

# **OXIZI ȘI NANOCOMPOZITE DE TIP CORE/SHELL, CU DIFERITE CONFIGURAȚII, ÎN SISTEMUL TiO<sub>2</sub>-ZnO, PENTRU APLICAȚII ÎN ENERGETICA SOLARĂ**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor  
la  
Universitatea Politehnica Timișoara  
în domeniul INGINERIA MATERIALELOR  
de către

**Fiz. Carmen-Valentina Irina-Moiescu**

Conducător științific: C.S.I.dr.fiz. Ioan Grozescu  
Referenți științifici: Prof.univ.dr.ing. Ioan Vida-Simiti  
Prof.univ.dr.ing. Ion Mitelea  
C.S.I.dr.ing. Cecilia Savii

Ziua susținerii tezei: 31.03.2017

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 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, 2017

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 Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
Tel./fax 0256 403823  
e-mail: [editura@edipol.upt.ro](mailto:editura@edipol.upt.ro)

## Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată în urma cercetărilor efectuate la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității Politehnica Timișoara, la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată și la Facultatea de Fizică a Universității de Vest din Timișoara. Finalizarea tezei de față reprezintă rezultatul efortului meu susținut de toate persoanele minunate care mi-au oferit sprijin, ajutor, înțelegere și care ori de câte ori a fost nevoie, au răspuns solicitărilor mele.

Mulțumesc domnului **C.S.I.dr.fiz. Ioan GROZESCU**, în calitate de coordonator științific, pentru sprijin, răbdare, încurajare și pentru încrederea pe care mi-a acordat-o pe parcursul întregii perioade de cercetare și de elaborare a tezei.

Alese mulțumiri îmi exprim față de membrii comisiei de doctorat, domnul **Prof. dr. ing. Nicolae VASZILCSIN**, decanul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din Timișoara, domnul **Prof.univ.dr.ing. Ioan VIDA-SIMITI** de la Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, domnul **Prof.univ.dr.ing. Ion MITELEA** de la Universitatea Politehnica Timișoara și doamna **C.S.I.dr.ing. Cecilia SAVII** de la Institutul de Chimie Timișoara al Academiei Române, pentru răbdarea cu care au analizat teza de față și pentru sugestiile formulate.

Doresc să mulțumesc echipei de cercetători de la Departamentul de Materie Condensată al INCEMC Timișoara pentru ajutor, susținere și pentru toate sfaturile utile pe care mi le-a dat. Îmi exprim întreaga recunoștință față de doamna **dr. Paulina VLĂZAN** pentru sprijin, pentru toate discuțiile prin care mi-a insuflat dorința de a căuta și cunoaște mereu informația clară/corectă și pentru tot timpul în care a fost alături de mine în momentele dificile. Sincere mulțumiri domnului **dr. Daniel URSU** pentru sprijin, sugestii, pentru timpul și ajutorul acordat în utilizarea instalațiilor experimentale din laborator și în realizarea celulelor solare sensibilizate cu colorant prezentate în cadrul tezei.

Mulțumesc domnului **dr. Cosmin LOCOVEI** pentru sprijinul acordat în realizarea analizelor TEM și domnului **Cătălin IANĂȘI** pentru sprijinul acordat în realizarea analizelor de luminescență a unor materialele studiate.

Țin să mulțumesc și să menționez că prezenta teză s-a realizat cu suport financiar oferit de bursa de doctorat cu frecvență a Universității Politehnica din Timișoara.

De asemenea, mulțumesc tuturor persoanelor care într-un mod direct sau indirect au fost alături de mine în tot acest timp.

Mii de mulțumiri **FAMILIEI MELE** care a fost alături de mine în momentele de bucurie, dar și în cele dificile și mai ales atunci când am fost nevoită să acord timp - atenție - energie doar demersului de cercetare doctorală. Mulțumesc pentru întreaga susținere și încurajare.

**Irina-Moiescu, Carmen-Valentina**

**Oxizi și nanocompozite de tip core/shell, cu diferite configurații, în sistemul TiO<sub>2</sub>-ZnO, pentru aplicații în energetica solară**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 15, Nr. 22, Editura Politehnica, 2017, 178 pagini, 113 figuri, 33 tabele.

ISSN: 2285-1720

ISSN-L: 2285-1720

ISBN: 978-606-35-0141-8

Cuvinte cheie: oxid, pulberi nanocristaline, ZnO, TiO<sub>2</sub>, nanomateriale, nanocompozite, core/shell, celule solare sensibilizate cu colorant.

**Rezumat:**

Oxidul de zinc, ZnO, și dioxidul de titan, TiO<sub>2</sub> fac parte din categoria semiconductorilor oxidici de tip II-VI, care au în componența lor elemente din grupele II și VI din tabelul periodic. În aceste structuri, celula elementară include patru atomi din tipul II la colțurile unui tetraedru și fiecare din acești atomi este înconjurat de patru atomi de tipul VI, iar un atom de tipul VI este coordonat de patru atomi din tipul II.

Scopul lucrării a fost acela de a obține, prin diferite metode de sinteză, oxizii metalici ZnO și TiO<sub>2</sub> cu dimensiunea particulelor cât mai mică (< 100 nm). Iar odată obținuți acești oxizi, să fie uniți într-o structură de tip core/shell, pentru a obține nanomateriale cu proprietăți îmbunătățite.

Astfel au fost obținuți ZnO și TiO<sub>2</sub> prin diferite metode de sinteză, iar probele care au prezentat proprietăți potrivite scopului au fost folosite pentru a obține nanomateriale compozite în sistemul TiO<sub>2</sub>-ZnO de tip core/shell. ZnO a fost acoperit cu TiO<sub>2</sub>, dar și TiO<sub>2</sub> a fost acoperit cu ZnO. Materialele obținute au fost folosite în realizarea unor celulelor solare sensibilizate cu colorant.

Lucrarea de față este structurată în două părți. Partea I, cuprinde capitolele 1-4 și este axată pe studiul teoretic al semiconductorilor ZnO, TiO<sub>2</sub>, respectiv ale semiconductorilor de tip core/shell. Partea II, cuprinde capitolele 5-9, unde sunt prezentate rezultatele personale ca urmare a obținerii și caracterizării acestor semiconductori, dar și testarea lor în energetica solară.

## Cuprins

Tabel simbolurile probelor	8
Listă abrevieri	10
Listă de figuri	11
Listă de tabele	15
<b>Introducere</b>	<b>17</b>
<b>Partea I</b>	
<b>Capitol 1. Considerații generale. Oxidul de zinc, ZnO, dioxidul de titan, TiO<sub>2</sub>, nanostructurați și nanocompozite de tip core/shell</b>	<b>19</b>
1.1. Oxidul de zinc, ZnO	20
1.1.1 Caracteristici structurale ale nanomaterialelor de ZnO	20
1.1.2. Proprietățile oxidului de zinc	22
1.2. Dioxidul de titan, TiO <sub>2</sub>	23
1.2.1. Caracteristici structurale ale nanomaterialelor de TiO <sub>2</sub>	23
1.2.2. Proprietățile dioxidului de titan	24
1.3. Materiale nanostructurate pe bