentru electrodul nanocristalin în DSSC metoda directă este practic irealizabilă datorită unei memorii uriașe solicitate pentru computer și a unui timp îndelungat de calcul. Pentru a evita aceste dificultăți, pentru simularea electrică macroscopică a electrodului celulei DSSC se folosește o aproximare denumită "pseudo-omogenă". Prima simulare a proprietăților electrice ale DSSC a fost prezentată de Sodergren et al. abia în 1994 [249]. Ei au dezvoltat un model pentru transportul fotoelectronilor într-un strat subțire poros de TiO_2 , și au transpus modelul rezultat la simularea caracteristicii curent-tensiune a DSSC. Neglijând speciile redox din electrolit, modelul conține numai transportul electronului în matricea semiconductoare iar electrodul nanoporos este tratat ca un mediu aparent continuu. Aceste simplificări permit formularea de expresii analitice în cadrul modelului. Modelele mai avansate [250-253] iau în considerare și speciile redox din electrolit adaptând aproximația pseudo-omogenă folosită pentru matricea semiconductoare și la electrolit. Aceste modele nu mai pot fi rezolvate analitic și simularea numerică devine absolut necesară.

Modelarea DSSC ca mediu pseudo-omogen

Primul model descris este un model macroscopic rafinat pentru o celulă de tip DSSC care pleacă de la tratarea stratului nano-poros saturat cu electrolit ca un

mediu pseudo-omogen. În această abordare [254], modelul celulei conține un strat de electrolit separat de stratul poros de TiO_2 saturat cu electrolit (figura 5.1).

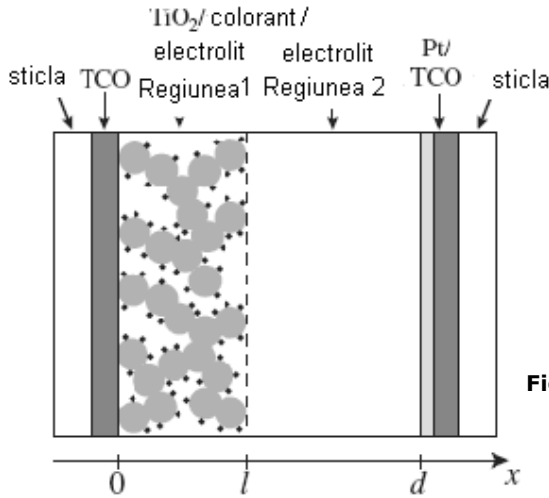


Fig. 5.1. Geometria DSSC în aproximația 1D

Geometria folosită în modelarea matematică a celulei evidențiază două regiuni: regiunea 1 ($0 < x < l$) cuprinde mediul pseudo-omogen în care rețeaua nanoporoasă și electrolitul sunt amestecate relativ uniform - acceptând o modelare 1D; regiunea 2 ($l < x < d$) care conține stratul de electrolit.

În figura 5.2 este schițată cinetica electronului în regiunea 1.

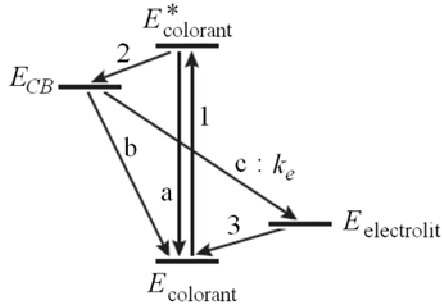


Fig. 5.2. Cinetica electronului în regiunea 1. Procesele a (dezexcitarea spontană a moleculei de colorant) și b (recombinația) sunt neglijate în acest model.

Presupunem că procesul de injecție din molecula de colorant în semiconductor este un proces ideal și numai procesul c din figura 5.2 este considerat pentru transferul invers al electronului.

În această regiune are loc fotogenerarea electronilor cu o viteză:

$$G_e(x) = \int \alpha(\lambda)\phi(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)x} d\lambda \quad (5.1)$$

unde $\phi(\lambda)$ și $\alpha(\lambda)$ reprezintă densitatea fluxului incident de fotoni și, respectiv, coeficientul de absorbție al moleculei de colorant la lungimea de undă λ ; x

reprezintă coordonata de-a lungul direcției x în figura 5.1. În condiții de iluminare staționară, viteza de recombinare a electronilor în electrolit se scrie:

$$R_e(x) = k_e \left[n_e(x) \sqrt{\frac{n_{I_3^-,1}(x)}{n_{I^-,1}(x)}} - n_{0,e}(x) \frac{n_{I^-,1}(x)}{n_{0,I^-,1}} \sqrt{\frac{n_{0,I_3^-,1}}{n_{0,I^-,1}}} \right] \quad (5.2)$$

În relația (2) $n_{e,1}$ este densitatea de electroni în semiconductorul TiO_2 și $n_{I^-,1}(x)$ și $n_{I_3^-,1}(x)$ sunt concentrațiile speciilor ionice din electrolit.

Ecuțiile de continuitate pentru densitățile de curent ale celor patru specii de purtători din regiunea 1 se scriu:

$$\frac{1}{e} \frac{dj_e}{dx} = R_e - G_e \quad (5.3 \text{ a})$$

$$\frac{1}{e} \frac{dj_{I^-}}{dx} = \frac{3}{2} G_e - \frac{3}{2} R_e \quad (5.3 \text{ b})$$

$$\frac{1}{e} \frac{dj_{I_3^-}}{dx} = \frac{1}{2} G_e - \frac{1}{2} R_e \quad (5.3 \text{ c})$$

$$\frac{1}{e} \frac{dj_c}{dx} = 0 \quad (5.3 \text{ d})$$

Ecuția (5.3 d) consideră o densitate constantă a curentului de cationi, j_c . Expresiile pentru densitățile de curent ale tuturor speciilor de purtători din regiunea 1 se scriu:

$$\frac{1}{e} j_e = D_{e,1} \frac{dn_{e,1}}{dx} + \mu_{e,1} n_{e,1} E \quad (5.4 \text{ a})$$

$$\frac{1}{e} j_{I^-} = D_{I^-,1} \frac{dn_{I^-,1}}{dx} + \mu_{I^-,1} n_{I^-,1} E \quad (5.4 \text{ b})$$

$$\frac{1}{e} j_{I_3^-} = D_{I_3^-,1} \frac{dn_{I_3^-,1}}{dx} + \mu_{I_3^-,1} n_{I_3^-,1} E \quad (5.4 \text{ c})$$

$$\frac{1}{e} j_c = -D_{c,1} \frac{dn_{c,1}}{dx} + \mu_{c,1} n_{c,1} E \quad (5.4 \text{ d})$$

Câmpul electric se calculează cu ecuația lui Poisson:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,1}} (n_{c,1} - n_{e,1} - n_{I^-,1} - n_{I_3^-,1}) \quad (5.5)$$

$\varepsilon_{r,1}$ este permitivitatea electrică efectivă a mediului cvasi-omogen care umple regiunea 1.

În regiunea 2 purtătorii de sarcină sunt ionii I^- , I_3^- și cationii. Pentru fiecare specie de purtători densitatea de curent este o constantă:

$$\frac{dj_{I^-}}{dx} = 0; \quad \frac{dj_{I_3^-}}{dx} = 0; \quad \frac{dj_c}{dx} = 0 \quad (5.6)$$

Densitățile de curent se calculează din ecuațiile:

$$\frac{1}{e} j_{I^-} = D_{I^-,2} \frac{dn_{I^-,2}}{dx} + \mu_{I^-,2} n_{I^-,2} E \quad (5.7 \text{ a})$$

$$\frac{1}{e} j_{I_3^-} = D_{I_3^-,2} \frac{dn_{I_3^-,2}}{dx} + \mu_{I_3^-,2} n_{I_3^-,2} E \quad (5.7 \text{ b})$$

$$\frac{1}{e} j_c = -D_{c,2} \frac{dn_{c,2}}{dx} + \mu_{c,2} n_{c,2} E \quad (5.7 \text{ c})$$

în care densitatea câmpului electric se calculează cu ecuația lui Poisson:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,2}} (n_{c,2} - n_{I^-,2} - n_{I_3^-,2}) \quad (5.8)$$

Pentru a rezolva sistemul de ecuații (5.1) – (5.8) trebuie scrise condițiile pe frontieră. La $x = 0$ și $x = l$ avem purtători de sarcină doar electronii de conducție iar la $x = l$ numai ionii din electrolit. Ca urmare:

$$j_c(0) = j_{I^-}(0) = j_{I_3^-}(0) = j_c(l) = 0 \quad (5.9)$$

Presupunând un contact ohmic la interfața dintre stratul de TiO_2 și oxidul conductor transparent, la $x = 0$ câmpul electric se anulează:

$$E(0) = 0 \quad (5.10)$$

Densitatea de ioni la $x = l$ suferă un salt care depinde de porozitatea stratului nanoporos de TiO_2 :

$$n_{I^-,1}(l) = p \cdot n_{I^-,2}(l) \quad (5.11)$$

Porozitatea stratului se calculează în funcție de geometria considerată pentru mediul poros.

Conservarea numărului total de particule conduce la următoarele relații între densitățile de sarcină (electroni în regiunea 1 și ioni în regiunea 2) și valorile corespunzătoare în stare de echilibru:

$$\int_t^l n_{c,1}(x) dx + \int_l^d n_{c,2}(x) dx = n_{0,c,2}l + (d-l)n_{0,c,2} \quad (5.12 \text{ a})$$

$$\begin{aligned} \int_0^l \left(n_{I^-,1}(x) + \frac{1}{3} n_{I^-,1}(x) \right) dx + \int_l^d \left(n_{I^-,2}(x) + \frac{1}{3} n_{I^-,2}(x) \right) dx = \\ = \left(n_{0,I^-,1} + \frac{1}{3} n_{0,I^-,1} \right) l + \left(n_{0,I^-,2} + \frac{1}{3} n_{0,I^-,2} \right) (d-l) \end{aligned} \quad (5.12 \text{ b})$$

$$\begin{aligned} \int_0^l \left(\frac{1}{2} n_{e,1}(x) + \frac{1}{3} n_{I^-,1}(x) \right) dx + \int_l^d \frac{1}{3} n_{I^-,2}(x) dx = \\ = \left(\frac{1}{2} n_{0,c} + \frac{1}{3} n_{0,I^-,1}(x) \right) l + \frac{1}{3} (d-l) n_{I^-,2} \end{aligned} \quad (5.12 \text{ c})$$

În condiții de echilibru (fără iluminare), condiția de neutralitate electrică se scrie:

$$\left(n_{0,I^-,1} + n_{0,I^-,1} \right) l + \left(n_{0,I^-,2} + n_{0,I^-,2} \right) (d-l) = n_{0e,1}l + n_{0c,2}(d-l) \quad (5.13)$$

Ultima condiție pe frontieră se scrie pentru circuitul echivalent al celulei sub forma:

$$f \left[n_{I^-,2}(d), n_{I^-,2}(d), n_{e1}(0), j_e(0), R_{ext} \right] = 0 \quad (5.14)$$

unde R_{ext} este rezistența externă conectată la bornele celulei. Rezolvând sistemul de ecuații diferențiale împreună cu condițiile pe frontieră pentru diferite valori R_{ext} , se obține caracteristica curent tensiune a celulei, de unde se poate deduce randamentul de conversie.

Modelarea optică ray-tracing a straturilor nanocristaline

Pentru un strat subțire constând din nanoparticule distribuite aleator, modelul independent de împrăștiere este cel mai potrivit: câmpul electromagnetic împrăștiat este reconstituit prin sumarea câmpurilor provenite de la dipolii distribuiți aleator. Coeficientul de absorbție se scrie:

$$\alpha = \beta \lambda^{-4} a^3 \quad (5.15)$$

unde λ este lungimea de undă a radiației incidente și a raza particulelor; β depinde de indicii de refracție, distribuția particulelor și volumul lor fracțional f , fiind exprimat analitic astfel:

$$\beta = 2f(2\pi n)^4 \left| \frac{n_s^2 - n^2}{n_s^2 + 2n^2} \right| \quad (5.16)$$

n_s și n sunt indicii de refracție pentru particule și, respectiv, mediul nanocristalin. Transmitanța T la iluminare hemisferică se calculează în funcție de α cu relația:

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d/2} \quad (5.17)$$

unde R este reflectanța speculară și d grosimea filmului. Ca urmare, dependența transmitanței T de lungimea de undă a radiației incidente λ este:

$$\ln(T) = \frac{\beta(f, n_s, n)}{2} \lambda^{-4} \alpha^3 d \quad (5.18)$$

Este interesant de menționat că modelul prezentat nu este strict un model de tip independent decât în situația $n \sim 1$ (de exemplu, particule în suspensie în aer).

În cele ce urmează prezentăm un model Monte-Carlo bazat pe *ray-tracing* aplicabil la descrierea DSSC. Mediul de împrăștiere este caracterizat de următorii parametri: coeficientul de împrăștiere α_{scat} [m^{-1}], coeficientul de absorbție α_{abs} [m^{-1}] și distribuția unghiulară a intensității radiației împrăștiate de către un centru, $\rho(\theta)$. Pentru simplitate, presupunem mediul omogen și lumina incidentă monocromatică. Deoarece probabilitatea ca fotonul care intră în mediu să fie transmis fără împrăștiere sau absorbție pe lungimea l este: $\exp(-[\alpha_{scat} + \alpha_{abs}]l)$, lungimea de transmisie L se poate scrie:

$$L = -\frac{1}{\alpha_{sct} + \alpha_{abs}} \ln(RND) \quad (5.19)$$

unde RND este un număr aleator în intervalul $[0, 1]$. Faptul că fotonul transmis pe lungimea L este împrăștiat sau absorbit se determină din condițiile:

$$\text{Dacă } RND < \frac{\alpha_{sct}}{\alpha_{sct} + \alpha_{abs}} \rightarrow \text{Imprăștiere}$$

$$\text{Dacă } RND < \frac{\alpha_{abs}}{\alpha_{sct} + \alpha_{abs}} \rightarrow \text{Absorbție}$$

În cazul absorbției, locația este memorată. În cazul împrăștierii, noua direcție (θ , φ) va fi aleasă, de asemenea, aleator:

$$\theta = f^{-1} \cdot RND \quad (5.20)$$

$$f(\theta) = \int_0^{\theta} p(\theta) d\theta, \quad f(\pi) = 1 \quad (5.21)$$

$$\varphi = 2\pi \cdot RND \quad (5.22)$$

Pentru împrăștieria Rayleigh, $p(\theta)$ este o constantă. Procedura se repetă generând numere aleatoare la fiecare pas până când fotonul este absorbit. Calculul general este stopat în momentul în care au fost simulate un număr suficient de traiectorii.

Conectarea ierarhică a modelelor de la diferite scări dimensionale

Metodele uzuale în simularea DSSC, fiecare având avantaje și dezavantaje specifice sunt: metoda circuitului echivalent, simularea Monte Carlo și analiza numerică bazată pe ecuații diferențiale. Caracteristicile curent-tensiune experimentale sunt reproduse cu succes folosind un circuit echivalent. Totuși, corelația între procesele de conversie a energiei și parametrii din circuitul echivalent nu este explicită. Simularea Monte Carlo, bazată pe urmărirea traiectoriei electronilor este intuitivă, deoarece fiecare traiectorie semnifică un experiment virtual. Pentru dinamica recombinării electronilor așa cum am arătat anterior, pot fi dezvoltate simulări care sunt în acord cu determinările experimentale. Dar, o simulare a caracteristicilor curent tensiune folosind urmărirea traiectoriei purtătorilor de sarcină este prohibitivă din punct de vedere numeric. Astfel, cu șanse reale de implementare într-un simulator DSSC sunt doar metodele bazate pe soluțiile numerice ale ecuațiilor diferențiale, deoarece caracteristicile curent-tensiune sunt calculate din parametri fizici cum ar fi coeficienții de difuzie. Dar și aici, în absența

unei înțelegeri depline a mecanismelor de conversie a energiei, pot apare discrepante între rezultatele simulărilor și caracteristicile curent-tensiune determinate experimental.

Nivel cuantic. Metoda matricilor de transfer

Odată cu dezvoltarea tehnicilor computaționale, a fost nevoie să se actualizeze metodele generale de rezolvare numerică a ecuației Schrödinger pentru dispozitivele cuantice. Una dintre metodele cele mai importante pornește de la discretizarea potențialului, ca funcție constantă pe porțiuni, reducând astfel mișcarea particulei în câmp variabil la o mișcare liberă pe porțiuni.

Mișcarea unidimensională a particulei în câmp de forțe este determinată de forma energiei potențiale $V(x)$. Aceasta poate fi o funcție oarecare, diferențiabilă, deci continuă, cu excepția unui număr finit de puncte. O metodă elegantă de calcul constă în aproximarea energiei potențiale cu o funcție constantă pe porțiuni. Pentru aceasta se alege o partiție convenabilă a axei reale și, pe fiecare interval se aproximează funcția $V(x)$ cu o valoare convenabilă (figura 5.3).

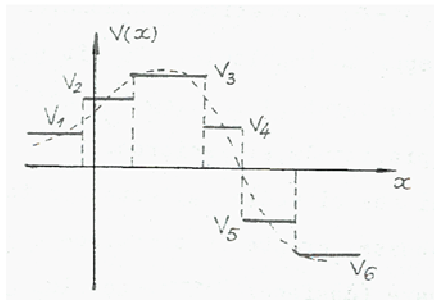


Fig. 5.3. Aproximarea unei funcții cu o funcție constantă pe porțiuni

Având o mișcare liberă pe porțiuni, putem scrie soluțiile pe fiecare interval pe care potențialul este constant. Dar aceasta nu este suficient. Soluția globală a problemei se obține prin racordarea funcției în punctele de discontinuitate. Saltul potențialului trebuie să fie compensat de un salt al derivatei a doua a funcției de undă, ceea ce înseamnă că ea trebuie să fie o funcție continuă și cu derivata continuă, sau pe scurt de clasă C^1 . Deci condițiile de racordare trebuie scrise pentru funcția de undă și prima ei derivată. Aceste condiții de recordare sunt cele folosite și în cazul modelului Kronig-Penney [255].

În principiu, problema transmisiei 1D printr-o secvență arbitrară de bariere de potențial, ca în figura 5.4, se rezolvă printr-o metodă matricială, simplu de implementat din punct de vedere numeric. Indiferent de forma potențialului, acesta poate fi redus la o succesiune de bariere drepte ca în figura 5.4.

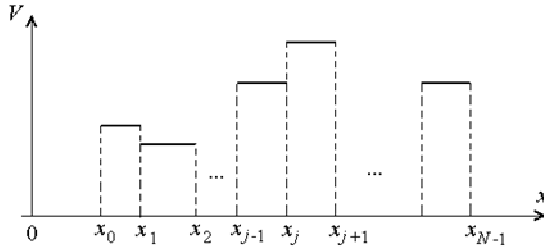


Fig. 5.4. Potențialul redus la o succesiune de porțiuni drepte

Practic problema constă în calculul coeficientului de transmisie $T = J_{OUT}/J_{IN}$, acesta fiind esențial în deducerea altor proprietăți de transport într-o structură semiconductoră unidimensională. Metoda prezentată în continuare este generală și aplicabilă oricărui dispozitiv semiconductor nanostructurat, care poate fi modelat unidimensional [256]. Este cunoscut faptul că pentru o particulă liberă descrisă de o undă plană $C e^{\pm ikx}$ densitatea curentului de probabilitate este:

$$J = \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\bar{\psi} \nabla \psi) = \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\pm ik \cdot |C|^2) = \pm \frac{\hbar k}{m} |C|^2 \quad (5.23)$$

Cunoașterea amplitudinii C înseamnă cunoașterea curentului transportat prin structură.

Notând cu IN și OUT stările la intrarea și respectiv ieșirea din secvența de bariere de potențial:

$$\psi_{IN} = A_0 e^{ik_0 x_0} + B_0 e^{-ik_0 x_0}, \quad \psi_{OUT} = A_N e^{ik_N x_N} + B_N e^{-ik_N x_N} \quad (5.24)$$

și calculăm coeficienții A_N, B_N în funcție de A_0, B_0 . Să considerăm discontinuitatea potențialului în punctul x_j . Prin definiție *vectori de stare* sunt matricile:

$$\Psi_j(x) = \begin{pmatrix} A_j e^{ik_j x} \\ B_j e^{-ik_j x} \end{pmatrix}, \quad \Psi_{j+1}(x) = \begin{pmatrix} A_{j+1} e^{ik_{j+1} x} \\ B_{j+1} e^{-ik_{j+1} x} \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

Vectorii de stare reprezintă o formă matricială de scriere a funcției de undă. Pentru a determina funcția de undă OUT relativ la funcția de undă IN, problema constă în determinarea unei matrici care să conecteze cei doi vectori de stare, IN și OUT. Practic, acest proces poate fi considerat iterativ, conectând succesiv funcțiile de undă din pozițiile j și $j+1$. Astfel, trebuie determinată o matrice, numită *matrice de transfer*, $M(x_j)$, care conectează vectorii de stare în punctele x_j de discontinuitate a potențialului (realizează transferul între regiunile cu valori diferite ale potențialului, dar constante în fiecare regiune):

$$\Psi_j(x_j) = \mathbf{M} \Psi_{j+1}(x_j) \quad (5.26)$$

Matrici de acest tip pot fi definite în fiecare punct în care potențialul se schimbă. Este important de subliniat că aceste matrici sunt independente de poziția barierei de potențial pe axa x .

O a doua matrice necesară, numită *matrice de transport*, este cea care conectează punctele x_j și x_{j+1} ce definesc o barieră de potențial:

$$\Psi_{j+1}(x_j) = \mathbf{M}(x_j, x_{j+1}) \Psi_{j+1}(x_{j+1}) \quad (5.27)$$

Matrici de transport similare pot fi definite pentru orice pereche de puncte între care potențialul rămâne constant.

Astfel o matrice de transfer $M(x_j)$ schimbă vectorul de stare în altul cu o altă valoare a vectorului de undă, păstrând coordonata nemodificată. Spre deosebire de aceasta, matricea de transport $M(x_j, x_{j+1})$ transferă vectorul de stare de la un punct la altul conservând impulsul, adică vectorul de undă. Aceasta se datorează faptului că electronul test este transportat printr-o regiune de potențial constant.

Calculul pentru o succesiune de mai multe bariere de potențial se poate implementa respectând două reguli simple:

- Fiecare punct de discontinuitate a potențialului va fi caracterizat de o matrice de transfer de tipul (5.26).
- Fiecare domeniu în care potențialul este constant va fi caracterizat de o matrice de transport de tip (5.27).

De subliniat că vectorul de undă k poate fi real sau complex depinzând de valoarea potențialului în secțiunea respectivă.

Calculăm pe rând matricile de transfer și de transport, și generalizăm calculul pentru structura cu N bariere.

Matricea de transfer în x_j

În formă matricială condițiile de continuitate de clasă C^1 se scriu:

$$\begin{pmatrix} e^{ik_j x_j} & e^{-ik_j x_j} \\ ik_j \frac{1}{m_j} e^{ik_j x_j} & -ik_j \frac{1}{m_j} e^{-ik_j x_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_j \\ B_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{ik_{j+1} x_j} & e^{-ik_{j+1} x_j} \\ ik_{j+1} \frac{1}{m_{j+1}} e^{ik_{j+1} x_j} & -ik_{j+1} \frac{1}{m_{j+1}} e^{-ik_{j+1} x_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{j+1} \\ B_{j+1} \end{pmatrix} \quad (5.28)$$

unde vectorul de undă este dat de relația:

$$k_j = \sqrt{\frac{2m_j}{\hbar^2} (E - V_j)} \quad (5.29)$$

Forma clasică a relațiilor poate fi regăsită efectuând înmulțirile în relația (5.28). Cu m_j s-a notat masa efectivă a particulei în bariera de potențial j . De notat că la scrierea continuității derivatei funcției de undă apare masa efectivă:

$$\frac{1}{m_j} \frac{\partial \psi_j}{\partial x} = \frac{1}{m_{j+1}} \frac{\partial \psi_{j+1}}{\partial x} \quad (5.30)$$

Relația (5.30) este o consecință a faptului că în general materialele care formează barierele sunt de natură diferită și ca urmare trebuie considerată discontinuitatea masei efective la interfață.

Calculul matematic conduce la expresia:

$$M(x_j) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+r & 1-r \\ 1-r & 1+r \end{pmatrix} \quad (5.31)$$

unde $r = m_j k_{j+1} / m_{j+1} k_j$. $M(x_j)$ reprezintă matricea de transfer între domenii cu valori diferite ale potențialului.

De asemenea, este necesară definirea unei matrici de transport care leagă punctele x_j și x_{j+1} în interiorul unei regiuni cu potențial constant, conform ecuației (5.27):

$$M(x_{j+1}, x_j) = \begin{pmatrix} e^{-ik_{j+1}l} & 0 \\ 0 & e^{ik_{j+1}l} \end{pmatrix} \quad (5.32)$$

unde $l = x_{j+1} - x_j$.

Pentru calcularea transmitanței pentru un număr arbitrar de bariere avem:

$$\begin{pmatrix} A_0 e^{ik_0 x_0} \\ B_0 e^{-ik_0 x_0} \end{pmatrix} = \left[\prod_{j=0}^{N-2} M(x_j) M(x_{j+1}, x_j) \right] M(x_{N-1}) \times \begin{pmatrix} A_N e^{ik_N x_N} \\ B_N e^{-ik_N x_N} \end{pmatrix} \quad (5.33)$$

În consecință, coeficientul de transmisie se poate calcula direct din ecuația (5.33), considerând $B_N = 0$, $A_0 e^{ik_0 x_0} = M_{11} A_N e^{ik_N x_N}$ ca fiind:

$$T = \frac{k_N m_0}{k_0 m_N} \left| \frac{A_N}{A_0} \right|^2 = \frac{k_N m_0}{k_0 m_N} \frac{1}{|M_{11}|^2} \quad (5.34)$$

Ecuația (5.34) dă coeficientul de transmisie printr-o succesiune de $N-1$ heterojuncțiuni; la fiecare interfață avem o discontinuitate în potențial și în masa efectivă.

Metoda matricilor de transfer prezentată este simplă în comparație cu alte metode. În principal, această simplitate rezultă din două motive: utilizarea vectorilor de stare în locul coeficienților funcțiilor de undă, elimină dependența de poziție a matricilor de transfer; datorită primei observații, pot fi folosite proprietățile matricilor pentru a calcula coeficientul de transmisie.

Simulări Monte Carlo

Termenul de simulare Monte Carlo (MC) se referă generic la categoria de simulări care folosește numere aleatoare. Pentru celulele DSSC, folosind un parametru

aleator, se simulează traiectoria fotoelectronului în stratul nanocristalin. Această metodă este potrivită pentru studiul dinamicii difuziei și recombinării electronului [257]. Pe de altă parte, proprietățile statice cum ar fi caracteristica tensiune-curent nu se pretează la ora actuală la simulări MC.

Un strat subțire nanocristalin poate fi considerat un mediu pseudo-omogen constând din nanoparticule înglobate într-un electrolit, care ocupă nanoporiile dintre particule. Fără a intra în detalii microscopice, filmul poate fi modelat ca o superpoziție de două medii continue, unul fiind matricea de nanoparticule iar celălalt electrolitul. O abordare asemănătoare se folosește în studiul acumulatorilor (surse chimice de curent). În cele mai avansate modelele MC sunt introduse și coordonatele particulelor.

Efectuarea unei simulări MC înseamnă un experiment virtual, astfel că detaliile proceselor de difuzie trebuie cunoscute apriori. Transportul electronilor în nanocristale de TiO_2 este mai aproape de transportul într-o substanță amorfă decât într-un monocristal. Substanțele amorfe nu au o lărgime a benzii interzise precis definită, iar cozile de stări sunt distribuite exponențial la limita benzii de conducție. Cozile de stări sunt nivele de capcană localizate. Salturile între aceste nivele localizate formează procesul principal de transport electronic. Astfel, transportul electronic în TiO_2 nanocristalin poate fi considerat în esență ca fiind format din salturi cu pas aleator pe nivelele cozii de stări. Pentru modelare se folosesc următoarele două scheme: CTRW - Continuous Time Random Walks și Multiple Trapping - MT. Singura diferență între ele este că MT tratează diferit electronii din banda de conducție față de cei localizați în capcane, în vreme ce CTRW nu face această distincție. În particular, în cazul materialelor cu dezordine structurală mare precum TiO_2 , această diferență nu contează, cvasi-totalitatea electronilor fiind captivi.

Cozile de stări au distribuția energetică:

$$N(E) = \frac{N_{tot}}{m_c} \exp\left(\frac{E - E_c}{m_c}\right) \quad (5.35)$$

unde $N(E)$ este densitatea de stări la energia E , N_{tot} densitatea totală a capcanelor, E_c energia minimă în banda de conducție. Energia caracteristică pentru TiO_2 este determinată experimental, $m_c = 60 - 100$ meV.

Adoptând modelul pseudo-omogen, electrodul nanocristalin poate fi modelat ca o rețea cubică (figura 5.5). Fiecare nod reprezintă o capcană pentru electroni. Efortul computațional este redus prin folosirea în simulare a unui număr mult mai mic de noduri decât în sistemul real, prin includerea unor condiții la limită periodice (superrețea).

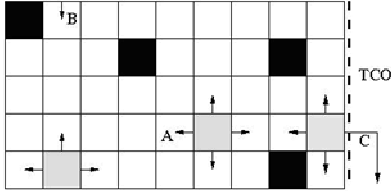


Fig. 5.5. Rețea 2D folosită în simularea MC. Fiecare nod reprezintă o capcană pentru electroni. Nodurile înnegrite sunt capcane ocupate. Un electron se poate muta într-un nod liber învecinat (A). Pe frontieră se folosesc condiții la periodice (B). Când electronul atinge stratul de oxid conductor transparent (TCO) el este inserat în curentul extern.

Adâncimea capcanei, $E_T - E_C$, corespunzătoare unui nod trebuie să fie în acord cu distribuția stărilor (5.35):

$$E_T - E_C = m_c \ln(\text{RND}) \quad (5.36)$$

RND fiind un număr aleator din intervalul $[0,1]$. Dacă în electrod există electroni localizați, pre-ocuparea se stabilește utilizând distribuția Fermi-Dirac:

$$f(E_T) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_T - E_F}{k_B T}}} \quad (5.37)$$

Capcana va fi inițializată ca ocupată dacă $\text{RND} < f(E_T)$. E_F este energia cvasi-nivelului Fermi al electronilor localizați.

Simularea se desfășoară astfel: la fiecare pas un electron încearcă să ocupe un nod vecin; Întâi se verifică dacă destinația este liberă. Dacă da, electronul ocupă nodul. Dacă nu, sare peste acesta. Electronii din nodurile ocupate sunt eliberați termic; timpul de așteptare depinde de adâncimea capcanei:

$$\tau = \frac{1}{\nu_{th}} e^{\frac{E_T - E_C}{k_B T}} \quad (5.38)$$

unde ν_{th} este o frecvență în jurul $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$, care corelează secțiunea eficace a capcanei cu viteza electronului liber.

În simularea MC a difuziei electronice în straturi subțiri nanocristaline, pierderile prin recombinare sunt în mod curent neglijate. Simularea dinamicii recombinărilor prin metoda Monte Carlo necesită aplicarea algoritmului cu pas aleator în interiorul unei nanoparticule în locul întregului strat nanocristalin.

Metoda numerică bazată pe ecuații diferențiale

În celulele solare convenționale bazate pe joncțiuni p-n, modelarea se realizează cu soft-uri adecvate precum PC-1D. Deoarece în DSSC distribuția purtătorilor este diferită de cea în celulele solare convenționale, programe precum PC-1D nu pot fi folosite. O particularitate a mecanismului de transport în DSSC este faptul că acesta este în mod esențial de tip difuzie, deoarece componenta de drift

datorată unui câmp electric macroscopic în interiorul fotoanodului este neglijabilă. Aceasta se datorează efectului de ecranare al electrolitului care are un conținut ridicat de ioni. Drept urmare, în ecuațiile curentului la nivelul fotoelectrozilor nanocristalini se reține doar termenul difuziv. În analogie cu teoria bateriilor, fotoelectrodul poros poate fi modelat ca o superpoziție a două medii continue, în aproximația *pseudo-omogenă* menționată anterior. Un mediu este matricea de particule solide semiconductoare, celălalt mediu fiind electrolitul. i_1 și i_2 sunt notații pentru curentul prin matricea solidă, respectiv curentul ionic din electrolit. Curentul macroscopic la electrod rezultă ca suma $i_1 + i_2$. Ecuațiile unidimensionale pentru DSSC se scriu după cum urmează:

$$\frac{di_1}{dx} + \frac{di_2}{dx} = 0 \quad (5.39 \text{ a})$$

$$i_1 = \varepsilon \mu_n n \frac{d\varepsilon_F}{dx} \quad (5.39 \text{ b})$$

$$i_2 = \frac{2\varepsilon(\mu_3 - 3\mu_1)}{2 + \ln \gamma} C_3 \frac{d\mu}{dx} \quad (5.39 \text{ c})$$

$$\frac{di_1}{dx} = -eI\alpha e^{-\alpha x} + e f_{rec} \quad (5.39 \text{ d})$$

unde n fără indice este densitatea electronică în matricea semiconductoare, ε_F energia cvasi-nivelelor Fermi în matricea semiconductoare, C_3 concentrația ionilor I_3^- în soluție și μ potențialul chimic al ionilor respectivi. μ cu indice n , 1 sau 3 este mobilitatea electronului, a ionului I^- și respectiv a ionului I_3^- . e reprezintă sarcina elementară, ε este un factor de corecție, α coeficientul de absorbție a luminii al moleculelor de colorant și I intensitatea luminii incidente, considerată monocromatică.

Prima ecuație reprezintă legea de conservare a sarcinii. A doua și a treia ecuație sunt ecuațiile de transport pentru electroni și ioni, având termenii de difuzie și drift incluși în mod implicit. După cum s-a menționat, termenul de drift în acest caz este neglijabil. Ecuația a patra exprimă separarea sarcinilor, incluzând procesele de absorbție și recombinare. Aceste ecuații se rezolvă împreună cu condițiile la limită: $i_1(d) = 0$, $i_2(0) = 0$, $i_1(0) = i_2(d)$, unde d este grosimea electrodului de TiO_2 , iar originea axei este presupusă la interfața dintre electrodul nanocristalin și electrodul TCO.

În ecuația (5.39 d) f_{rec} este termenul de recombinare. Cel mai simplu model este să se considere $f_{rec} = 1/\tau$, unde τ este timpul de viață al electronilor în matricea semiconductoare. Într-un model mai complex, adaptat la situația electrozilor fotoactivi cu colorant sensibil, f_{rec} este format din termeni separați pentru intensitate mare și scăzută a luminii.

$$f_{rec} = f_{rec,s} + f_{rec,m} = \frac{n^{\beta_{low}} C_3}{\tau} + \alpha I \left(\frac{n}{n_{r,d}} \right)^2 e^{-\alpha x} \quad (5.40)$$

Pentru DSSC, coeficientul de difuzie scade odată cu creșterea intensității luminii. Lungimea de difuzie este proporțională cu pătratul produsului dintre coeficientul de difuzie și timpul de viață și crește odată cu scăderea intensității luminoase. Ca urmare a acestei compensări, eficiența conversiei este relativ independentă de intensitatea luminii.

5.3. Creșterea eficienței celulelor pe baza modelelor matematice asociate dezvoltate; rezultate numerice

Sistemul de ecuații unidimensionale care guvernează fenomenele de transport în interiorul DSSC, împreună cu condițiile pe frontieră asociate, este rezolvat cu ajutorul programului FreeFEM++, un solver de ecuații cu derivate parțiale bazat pe metoda elementului finit [258].

Concentrațiile de echilibru, necesare pentru evaluarea vitezei de recombinare a electronilor R_e , sunt evaluate atunci când nu este aplicată tensiune din exterior și nu există iluminare. Un set de parametri de material tipici pentru DSSC, folosiți în simulările ale căror rezultate vor fi prezentate în continuare, este prezentat în tabelul 5.2.

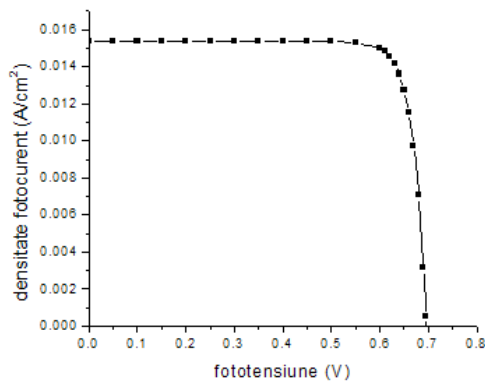
Densitatea fluxului de fotoni incident este descrisă de o distribuție globală a spectrului solar de tip AM 1,5, redusă din cauza reflectanței și absorbției peretelui frontal de sticlă TCO cu 11% [259].

Prin compararea rezultatelor cu cele publicate în sursele bibliografice menționate s-a realizat o testare a valabilității modelului și o validare a programului. În cele ce urmează se prezintă rezultate ale simulărilor numerice care demonstrează fezabilitatea modelului propus și a tehnicii computaționale folosite [254].

O caracteristică curent-tensiune pentru DSSC, calculată cu ajutorul modelului prezentat, cu geometria din figura 5.1 și parametrii din tabelul 5.1 este prezentată în figura 5.6.

Tabelul 5.1: Parametrii de bază folosiți în simulările numerice

Parametru	Simbol	Valoare
Coeficienții de difuzie a electronilor	D_e	$7.75 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$
Coeficienții de difuzie pentru iodură în volumul de electrolit	D_{I^-}	$10.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
Coeficienții de difuzie pentru triiodură în volumul de electrolit	$D_{I_3^-}$	$10.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
Porozitatea TiO_2	p	0.5
Concentrația inițială de iodură	$n_{I^-}^0$	0.45 M
Concentrația inițială de triiodură	$n_{I_3^-}^0$	0.05 M
Densitatea curentului de schimb pentru electrodul de Pt	J_0	0.1 A/cm ²
Masa efectivă a electronilor de conducție	m_e^*	5.6 m_e
Timpul mediu de viața al electronilor	τ_e	10 ms
Constanta ratei de relaxare pentru electroni	k_e	104 s ⁻¹
Grosimea filmului de TiO_2	d	10 μm
Temperatura	T	300 K
Diferența între nivelul benzii de conducție a TiO_2 și nivelul energetic al electrolitului redox standard	$E_{CB} - E_R^0$	0.93 eV
Densitatea de stări a electronilor în banda de conducție a TiO_2	N_C	$3.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

**Fig. 5.6.** Caracteristica I-V a DSSC calculată pentru valorile parametrilor din tabelul 5.1

S-au obținut următoarele valori: densitatea curentului de scurtcircuit $I_{SC} = 15,37 \text{ mA/cm}^2$, tensiune în circuit dechis $V_{oc} = 0,695 \text{ V}$, factorul de formă $FF = 0.86$ și randamentul $\eta = 9.0\%$. Toate aceste valori sunt în perfectă concordanță cu valorile determinate experimental pentru acest tip de dispozitiv [106].

5.3. Creșterea eficienței celulelor pe baza modelelor matematice asociate 165

Valorile densității de curent calculate sunt ușor supraevaluate din următoarele motive:

- Nu au fost luate în considerare mecanismele de pierdere optică cum ar fi absorbția pe ionii de triiodură.
- Eficiența conversiei foton-electron nu este egală cu 100%, așa cum presupune modelul matematic, și ar putea fi înlocuită, în modele mai avansate, prin randamente de injecție dependente de potențial.
- Valorile mobilităților electronilor folosite în calcule ar putea fi prea mari.

Câmpul electric macroscopic intern are valori scăzute, de cel mult 1 V/cm, în condiții normale (figura 5.7), corespunzătoare unei căderi de tensiune de circa 1 mV sau mai puțin, ceea ce confirmă faptul că transportul se realizează mai ales prin difuzie. $E(d)$ trebuie să fie zero din motive de neutralitate a sarcinii. În consecință, se observă o scădere bruscă a câmpului electric în vecinătatea lui $x = d$ la o celulă DSSC în regim de funcționare, ceea ce indică prezența sarcinilor superficiale pe cele două contacte.

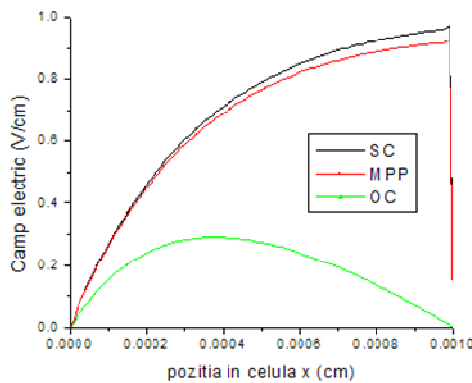


Fig. 5.7. Distribuțiile câmpului electric în DSSC în regim de scurtcircuit (SC), în punctul de putere maximă (MPP) și în circuit deschis (OC), calculate pentru valorile parametrilor din tabelul 5.1

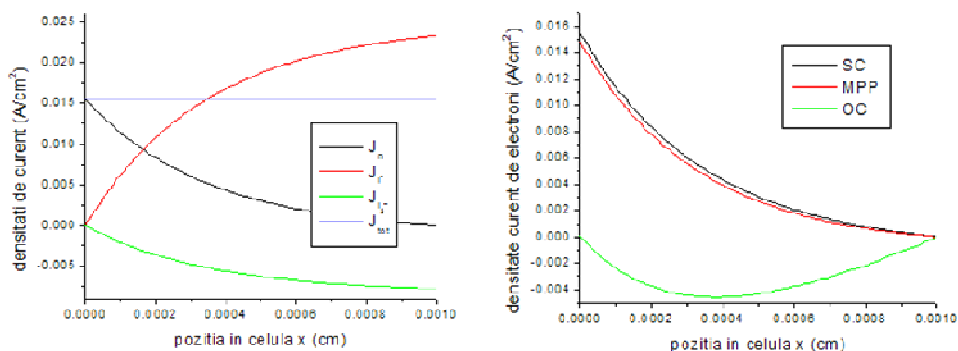


Fig. 5.8. Distribuția densității de curent în DSSC: în condiții de scurtcircuit, SC; în punctul de putere maximă, MPP, și în circuit deschis, OC. Calculele au fost realizate folosind valorile parametrilor din tabelul 5.1

Figurile 5.8. reprezintă distribuțiile calculate pentru densitățile de curent din DSSC. Electronii sunt în cea mai mare parte generați în apropierea suprafeței iluminate ($x = 0$) datorită absorbției exponențiale a radiației luminoase. Electronii și ionii de triiodură se deplasează în sensul pozitiv al axei Ox (ionii de triiodură captează electronii), iar ionii de iodură migrează în direcția opusă (curent negativ). Densitatea curentului de electroni nu diferă foarte mult în cazul regimului de scurtcircuit față de regimul corespunzător punctului de putere maximă, dar în cazul regimului de circuit deschis profilul se modifică în mod semnificativ (densitatea curentului scade la zero pentru $x = 0$). De asemenea, se observă faptul că în condiții de scurtcircuit sau în punctul de putere maximă primii micrometri din stratul de TiO_2 au contribuția cea mai importantă la curentul extern, contribuția părților mai depărtate din celulă fiind mai reduse.

Efectul vitezei de recombinarea a electronilor, k_e , asupra caracteristicii curent-tensiune este arătat în figura 5.9. Se poate evidenția foarte clar legătura dintre k_e și tensiunea de circuit deschis: cu cât k_e este mai mare (asta însemnând o viteză mai mare de relaxare), cu atât concentrația de electroni în banda de conducție a TiO_2 este mai redusă, ceea ce înseamnă o energie a cvasi-nivelului Fermi pentru electroni mai scăzută și o tensiune de deschidere mai mică [106]. Densitatea curentului de scurtcircuit rămâne practic neafectată.

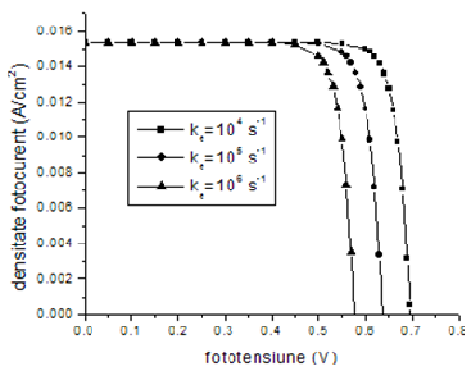


Fig. 5.9. Influența constantei ratei de relaxare a electronilor k_e asupra caracteristicii I-V (cu excepția k_e , toți ceilalți parametri sunt luați din tabelul 5.1)

Alți parametri care prezintă interes practic de investigare datorită rolului lor asupra eficienței celulei sunt coeficientul de difuzie al electronilor și dimensiunea celulei. Efectul acestor parametri asupra caracteristicii curent-tensiune este prezentat în figura 5.10.

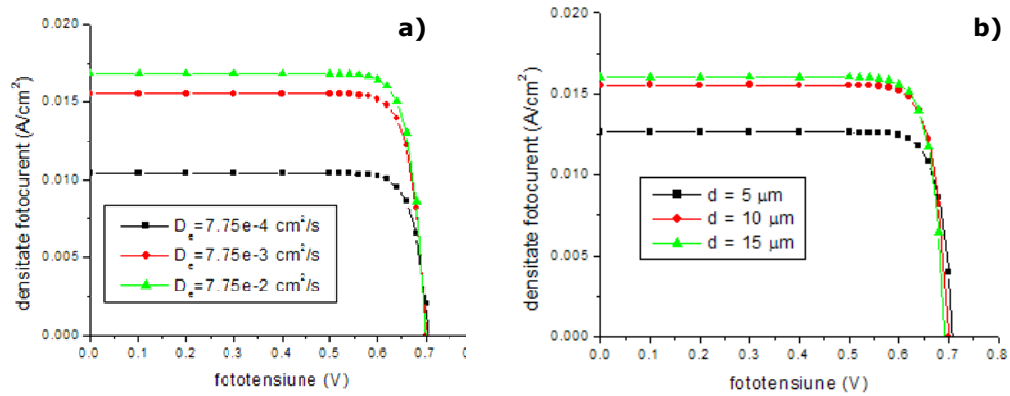


Fig. 5.10. Influența coeficientului de difuzie a electronilor D_e (a) și a dimensiunii celulei (b) asupra caracteristicii I-V (cu excepția D_e și d , toți ceilalți parametri sunt luați din tabelul 5.1).

Pentru fiecare dintre aceste ultime două comparații observăm că practic tensiunea în circuit deschis nu se modifică dar avem o creștere a curentului de scurtcircuit odată cu scăderea valorii coeficientului de difuzie a electronilor sau cu creșterea dimensiunii celulei.

Din aceste date putem evidenția tendința de creștere a randamentului de conversie atunci când crește valoarea coeficientului de difuzie a electronilor, când scade constanta de relaxare a electronilor și când crește grosimea celulei.

S-a mai studiat și rolul coeficienților de difuzie ai ionilor în electrolit și al porozității stratului semiconductor, dar s-a constatat că acești parametri nu au influențe importante asupra caracteristicilor celulei, cel puțin în cadrul modelului utilizat și al plajei de variație aleasă pentru acești parametri.

Concluzii generale

Metoda solvotermală s-a dovedit a fi una din cele mai bune metode de obținere a particulelor de TiO_2 cu morfologie controlată, prezentând omogenitate în compoziție și un grad ridicat de cristalinitate. Printre avantajele metodei menționăm faptul că aceasta favorizează diminuarea gradului de aglomerare a particulelor, permite controlul asupra morfologiei particulelor, particulele au o distribuție dimensională relativ redusă și fazele obținute prezintă o bună omogenitate. Metoda permite obținerea unui produs cristalin omogen în mod direct la o temperatură de reacție relativ scăzută (sub 300°C).

S-a studiat detaliat obținerea solvotermală în condiții de temperatură și presiune redusă a particulelor de TiO_2 precum și influența diferiților parametri, ca de exemplu temperatura, presiune, timp, grad de umplere, tipul solventului, pH etc. Presiunea, temperatura și rezistența la coroziune sunt cei mai importanți parametri de care trebuie ținut cont în alegerea unei autoclave. Dacă reacția are loc direct în aceasta, rezistența la coroziune reprezintă primul factor ce determină alegerea materialului autoclavei. Materialele cele mai adecvate sunt aliajele care prezintă rezistență mare la coroziune, cum ar fi oțelurile inoxidabile austenitice, superaliajele bazate pe fier, nichel, cobalt, precum și titanul și aliajele sale. Din acest punct de vedere superaliajele și aliajele titanului sunt mai rezistente decât oțelul inoxidabil, chiar și la temperaturi mari. În plus aliajele titanului sunt mai rezistente la coroziune, putând fi folosite până pe la 300°C .

La sinteza TiO_2 , în cazul utilizării metodei solvotermale clasice (MSC), nanoparticulele obținute au avut dimensiuni de ordinul zecilor de nanometri, iar dispersia dimensională în jurul valorii de bază a fost foarte mare.

Dacă din punct de vedere energetic cea mai eficientă metoda de sinteză sa dovedit a fi cea în câmp de microunde (MSM), ea nu satisface pe deplin cerințele, nici din punct de vedere al dimensiunii particulelor (zeci de nanometri), nici din cauza dispersiei ridicate a acestora. Punem dispersia relativ ridicată pe procesele termice din interiorul autoclavelor de teflon și a conductibilității termice reduse a acestuia. Dacă temperatura crește repede până la temperatura de sinteză nu la fel se întâmplă și la răcire. Răcirea realizându-se preponderent prin convecție-conducție, durata de timp până la o temperatură la care sinteza încetează este ridicată (chiar dacă autoclava este răcită forțat prin imersare în apă).

În cazul metodei solvotermale asistate ultrasonic (MAU) consumul energetic este ridicat, atât datorită faptului că încălzirea se realizează prin metode clasice, respectiv rezistiv, cât și datorită utilizării unei puteri suplimentare pentru ultrasonare. Totuși datorită timpului de sinteză mai scăzut decât în cazul metodei solvotermale clasice, a favorizării nucleației și spargerii conglomeratelor mai mari metoda este de luat în considerare. Dispersia dimensională a nanostructurilor este simțitor mai mică și dimensiunile acestora pot fi controlate relativ bine.

În cazul metodei solvotermale prin imersarea autoclavei (MIA) rezultatele obținute au fost remarcabile. Datorită faptului că încălzirea până la temperatura de lucru are loc într-un timp foarte scurt, nucleația începe aproape instantaneu în tot

volumul autoclavei. La sfârșitul procesului prin scoaterea autoclavelor din baia termostată și introducerea acestora în apă rece, procesele de cristalizare încetează rapid. Ca atare se obțin nanoparticule de dimensiuni alese (în funcție de aplicație și cu dimensiuni variabile în funcție de condițiile de sinteză – temperatură, presiune, timp, precursori) cu o dispersie dimensională mică în jurul valorii de bază. Ca neajunsuri ale acestei metode ar fi consumul energetic mai ridicat decât în cazul sintezei în câmp de microunde și cantitatea mică de substanță obținută în cadrul unui proces (datorită volumului mic al autoclavelor). Un avantaj important ar fi și acela ca se pot efectua mai multe sinteze simultan prin utilizarea de baterii de autoclave.

În cazul sintezelor efectuate cu ajutorul metodei solvotermale prin încălzirea inductivă a autoclavei (MSI) sau a masei electroconductoare din interiorul acesteia (MIR), rezultatele sintezelor au fost de asemenea foarte bune. Dimensiunea cristalitelor a putut fi controlată strict și dispersia dimensională în jurul valorii de bază alese a fost redusă.

Din punct de vedere a scopului propus, și anume de a obține cristalite cu dimensiunea de 10-20 nm, cele mai potrivite metode de sinteză sunt metoda solvotermale inductivă, metoda solvotermale prin imersarea autoclavei, respectiv metoda solvotermale asistată ultrasonor la frecvența de 40 KHz.

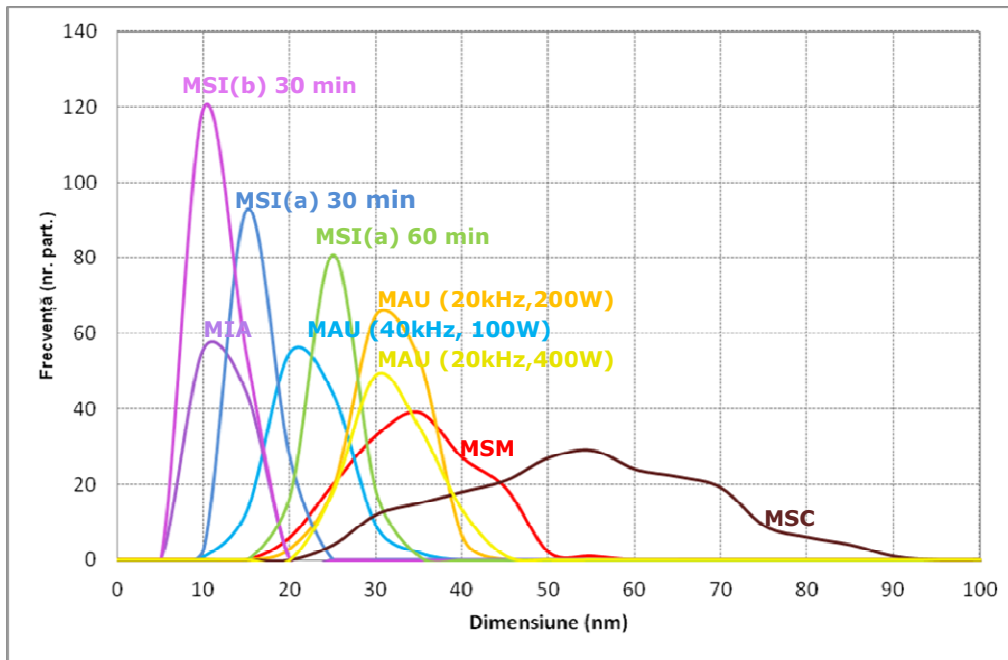
Indiferent de metoda de sinteză aleasă, respectiv MSC, MAU, MSM, MIA, MSI și MIR s-au constatat următoarele:

- Pentru sintezele efectuate utilizând ca precursori tetraclorura de titan și acidul citric a fost obținută o singură fază cristalină – anatas, cu cristalite de dimensiuni nanometrice și formă cvasi-sferică.
- Pentru sintezele efectuate utilizând ca precursori tetraclorura de titan și alcoolul n-butilic au fost obținute două faze cristaline rutil –predominant și anatas, cristalitele având de asemenea dimensiuni nanometrice.

Dimensiunile particulelor obținute la sintezele efectuate prin MSC, MAU, MSM, MIA, MSI și MIR utilizând ca precursor acidul citric și alcoolul normal butilic, rezultate atât din analiza imaginilor cât și din calcul (DRX-Scherrer) sunt tabelate mai jos.

Dimensiune	Metodă de sinteză (180 grade precursor $TiCl_4$, acid citric)									
	MSC	MAU (F[KHz]/P[W])			MSM	MIA*	MSI			
		20/200	20/400	40/100			A(60min)	A(30min)	B(30min)	
DRX(Scherrer)	45	30	27	22	35	12	22	16	12	
Analiză imagine	54,18	31,95	30,85	21,71	34,04	10,90	22,89	14,99	10,47	
LMI (AI)	37,00	9,60	11,2	9,20	23,80	3,1	9,60	4,00	2,4	
Dim. Celula el.	136,1	135,8	135,9	135,6	135,7	135,1	135,6	135,4	135,3	
Dimensiune	Metodă de sinteză (180 grade precursor $TiCl_4$, alcool n-butilic)									
	DRX(Scherrer)	35	25	23	20	25	15	17	15	11
	Celula rutil	62,82	62,7	62,3	63,0	62,27	63,48	63,38	63,1	62,8
	Celula anatas	136,3	136,3	136,2	135,9	136,6	136,5	136,5	136,1	136
	Rutil/anatas (%)	83/17	85/15	87/13	82/18	87/13	58/42	91/9	86/14	90/10

Curbele de distribuție dimensională a nanocristalitelor de TiO_2 sintetizate prin metodele enumerate mai sus sunt prezentate centralizat în figura de mai jos.



Dacă din punct de vedere al dispersiei dimensionale cele mai potrivite metode pentru sinteza nanocristalitelor de dioxid de titan sunt MSI, MIA și MAU, constatăm că pentru a ne încadra în domeniul de dimensiuni optim pentru realizarea stratului mezoscopic al celulelor DSSC rămân doar metodele MSI cu timp de sinteză de 30 minute, și, respectiv MIA cu timp de sinteză de 20 de minute.

Pentru cristalitele de TiO_2 dopat cu platină, spectrul de dispersie după energie (DERX) confirmă existența platinei în procente dorite, iar difracția de raze X arată ca platina înlocuiește titanul – volumul celulei elementare crescând ușor, atât pentru cristalitele obținute utilizând ca precursor acidul citric cât și pentru cele utilizând ca precursor alcoolul normal butilic.

Dimensiune	Metodă de sinteză MSI (180 grade precursor TiCl_4 , acid citric)			Metodă de sinteză MIA (180 grade precursor TiCl_4 , n-butilic)		
	Pt 0,5%	Pt 1%	Pt 2%	Pt 0,5%	Pt 1%	Pt 2%
DRX – Scherrer (nm)	18	16	22	21	19	17
Dim. celula el. (* 10^6 pm^3)	135,6	135,7	136,05	136,02	136,3	136,56

Randamentul celulelor DSSC pe bază coloranți cu complecși de polipiridil-ruteniu poate atinge valori de peste 6%. Randamentul celulelor DSSC pe bază coloranți organici naturali (antocianină, coumarin) nu a depășit valoarea de 0,35%.

După 10 zile efective de iradiere cu lumină albă cu un flux de 1 kW/m^2 în vizibil cu spectru apropiat de cel solar (sursă HID - temperatură de culoare $T_c \approx 6000$

K), celulele solare cu colorant organic natural (antocianină) se degradează iar performanțele acestora se înrăutățesc datorită degradării colorantului. Astfel, pentru celula Pt-DSSC factorul de umplere scade de la 49,4% la 33% și randamentul de la 0,33% la 0,15%, iar pentru C-DSSC factorul de umplere scade de la 41,8% la 32% și randamentul de conversie de la 0,21% la 0,13%.

Pentru celulele fotovoltaice, atât rezistența parazită paralel (R_p) cât și cea serie (R_s) pot fi, cu bună aproximație, determinate din pantele curbelor caracteristice curent-tensiune. Este de preferat ca rezistența paralel să aibă valoare infinită, iar cea serie valoare zero. În acest caz factorul de umplere ar fi egal cu unitatea. Cum în situațiile reale acest lucru este imposibil, este de dorit ca rezistența paralel să aibă o valoare cât mai mare iar cea serie o valoare cât mai mică.

Putem estima de asemenea răspunsul relativ tensiune-lungime de undă a celulelor fotoelectrochimice pe baza de TiO_2 nanostructurat și colorant fără a construi efectiv celula din spectrul de absorbție al colorantului. Oricum la alegerea colorantului trebuie ținut cont de faptul că energia stării excitate a acestuia trebuie să depășească banda de conducție a semiconductorului (în cazul acesta strat mezoscopic din nanoparticule sinterizate de TiO_2).

La iradierea cu lumină pulsatorie celulele DSSC cu contraelectrod de platină și carbon au un răspuns mai lent decât fotocelulele cu siliciu monocristalin. Rezultatele obținute arată că celulele solare pe baza de TiO_2 și colorant răspund întârziat la iluminare. Dacă la celula cu siliciu fotocurentul apare aproape instantaneu (conducție electronică), fotocurentul generat de celula DSSC (conducție preponderent ionică) are întârzieri semnificative la iluminare atât în lumină albă cât și în lumină monocromatică. Aceste întârzieri sunt dependente de electrolit, de pH-ul acestuia, de aditivi și de stabilizatori. Răspunsul mai lent al celulelor solare DSSC la lumina pulsatorie poate fi explicat dacă se presupune că electronii sunt capturați în stratul mezoporos de TiO_2 . Umplerea cu electroni a capcanelor de la suprafața semiconductorului împiedică tranzițiile de fotocurent. Electronii injectați în semiconductor pot fi captați și eliberați consecutiv de mai multe ori de-a lungul stratului mezoscopic înainte de a ajunge la contactul ohmic, rezultatul fiind un timp de răspuns ridicat. De asemenea viteza de răspuns poate fi influențată și de intensitatea luminoasă din moment ce constanta de timp pentru captură depinde de densitatea de electroni din banda de conducție a semiconductorului. Un alt proces care limitează viteza de răspuns a celulelor fotoelectrochimice este transportul de sarcină în electrolit.

Aditivarea electrolitului cu cantități mici de HCl îmbunătățește performanțele celulei DSSC prin scăderea timpului de răspuns și creșterea ușoară a tensiunii la bornele acesteia. Conform cu principiile de funcționare fundamentale a DSSC, fototensiunea este diferența de potențial dintre cuplul redox (I/I_3^-) din electrolit și nivelul Fermi al semiconductorului (TiO_2). Suprafața stratului de TiO_2 se încarcă negativ în mediu bazic și pozitiv în mediu acid. Pe de o parte la aditivare moderată a electrolitului cu acid clorhidric, ionii H^+ suplimentari apăruți în acesta, aderă pe suprafața TiO_2 (semiconductor tip n, deci cu exces de electroni), determinând deplasarea ușoară în sus a nivelului Fermi a TiO_2 , și, implicit a diferenței de potențial

dintre acesta și potențialul cuplului redox din electrolit. De asemenea adsorbția colorantului pe TiO_2 implică grupările Ti-OH de pe suprafața semiconductorului consumându-le totodată. Excesul de colorant se poate adsorbi pe TiO_2 dar nu duce la creșterea eficienței celulei. La adăugarea de HCl creșterea concentrației de ioni H_3O^+ în soluția de electrolit poate induce însă formarea de noi legături Ti-OH pe suprafața TiO_2 și deci o posibilă redistribuire a colorantului pe suprafața oxidului cu o ușoară creștere a eficienței celulei.

Dacă cantitatea de HCl depășește o valoare critică, timpul de răspuns este în continuare excelent dar randamentul scade dramatic. Conductivitatea electrică a electrolitului crește odată cu creșterea concentrației de HCl . Când concentrația ionilor H_3O^+ depășește valoarea optimă, poate apărea protonarea azotului piridinic al ligandului 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate. Acest lucru împiedică transferul de sarcina metal-ligand, ducând implicit la micșorarea randamentului celulelor solare DSSC. La concentrații mari de HCl poate de asemenea apărea coroziunea stratului conductor transparent $\text{SnO}_2:\text{F}$. Pe de o parte acest lucru duce la creșterea rezistenței contactului nano- TiO_2 -TCO. Pe de altă parte ligandul 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate poate complexa ionii Sn^{4+} apăruți în soluție, ducând la descompunerea colorantului activ în vizibil prin eliberarea ionilor de ruteniu.

Pentru celula Pt-DSSC și concentrații mici ale acidului clorhidric (până la 0,015 M) în electrolit, fototensiunea crește ușor și timpul de răspuns se îmbunătățește semnificativ, de la 450 ms la aproximativ 100 ms. La concentrații ale HCl ce depășesc valoarea de 0,02 M, timpul de răspuns scade în continuare dar și fototensiunea scade pronunțat.

În cazul celulei C-DSSC viteza de răspuns crește odată cu aditivarea electrolitului cu acid clorhidric în concentrații de până la 0,1mM, dar nu așa pronunțat ca pentru Pt-DSSC. Fototensiunea generată de celula C-DSSC comparată cu fototensiunea generată de o celulă standard cu siliciu, aflată sub aceeași iluminare, crește ușor odată cu creșterea concentrației de HCl în electrolit de la 0 până la 0,1 mM, se menține bună până la 0,3 mM după care scade brusc.

Scăderea fototensiunii odată cu aditivarea electrolitului cu HCl peste o anumită limită poate fi pus pe seama deteriorării suprafeței electrodului din dioxid de titan și a degradării colorantului.

Modelarea matematică a DSSC. Este prezentat un model macroscopic, bazat pe ecuații de clasice de transport, în care electrodul nanoporos este privit ca un mediu pseudo-omogen. În acest mod, se evită tratarea separată a proceselor la nivel nanometric și micrometric. În completare este schițat un model de împrăștiere care poate fi folosit la optimizarea dimensiunii nanocristalelor de TiO_2 astfel încât absorbanța sistemului să fie maximă. Acesta consideră o modelare de tip ray-tracing Monte Carlo. Și în această situație modelările pot fi considerate conectate ierarhic. Modelarea Monte Carlo la scară cuantică furnizează parametrii pentru simularea mediului pseudo-omogen în care are loc difuzia clasică a particulelor.

Conectarea ierarhică a modelelor la diferite scări dimensionale. Procesul de transfer a electronului din starea excitată a moleculei de colorant în semiconductor poate fi privit ca transport la scară cuantică printr-un potențial care

poate fi descompus într-o succesiune de bariere de potențial. Opinăm că metoda matricilor de transfer este cea mai potrivită pentru a modela acest proces. La nivelul nanometric împrăștierea electronilor este modelată prin metoda Monte Carlo, astfel obținându-se coeficienții care caracterizează transportul în modelul macroscopic.

Creșterea eficienței celulelor pe baza modelelor matematice asociate dezvoltate; rezultate numerice. Sistemul de ecuații unidimensionale care guvernează fenomenele de transport în interiorul DSSC, împreună cu condițiile pe frontieră asociate, este rezolvat cu ajutorul programului FreeFEM++, un solver de ecuații cu derivate parțiale bazat pe metoda elementului finit.

Concentrațiile de echilibru, necesare pentru evaluarea vitezei de recombinare a electronilor R_{er} , sunt evaluate atunci când nu este aplicată tensiune din exterior și nu există iluminare. Densitatea fluxului de fotoni incident este descrisă de o distribuție globală a spectrului solar de tip AM 1,5, redusă din cauza reflectanței și absorbției peretelui frontal de sticlă TCO cu 11%. Prin compararea rezultatelor cu cele publicate în surse bibliografice s-a realizat o testare a valabilității modelului și o validare a programului.

Rezultatele simulărilor numerice demonstrează fezabilitatea modelului propus și a tehnicii computaționale folosite.

Caracteristica curent-tensiune pentru DSSC, calculată cu ajutorul modelului prezentat, a dat următoarele valori: densitatea curentului de scurtcircuit $I_{SC} = 15,37$ mA/cm², tensiune în circuit deschis $V_{OC} = 0.695$ V, factorul de formă $FF = 0.86$ și randamentul $\eta = 9.0\%$. Toate aceste valori sunt în perfectă concordanță cu valorile determinate experimental pentru acest tip de dispozitiv. Valorile densității de curent calculate sunt ușor supraevaluate deoarece nu au fost luate în considerare mecanismele de pierdere optică (cum ar fi absorbția pe ionii de triodură) și eficiența conversiei foton-electron nu este egală cu 100%, așa cum presupune modelul matematic. De asemenea valorile mobilităților electronilor folosite în calcule ar putea fi prea mari.

Câmpul electric macroscopic intern are valori scăzute, de cel mult 1 V/cm, în condiții normale, corespunzătoare unei căderi de tensiune de circa 1 mV sau mai puțin, ceea ce confirmă faptul că transportul se realizează mai ales prin difuzie. $E(d)$ trebuie să fie zero din motive de neutralitate a sarcinii. În consecință, se observă o scădere bruscă a câmpului electric în vecinătatea lui $x = d$ la o celulă DSSC în regim de funcționare, ceea ce indică prezența sarcinilor superficiale pe cele două contacte. Electronii sunt în cea mai mare parte generați în apropierea suprafeței iluminate datorită absorbției exponențiale a radiației luminoase $x = 0$. Densitatea curentului de electroni nu diferă foarte mult în cazul regimului de scurtcircuit față de regimul corespunzător punctului de putere maximă, dar în cazul regimului de circuit deschis profilul se modifică în mod semnificativ (densitatea curentului scade la zero). De asemenea, se observă faptul că în condiții de scurtcircuit sau în punctul de putere maximă primii micrometri din stratul de TiO₂ au contribuția cea mai importantă la curentul extern, contribuția părților mai depărtate din celulă fiind mai redusă.

Efectul vitezei de recombinare a electronilor, k_{er} , asupra caracteristicii curent-tensiune relevă că cu cât k_e este mai mare (asta însemnând o viteză mai

mare de relaxare), cu atât concentrația de electroni în banda de conducție a TiO_2 este mai redusă, ceea ce înseamnă o energie a cvasi-nivelului Fermi pentru electroni mai scăzută și o tensiune de deschidere mai mică. Densitatea curentului de scurtcircuit rămâne practic neafectată.

Alți parametri care prezintă interes practic de investigare datorită rolului lor asupra eficienței celulei sunt coeficientul de difuzie al electronilor și dimensiunea celulei. Se observă că, practic, tensiunea în circuit deschis nu se modifică odată cu scăderea valorii coeficientului de difuzie a electronilor sau cu creșterea dimensiunii celulei, dar avem o creștere a curentului de scurtcircuit. Din aceste date putem evidenția tendința de creștere a randamentului de conversie atunci când crește valoarea coeficientului de difuzie a electronilor, când scade constanta de relaxare a electronilor și când crește grosimea celulei.

S-a mai studiat și rolul coeficienților de difuzie ai ionilor în electrolit și al porozității stratului semiconductor, dar s-a constatat că acești parametri nu au influențe importante asupra caracteristicilor celulei, cel puțin în cadrul modelului utilizat și al plajei de variație aleasă pentru acești parametri.

Contribuții originale:

- ✓ Dezvoltarea unui procedeu solvotermal nou (foarte rapid) de obținere a nanostructurilor prin imersarea autoclavei (autoclavelor) în băi termostatate de uleiuri siliconice sau săruri eutectice – CBI, medaliat Geneva 2011, Croația și Rusia.
- ✓ Dezvoltarea de procedee de sinteză solvotermale asistate ultrasonor la diferite frecvențe – BI.
- ✓ Dezvoltarea unui procedeu solvotermal nou (rapid) de obținere a nanostructurilor, prin încălzirea inductivă a autoclavelor metalice – CBI.
- ✓ Procedeu de încălzire rapidă a mediilor reactive din sisteme autoclave dielectrice prin curenți induși în masă conductoare interioară. Acest procedeu permite atât configurarea de gradienti de temperatură convenabili cât și încălzirea unor solvenți cu constantă dielectrică mică care nu se pretează la încălzirea cu microunde.
- ✓ Obținerea de nanostructuri semiconductoare cu dispersie dimensională foarte mică prin procedeele de mai sus.
- ✓ Contribuții la ameliorarea vitezei de răspuns a celulelor fotoelectrochimice pe baza de dioxid de titan și colorant , prin aditivarea electrolitului.
- ✓ Contribuții la ameliorarea fototensiunii generate de celulele DSSC, de asemenea prin aditivarea electrolitului.

Bibliografie:

- [1] Energy Information Administration, International Energy Outlook 2010 (With Projections to 2035), Center for Strategic and International Studies, May 25, 2010, Washington, DC, (<http://www.eia.doe.gov/neic/speeches/howard052510.pdf>)
- [2] European Commission (2000b): Green Paper Towards a European strategy for the security of energy supply, COM(2000)769, 29 November 2000.
- [3] European Commission (2001a): Community guidelines on State aid for environmental protection. Document 301Y0203(02) , Official Journal C 037, 03/02/2001, 3.
- [4] Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>.
- [5] BP, Statistical Review of World Energy, June 2009
- [6] Adapted from (http://www.nrel.gov/pv/thin_film/docs/kaz_best_research_cells.ppt), recent data are from (www.observatorynano.eu/project/document/2016/)
- [7] Andrews, E.A., A Latin Dictionary, p845; Clarendon Press, 1879, Oxford
- [8] Becquerel, A.E.C.R. Acad. Sci. Paris 1839, 9,561
- [9] Smith, W. Nature 1873,7,303
- [10] Adams, W. G.; Day, R. E. Proc R. Soc. Lond. A 1877, 25, 113
- [11] Plank, M. Ann. Phys. 1901, 4, 553
- [12] Einstein, A. Ann. Phys. 1905, 17, 132
- [13] Goldmann, A.; Brodsky, J. Ann. Phys. 1914, 44, 849
- [14] Schottky, W. Physik. Z. 1930, 31, 913
- [15] Audubert, R.; Stora, C. C. Comp. Rend. 1932, 194, 1124
- [16] Russell, S. Ohl, US Patent 2402662, June 25, 1946
- [17] "Sunlight converted to Electricity", Sunday Globe, Aug. 19, 1973, Boston
- [18] Satellite observations of total solar irradiance, Active Cavity Radiometer Irradiance Monitor <http://www.acrim.com/Index.htm>
- [19] Willson, R. C., and A. V. Mordvinov (2003), Secular total solar irradiance trend during solar cycles 21–23, Geophys. Res. Lett., 30(5), 1199
- [20] Allen, C. W. 1976. Astrophysical Quantities, 3rd ed. 1973, reprinted with corrections, 1976. London: Athlone, 125.
- [21] American Society for Testing and Materials (ASTM), Terrestrial Reference Spectra for Photovoltaic Performance Evaluation, <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>
- [22] Adapted from http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Solar_Spectrum.png
- [23] Planck, M. (1914). The Theory of Heat Radiation, second edition, translated by M. Masius, P. Blackiston's Son & Co, Philadelphia, reprinted by Kessinger
- [24] Kalogirou, Soteris. „Solar energy engineering : processes and systems“, 2009, Elsevier Inc. ISBN 978-0-12-374501-9.
- [25] <http://www.ens-newswire.com/ens/jun2006/2006-06-30-02.asp>.
- [26] M. A. Green, „Solar cells, Operating Principles, Technology and System
- [27] <http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/cmmaps/eur.htm>
- [28] Adapted from <http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2007/07/pv-market-update-demand-grows-quickly-and-supply-races-to-catch-up-51484...>

- [29] Lynn, Paul A. „Electricity from sunlight : an introduction to photovoltaics“, John Wiley & Sons 2010, ISBN: 978-0-470-74560-1
- [30] P. Lorenz, D. Pinner, T. Seitz, "The economics of solar power", The McKinsey Quarterly, (2008)
- [31] Stephen O'Rourke, SEMI Industry Strategy Symposium, Jan 2008, California: www.semiconductor.net/article/CA6526670.html?nid=3664
- [32] <http://www.solarplaza.com/pressrelease/photovoltaics-grid-competitive-in-five-years>
- [33] Chemical industries newsletters, April 2009, <http://www.sriconsulting.com/nl/Public/2009/0904/0904.html>
- [34] Green, M. A. et al. Solar Cell Efficiency Tables (Version 33), Prog. Photovolt. Res. Appl. 2009, 17, 85–94
- [35] <http://www.pvresources.com/en/technologies.php>
- [36] C.A. Kamler, R.J. Soukup, N.J. Ianno, J.L. Huguenin-Love, J. Olejnicek, S.A. Darveau, C.L. Exstrom, Sol. Energ. Mater. & Sol. Cell. 93 (2009) 45.
- [37] Repins, I. et al. „Characterization of 19.9%-efficient CIGS Absorbers“, IEEE Photovoltaics Specialists Conference Record, Vol. 33, 2008
- [38] Kessler, J. et al. „New world record Cu (In,Ga) Se₂ based mini-module: 16.6%“, Proceedings of 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, 2000; 2057–2060
- [39] Kazmerski, L. L., 1997, Photovoltaics: A review of cell and module technologies, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 1, 1, 71-170
- [40] Kolodziej, A. Opto-Electron. Rev., 12, no. 1, 2004, 21-32
- [41] Geisz, J.F. et al. „40.8% efficient inverted triple-junction solar cell with two independently metamorphic junctions“, Applied Physics Letters 2008; 93: 123505
- [42] King, R.R. et al. „40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells“, Applied Physics Letters 2007; 90: 183516
- [43] L D. Partain, "Solar Cells and Their Application" Wiley Interscience (1995), ISBN 0-471-57420-1.
- [44] A. Luque, S. Hegedus, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", John Wiley & Sons Ltd (2003), ISBN 0-471-49196-9.
- [45] R. N. Banica, „Contribuții la obținerea materialelor pentru celule solare pe bază de CuInS₂“, Editura Politehnica (2009), ISBN: 978-606-554-021-7
- [46] M. Paulescu, Z. Schlett, "Aspecte practice în conversia fotovoltaică a energiei solare", Mirton (2002) ISBN 973-585-677-8.
- [47] V. Quaschnig (2002): Energieaufwand zur Herstellung regenerativer Anlagen, <http://www.volker-quaschnig.de/datserv/kev/index.php>
- [48] West, W. Photogr. Sci. Eng. 1974, 18, 35.
- [49] Moser, Monatsch. Chem. 1887, 8, 373.
- [50] Namba, S.; Hishiki, Y. J. Phys. Chem. 1965, 69, 774.
- [51] Nelson, R. C. J. Phys. Chem. 1965, 69, 714.
- [52] Gerischer, H.; Tributsch, H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1969, 73, 251.
- [53] Bourdon J., J. Phys. Chem. 1965, 69, 705.
- [54] Tsubomura, H.; Matsumura, M.; Noyamura, Y.; Amamiya, T. Nature 1976, 261, 402.
- [55] Clark, W. D. K.; Sutin, N. J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 4676.
- [56] Anderson, S.; Constable, E. C.; Dare-Edwards, M. P.; Goodenough, J. B.; Hamnett, A.; Seddon, K. R.; Wright, R. D. Nature, 1979, 280, 571.
- [57] Duonghong, D.; Serpone, N.; Grätzel, M. Helv. Chim. Acta, 1984, 67, 1012

- [58] DeSilvestro, J.; Grätzel, M.; Kavan, L.; Moser, J.; Augustynski, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 2988.
- [59] Vlachopoulos, N.; Liska, P.; Augustynski, J.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 1216.
- [60] O'Regan B.; Grätzel, M. *Nature*, 1991, 353, 737.
- [61] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6382.
- [62] Nazeeruddin, M. K.; Pechy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.*, 1997, 1075.
- [63] Grätzel, M. *MRS Bull.* 2005, 30, 23
- [64] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M. *Nat. Mater.*, 2003, 2, 402.
- [65] Kuang, D. B.; Wang, P.; Ito, S.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 7732.
- [66] Kuang, D.; Klein, C.; Ito, S.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Evans, N.; Duriaux, F.; Grätzel, C.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Adv. Mater.*, 2007, 19, 1133.
- [67] Wang, P.; Klein, C.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 808.
- [68] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* 4 (2003) 145.
- [69] Wang, M. et al. „CoS Supersedes Pt as Efficient Electrocatalyst for Triiodide Reduction in Dye-Sensitized Solar Cells“, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131 (44), pp 15976–15977
- [70] <http://amplifiedgreen.files.wordpress.com/2008/03/electrolytel.jpg>
- [71] Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 4688.
- [72] Peter L. M. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 6601.
- [73] Grätzel, M. *Chem. Lett.* 2005, 34, 8
- [74] Gerischer, H. *Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 1975, 58, 263.
- [75] Y. Murayama. *Mesoscopic Systems: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH, 2001.
- [76] Barbé, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzmann, F.; Shklover, V.; Grätzel, M. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997, 80, 3157.
- [77] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version, <http://goldbook.iupac.org/R05419.html>.
- [78] Ito, S.; Liska, P.; Comte, P.; Charvet, R. L.; Pechy, P.; Bach, U.; Schmidt-Mende, L.; Zakeeruddin, S.M.; Kay, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* 2005, 4351.
- [79] Hagfeldt A., Grätzel M., 2000, *Molecular Photovoltaics*, *Acc. Chem. Res.*, 33, 5, 269-277
- [80] Hagfeldt A., Grätzel M., 1995, *Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems*, *Chem. Rev.*, 95, 49-68
- [81] Pichot, F., Gregg, B. A., 2000b, *The Photovoltage-Determining Mechanism in Dye-Sensitized Solar Cells*, *J. Phys. Chem. B*, 104, 6-10
- [82] Cahen D., et al., 2000, *Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells*, *J. Phys. Chem. B*, 104, 2053-2059
- [83] Penny M, Farrell T, Please C (2008) *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92:11.
- [84] Ni M, Leung MKH, Leung DZC, Sumathy K (2006) *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90:2000.
- [85] Gratzel M (2001) *Nature* 414:338.
- [86] Usami A (1998) *Chemical Physics Letters* 292:223.

- [87] Usami A (2006) In Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion ,T. Soga (editor), Elsevier, Asmsterdam.
- [88] Kruger, J. "Interface engineering in solid-state dye sensitized solar cells", École Polztechnique Federale de Lausanne (2003).
- [89] Gregg BA, Hanna MC (2003) Journal of Applied Physics 93:3605.
- [90] Penny M, Farrell T, Will G (2008) Solar Energy Materials and Solar Cells 92:24.
- [91] Asbury JA, Anderson NA, Hao E, Ai X, Lian J (2003) Journal of Physical Chemistry B 107:7376.
- [92] Zhang, Z; Zhou, BX; Ge, WJ; Xiong, BT; Zheng, Q; Cai, WM (2005) Charge recombination in dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell Chinese science bulletin, 50(21):2408
- [93] Hagfeldt A, Gratzel M (1995) Chemical Reviews 95:49.
- [94] Samestadt G, Bignozzi C, Argazzi R (1994) Solar Energy Materials and Solar Cells 44:405.
- [95] Hagfeldt A, Gratzel M (2000) Accounts of Chemical Research 33:269.
- [96] Gratzel M (2000) Progress in Photovoltaics 8:171.
- [97] Albery, W. J.; Bartlett, P. N. J. Electrochem. Soc. 1984, 131, 31
- [98] Zhipan Zhang, Enhancing the Open-Circuit Voltage of Dye-Sensitized Solar Cells: Coadsorbents and Alternative Redox Couples, THÈSE NO 4066 (2008)
- [99] Peter, L. M.; Vanmaekelbergh, D. Adv. Electrochem. Sci. Eng., 1999, 6, 77
- [100] Peter, L. M. Phys. Chem. Chem. Phys. 2007, 9, 2630
- [101] Solbrand, A.; Lindström, A.; Rensmo, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 2514.
- [102] Tirosh, S.; Dittrich, T.; Ofir, A.; Grinis, L.; Zaban, A. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 16165.
- [103] Schlichthörl, G.; Park, N. G.; Frank, A. J. Z. Phys. Chem. 1999, 212, 45
- [104] Duffy, N. W.; Peter, L. M.; Wijayantha, K. G. U. Electro. Commun. 2000, 2, 262
- [105] Fisher, A. C.; Peter, L. M.; Ponomarev, E. A.; Walker, A. B.; Wijayantha, K. G. U. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 949
- [106] Ferber, J., et al., 1998, An electric model of the dye-sensitized solar cell, Solar Energy Materials and Solar Cells, 53, 29-54
- [107] IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997)
- [108] Cazzanti, S.; Caramori, S.; Argazzi, R.; Elliott, C.M.; Bignozzi, C.A. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 9996
- [109] Nusbaumer, H.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.-E.; Grätzel, M. Chem. Eur.J. 2003, 9, 3756.
- [110] Zaban, A., et al., 1997, Electric Potential Distribution and Short-Range Screening in Nanoporous TiO₂ Electrodes, J. Phys. Chem. B, 101, 7985-90
- [111] Green, M. A., 1982, Solar Cells, Operating Principles Technology and System Applications, ISBN 0-13-822270-3
- [112] Hague S. A., et al., 1998, Charge Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films under Externally Applied Bias, J. Phys. Chem. B, 102, 1745-1749
- [113] Huang S. Y., et al., 1997, Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells, J. Phys. Chem. B, 101, 2576-2582
- [114] Gordon, R. G., 2000, Criteria for Choosing Transparent Conductors, MRS Bulletin, Aug., 52-57
- [115] <http://www.solaronix.com/products/tcolayers>
- [116] Grätzel, M., Dye-sensitized solar cells, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 4 (2003), 145-153

- [117] E. Yamazaki, M. Murayama, N. Nishikawa, N. Hashimoto, M. Shoyama, O. Kurita, *Sol. Energy* 80, (2006) 512
- [118] C. Y. Huang, Y. C. Hsu, J. G. Chen, V. Suryanarayanan, K. M. Lee, K. C. Ho, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 90 (2006) 2391
- [119] Y. Tachibana, H. Y. Akiyama, S. Kuwabata, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 91 (2007) 201
- [120] T. Y. Lee, P.S. Alegaonkar, J.B. Yoo, *Thin Solid Films* 515 (2006) 5131.
- [121] P. Raksa, S. Nilphai, A. Gardchareon, S. Choopun, 517 (2009) 4741.
- [122] T. Dentani, K. Funabiki, J. Y. Jin, T. Yoshida, H. Minoura, M. Matsui, *Dyes and Pigments* 72 (2007) 303.
- [123] K. Keis, E. Magnusson, H. Lindström, S. E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 73 (2002) 51.
- [124] C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 91 (2007) 1529
- [125] Y. Fukai, Y. Kondo, S. Mori, E. Suzuki, *Electrochem. Comm.* 9 (2007) 1439.
- [126] K. M. P. Bandaranayake, M. K. I. Senevirathna, P. M. G. M. P. Weligamuwa, K. Tennakone, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1277.
- [127] R.S. Mane, H.M. Pathan, C.D. Lokhande, Sung-Hwan Han, „An effective use of nanocrystalline CdO thin films in dye-sensitized solar cells”, *Solar Energy* 80 (2006) 185–190
- [128] S. Somekawa, Y. Kusumoto, Md. Abdulla-Al-Mamun, M. Muruganandham, Y. Horie, *Electrochemistry Communications*, Volume 11, Issue 11, November 2009, 2150-2152
- [129] P. Guo, M. A. Aegerter, *Thin Solid Films*, Volume 351, Issues 1-2, 30 August 1999, 290-294
- [130] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* 4 (2003) 145.
- [131] Kalyanasundaram, K., Grätzel, M., Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices, *Coordination Chemistry Reviews* 177 (1998), 347-414
- [132] Nazeeruddin M. K., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993), 6382-6390
- [133] Hagfeldt A., et al., 1994, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 31, 481-488
- [134] Teen-Hang Meen et al., Study of Different TiO₂ Electrode Structures on Dye-Sensitized Solar Cell, *Key Engineering Materials Vols. 368-372* (2008) pp 1716-1719
- [135] Luci Miranda*, Angelo Chianese, Optimal Effect of TiO₂ Particles Size on the Current –Potential Behaviour of Dye Sensitized TiO₂ Solar Cells, Chemical Engineering Dept., University of Rome “La Sapienza”
- [136] **S. Novaconi**, A Farkas, “Radio frequency plasma installation for micro and nanospheres production”, comunicată la Conferința anuală a Facultății de Fizică a Universității de Vest Timișoara, nov. 2002
- [137] **S. Novaconi**, I. Grozescu, M. Bartan, “Nano and Microspheres Processing Using Radio Frequency Plasma Torch Production”, Apr. 16-17, 2004, Ohio University, Athens, USA
- [138] R. Roy, *Powder Metall. Int.* 6 (1974) 25
- [139] D.W. Johnson Jr., *Am. Ceram. Soc. Bull.* 53 (1974) 855
- [140] P.V.A. Padmanabhan et al., Nano-crystalline titanium dioxide formed by reactive plasma synthesis, *Vacuum* 80 (2006) 1252–1255
- [141] C. Lazau, P. Sfirloaga, P. Vlazan, **S. Novaconi**, I. Miron, C. Ratiu, L. Mocanu, A. Ioitescu, I. Grozescu, Synthesis and Characterization of Functional TiO₂ Nanomaterials, *Chemical bulletin Politehnica university Timisoara*, 53(67), (2008), 273 - 275

- [142] **S. Novaconi**, C. Lazau et al., Fast solvothermal processing of titanium dioxide nanostructures for dye solar cells", 18th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2008, Praha, Czech Republic
- [143] Ji-Guang Li et al., TiO₂ nanopowders via radio-frequency thermal plasma oxidation of organic liquid precursors: Synthesis and characterization, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 423–428
- [144] I. Grozescu, **S. Novaconi**, D. Irimia, D. Rata - "Installation of laboratory for hydrothermal synthesis under high pressures and temperatures", Romanian Journal of Physics, Vol 43, 1-2, (1998)
- [145] A. Farkas, **St. Novaconi**; " Stochastic Model of Droplet Growth in Vapour Phase", MoldJPhS, 2002, vol1, n2, pp. 23-28
- [146] Yuxiang Li et al., Hydrothermal synthesis and characterization of TiO₂ nanorod arrays on glass substrates, Materials Research Bulletin 44 (2009) 1232–1237
- [147] **St. Novaconi**, C. Lazau, P. Vlazan, P. Sfirloaga, M.C. Mirica, N. Vasilcsin, „Solvothermal processing of titanium dioxide nanostructures for dye activated solar cells", International Conference on Materials Science and Engineering, Bramat 2009, Feb. 26-28, Brasov, Romania
- [148] Yu. V. Kolen'ko, A. A. Burukhin, B. R. Churagulov, and N. N. Oleinikov, Phase Composition of Nanocrystalline Titania Synthesized under Hydrothermal Conditions from Different Titanyl Compounds, Inorganic Materials, Vol. 40, No. 8, 2004, pp. 822–828
- [149] Meskin PE, Ivanov VK, Barantchikov AE, Churagulov BR, Tretyakov YD., Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO₂, TiO₂, NiFe₂O₄ and Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ powders, Ultrason Sonochem. 13(1) (2006), 47-53
- [150] Yury V. Kolen'ko et al., Hydrothermal synthesis of nanocrystalline and mesoporous titania from aqueous complex titanil oxalate acid solutions, Chemical Physics Letters 388 (2004), 411–415
- [151] Sridhar Komarneni, Hiroaki Katsuki, Nanophase materials by a novel microwave hydrothermal Process, Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 9 (2002), 1537–1543
- [152] I. Grozescu, **St. Novaconi**, C. Lăzău, L. Mocanu, A. Teodor, M. Şelaru, "Instalatie de sinteza a materialelor nanocristaline în câmp ultrasonic, prin imersarea sonotrodei", A00101/14.02.2007, BOPI 9 (2008), 24; B.I. 120934 B1, BOPI 3 (2012), 103
- [153] Meskin, P. E. et al., Synthesis of Ultrafine Oxide Powders by Hydrothermal-Ultrasonic Method, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 788 © 2004
- [154] Wienke, J., et al., Effect of TiO₂-electrode properties on the efficiency of nanocrystalline dyesensitized solar cells (nc-DSC) , <ftp://ftp.ecn.nl/pub/www/library/report/1997/rx97033>
- [155] M. Burgelman, „Thin film solar cells by screen printing technology", Proceedings of the Workshop Microtechnology and Thermal Problems in Electronics, Technical University of Lodz (1998), 129
- [156] H. Santa-Nokki, J. Kallioinen, T. Kololuoma, V. Tuboltsev, J. Korppi-Tommola, J. Photochem. Photobiol. Chem. 182 (2006) 187
- [157] Y.M. Sung, H.J. Kim, Thin Solid Film 515 (2007) 4996
- [158] N. Negishi, K. Takeuchi T. Ibusuki, Journal of Sol-Gel Science and Technology 13 (1998) 691.
- [159] K.G.U. Wijayantha, L. M. Peter, L.C. Otley, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 83 (2004) 363

- [160] W. Chen, X. Sun, Q. Cai, D. Weng, H. Li, *Electrochem Comm.* 9 (2007) 382.
- [161] T. M. Paronyan, A.M. Kechiantz, M.C. Lin, *Armenian Journal of Physics*, 1 (2008) 151
- [162] G. K. R. Senadeera, S. Kobayashi, T. Kitamura, Y. Wada S. Yanagida, *Bull. Mat. Sei.* 28 (2005) 635
- [163] W. Jareenboon, S. Pimanpang, S. Maensiri, E. Swatsitang, V. Amornkitbamrung, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4663
- [164] G. Boschloo, H. Lindström, E. Magnusson, A. Holmberg, A. Hagfeldt, J. Photochem. Photobiol. Chem. 148 (2002) 11.
- [165] H. Lindström, E. Magnusson, A. Holmberg, S. Sodergren, S. E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 73 (2002) 91-101
- [166] Barbé, C. J., et al., 1997, Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 12, 3157-71
- [167] S. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Pechy, U. Bach, L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin, A. Kay, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.* (2005) 4351 DOI: 10.1039/b505718c.
- [168] S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, S.E. Lindquist, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5552.
- [169] A. Solbrand, H. Lindström, H. Rensmo, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2514.
- [170] L. Dloczik, O. Iluperama, I. Laueremann, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, G. Redmond, N.J. Shaw, I. Ohlendorf, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 10281.
- [171] A.C. Fisher, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, A.B.Walker, K.G.U.Wijayantha, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 949.
- [172]] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, F. Levy, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 633.
- [173] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 269
- [174] Deb, S. K., et al., Photochemical Solar Cells Based on Dye-Sensitization of Nanocrystalline TiO₂,; 6-10 July 1998, Austria, NREL/CP-590-250-25056.
- [175] Rijnberg, E., et al., Long term stability of nanocrystalline dye-sensitized solar cells, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 6-10 July 1998 Vienna Austria
- [176] Huang S. Y., et al., Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, 101, 1997, 2576-2582.
- [177] Schlichthörl, G., et al., Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 101, 1997, 8141-8155.
- [178] Kavan, L., et al., 1993, Preparation of TiO₂ (anatase) films on electrodes by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃, *J. Electroanal. Chem.*, 346, 291-307.
- [179] Burnside S. D., et al., Self-Organization of TiO₂ Nanoparticles in Thins Films, *Chem. Mater.*, 10, (1998), 2419-2425.
- [180] S. Hao, J. Wu, Y. Huang, J. Lin, *Sol. Energy* 80 (2006) 209.
- [181] G. Franco, J. Gehring, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, I. Uhlendorf, *J. Phys. Chem. B* 103(1999)692
- [182] N.J. Cherepy, G.P. Smestad, M. Grätzel, J.Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997)9342.
- [183] Y. Amao, T. Komori, *Biosensors Bioelectron.* 19 (2004) 843.
- [184] A. S. Polo, N.Y. Iha, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 90 (2006) 1936.
- [185] CG. Garcia, A.S. Polo, N.Y. Iha, *J. Photochem. Photobiol. A* 160 (2003) 87.
- [186] G. R. A. Kumara, S. Kanebo, M. Okuya, B. Onwona-Agyeman, A. Konno, K. Tennakone, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 1220.

- [187] N.J. Cherepy, G.P. Smestad, M. Grätzel, J.Z. Zang, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 9342.
- [188] Ito, S. et al., High-Efficiency Organic-Dye- Sensitized Solar Cells Controlled by Nanocrystalline-TiO₂ Electrode Thickness, *Advanced Materials*, 18, 9, (2006), 1202-1205
- [189] K. Tennakone, G.R.R.R.A. Kumara, A.R. Kumarasinghe, P.M Sirimanne, K.G.U. Wijayantha, *J. Photochem. Photobiol. A* 94 (1996) 217.
- [190] T. Ma, K. Inoue, H. Noma, K. Yao, E. Abe, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 152 (2002) 207.
- [191] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 168 (2004) 235.
- [192] Y. Guijun, D. Yuping, C. Tingbing, Y. Shuming, L. J. W. Yip, T. Benzong, *J., Colloid Interface Sci.* 257 (2003) 263.
- [193] S. Mikoshiba, S. Murai, H. Sumino, T. Kado, D. Kosugi, S. Hayase, *Curr. Appl. Phys.* 5 (2005) 152.
- [194] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, K. Hanabusa, H. Shirai, S. Yanagida, *Chem. Lett.* 12 (1998) 1241.
- [195] Q. Dai , D. R. MacFarlane , M. Forsyth, *Solid State Ionics* 177 (2006) 395.
- [196] A.F. Nogueira, M.A. De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 (2000) 135.
- [197] M.Y.A. Rahman , M.M. Salleh , I.A. Talib , M. Yahaya , A. Ahmad, *Curr. Appl. Phys.* 7 (2007) 446
- [198] M.Y.A. Rahman, M.M. Salleh, I.A. Talib, M. Yahaya, *J. Power Sourc.* 133 (2004) 293.
- [199] B. O'Regan, D.T. Schwartz, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 4749.
- [200] B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, J. Wienke, *Chem. Mater.* 14 (2002) 5023.
- [201] C. A. N. Fernando, W. T. C. Priyankara, I. M. Dharmadasa, *Renew. Energ.* 25 (2002) 69.
- [202] T. Hoshikawa, T. Ikebe, M. Yamada, R. Kikuchi, K. Eguchi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 184 (2006) 78.
- [203] Wolfbauer, G., et al., A channel flow cell system specifically designed to test the efficiency of redox shuttles in dye sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 70, (2001). 85-101
- [204] Stanley, A., et al., 1998, Minimizing the dark current at the dye-sensitized TiO₂ electrode, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 52, 141-154.
- [205] Kay, A., Grätzel, M., Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 44, (1996), 99-117.
- [206] Smestad, G., et al., Testing of dye-sensitized TiO₂ solar cells I: Experimental photocurrent output and conversion efficiencies, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 32, 3, (1994), 259-272.
- [207] A. Fukui, R. Komiya, R. Yamanaka, A. Islam, L. Han, *Sol. Energy Mat. Sol. Cell.* 90 (2006) 649.
- [208] E. Pelizzetti, M. Schlavetto (Eds.), *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Kluwer Academic Publishers (1991) 251.
- [209] D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2363.
- [210] P. M. Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry, *Thin Solid Films* 358 (2000) 122.
- [211] Hinsch A., et al., Long-term stability of dye sensitized solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 9, (2001a), 425-38.

- [212] Chmiel, G., et al., Dye sensitized solar cells (DSC): Progress towards application, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 6-10 July, (1998), Vienna, Austria.
- [213] Lee, S., et al., Modification of electrodes in nanocrystalline dye-sensitized TiO₂ solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65, (2001), 193-200.
- [214] Papageorgiou, N., et al., An Iodine/Triiodide reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3, (1997), 876-884.
- [215] Lee, H. S., Lee, H. Y., Ahn, S.Y. Kim, K.H., Kwon, J.Y., Improved Carbon Counter Electrodes for Dye Sensitized Solar Cells, *Advanced Materials Research*, 31, (2007), 176-178.
- [216] Kohle, et al., The Photovoltaic Stability of Bis(isothiocyanato)ruthenium(II)-bis-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic Acid and Related Sensitizers, *Adv. Mater.*, 9, 11, (1997), 904-906
- [217] Muşcutariu, I., et al., Hydrothermal procesess in a aqueous solution and growing of monocrytalline quartz, *Annals of West University of Timisoara, Physics*, 32, (1984), 19-24.
- [218] Muşcutariu, I., et al.. System for achieving 2000 atm pressures and temperatures by 500 °C used for the hydrothermal growth of monocrytals, *Annals of West University of Timisoara, Physics*, 32, (1984), 11-18.
- [219] Grozescu, I., et al., Nonlinear-optic Bulk Crystal Growth by Hydrothermal Technique, *Advanced materials national conferences, Romanian-American Academy, Cleveland, USA, july, 2000*
- [220] A.A. Sternberg, I.I. Kuzmina and W.A. Kuzniecowa, *Kristallografiya* 7, (1962), p. 334.
- [221] Chen D., Xu R., *Mat. Res. Bull.*, 29, (1994),1183.
- [222] Mukhopadhyay A. K., Mitra P., Chatterjee A.P., Maiti H.S., *J. Mat. Sci.* 17, (1998), 625
- [223] Mingos D.M.P., Baghrust D.R., *Chem. Soc. Rev.* 20, (1991), 1.
- [224] Ohgushi T., Ishimaru K., Komarneni S., *J. Porous Mater.* 8, (2001), 23.
- [225] Murugan A.V., Samuel V., Ravi V., *Mater. Lett.* 60 ,(2006), 479.
- [226] Jia X., He W., Zhang X., Zhao H., Li Z., Feng Y., *Nanotechnology* 18, (2007), art. 075602.
- [227] Jaroenworoluck A., Panyathanmaporn T., Soontornworajit B., *Supothina 5 Surf. Interf. Anal.* 38, (2006), 765.
- [228] Neans E.D., Collins M.J., *American Chemical Society, Washington, DC, (1993)*
- [229] **Novaconi Şt.**, Boltoşi A., Grozescu I., B.I. 120934 B1, BOPI 9 (2006), 77.
- [230] Al. Boltosi, **S. Novaconi**, I.Grozescu, R. Baies, M. Bartan, "Preliminary results on the obtaining of langasite in photon-furnace with media separation", *MoldJPhS*, 2003, vol2, n3-4, pag. 389-393
- [231] **S.Novaconi**, Al.Boltosi, R.Baies, M.Bartan, I.Grozescu , "Plane-elliptical mirror furnace for crystal growth", *Functional materials*, Vol.11, No.4, 2004, pag. 810-815
- [232] **Novaconi, Şt.**, Grozescu, I., Lăzău, C., Niţu, M., „Metoda hidrotermala rapida pentru obtinerea materialelor nanocristaline prin imersarea autoclavei in baie termostata de saruri in topitura sau de uleiuri siliconice”, A00436/12.06.2009, BOPI 10, (2009), 33
- [233] **Novaconi, Şt.**, Bănică R., Ursu D. H., Grozescu, I., A00253/22.03.2011.
- [234] **S. Novaconi**, N. Vaszilcsin. „Inductive heating hydrothermal synthesis of titanium dioxide nanostructures”, *Materials Letters* 95 (2013), 59-62.
- [235] **S. Novaconi**, C. Lazau, P. Sfirloaga, M. Miclau, I. Miron, P.Valzan, I. Balcu, AM. Grozescu, M. Mirica, "Hydrothermal processing of titanium dioxide

- nanostructures for dye solar cells", Physics Conference TIM-08, Nov. 28-29, 2008, Timisoara, Romania.
- [236] **St. Novaconi**, C. Lazau, P. Vlazan, P. Sfirloaga, M.C. Mirica, N. Vaszilcsin, „Solvothermal processing of titanium dioxide nanostructures for dye activated solar cells”, International Conference on Materials Science and Engineering, Bramat 2009, Feb. 26-28, Brasov, Romania
- [237] P. Sfirloaga, **S. Novaconi**, I. Miron, C. Lazau, P. Vlazan, I. Grozescu, M. C. Mirica, F. Balcu. "Morphological comparison of different TiO₂ nanostructures obtained by different methods and precursors", 18th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2008, Praha, Czech Republic
- [238] P. Sfirloaga, **S. Novaconi**, C. Lazau, , C. Ratiu, C. Orha, I. Grozescu, N. Vaszilcsin, "Preparation and characterization of Ag doped TiO₂ incorporated in natural zeolite", Journal of optoelectronics and advanced materials , 2010, vol. 12, no9, 1884-1888.
- [239] Kubelka, P., Munk, F., Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, Zeits. f. Techn. Physik, 12 (1931), 593-601.
- [240] Morales, A. E., Mora, E. S., Pal, U., Revista Mecsicana De Fisica S, 53 (2007), 18-22.
- [241] Wong, B. M., Cordaro, J. G., „ Coumarin dyes for dye-sensitized solar cells: A long-range-corrected density functional study,, The journal of chemical physics 129, 21703 (2008).
- [242] Ciani, A., Goss K. U., Schwarzenbach, R. P., „Determination of molar absorption coefficients of organic compounds adsorbed in porous media", Chemosphere, 61 (2005), 1410-1418.
- [243] Wang, M. K.; Anghel, A. M.; Marsan, B.; Ha, N. L. C.; Pootrakulchote, N.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M., "CoS Supersedes Pt as Efficient Electrocatalyst for Triiodide Reduction in Dye-Sensitized Solar Cells", Journal of the american chemical society, ISSN 0002-7863, 11/2009, Volume 131, Issue 44, p. 15976.
- [244] **S. Novaconi**, R. Banica, N. Vaszilcsin, "Response time and photoelectric performance of dye-sensitized solar cells under chopping light", Conferința Națională de Fizică, CNF 2010, Sep. 23-25, Iasi, Romania
- [245] P.M. Sommeling, H.C. Rieffe, J.A.M. van Roosmalen, A. Schönecker, J.M. Kroon, J.A. Wienke, A. Hinsch, "Solar Energy Materials and Solar Cells", 62 (2000), 399-410.
- [246] **S. Novaconi**, R. Bănică, N. Vaszilcsin, „Influence of hydrochloric acid on response time and photoelectric performance of dye-sensitized solar cells under chopping light", Optoelectronic and advanced materials – Rapid communication, Vol 6, No 11-12/2012, 1185-1188.
- [247] E. Pelizzetti, M. Schiavello (Eds.), "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy", Kluwer Academic Publishers (1991) 251.
- [248] K. Kuribayashi, H. Iwata, F. Hirose, „N719 Dye Adsorption on Anatase TiO₂ Surfaces Investigated by Infrared Absorption Spectroscopy", ECS Transactions 6, 15 (2007).
- [249] S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, S.E. Lindquist, (1994) J. Phys. Chem. 98 (1994), 5552-5556.
- [250] N. Papageorgiou, M. Grätzel, P.P. Infelta, „On the relevance of mass transport in thin layer nanocrystalline photoelectrochemical solar cells", Sol. Energy Mater. Sol. Cells 44 (1996), pp. 405-438.
- [251] Usami, A., "A new theoretical model of a dye-sensitized nanocrystalline photoelectrochemical cell", Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997), pp 886-888.

- [252] Usami, A., „Theoretical study of charge transportation in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ electrodes”, Chem. Phys. Lett. 292 (1998), pp 223-228.
- [253] T. Oda, S. Tanaka, S. Hayase, „Differences in characteristics of dye-sensitized solar cells containing acetonitrile and ionic liquid-based electrolytes studied using a novel model” Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006), pp. 2696-2709.
- [254] A. Neculae, M. Paulescu and D. Curticapean (2008) Modeling and numerical simulation of the transport processes inside DSSC using a monodomain approach; SPIE Europe, Photonics Europe, Strasbourg, France, April 7-10.
- [255] Rosangliana, A.K. Mohanty, R. K. Thapa, „Theoretical Study of Photofield Emission by Using Kronig-Penney Potential Model”, , Journal of Materials Science and Engineering B, 2 (2) (2012), pp. 203-207.
- [256] A. Neculae „The modeling of the charge transport in nanoporous semiconductor films with application in photovoltaics” ICNPAA, June 25-27, (2008), Genova, Italy.
- [257] Walker, A. B., Peter, L. M., Cass, M. J., Cameron, P. J., Martinez, D., „Multi-timescale Monte Carlo method for simulating electron transport in dye-sensitized nanocrystalline solar cells”, Journal of Materials Chemistry, 15, (2005), pp. 2253-2256.
- [258] <http://www.freefem.org>
- [259] G. Smestad, C. Bignozzi and R. Argazzi, „Testing of dye-sensitized tio2 solar-cells. 1. Experimental photocurrent output and conversion efficiencies”, Solar Energy Mater. 32 (1994): pp. 259-272.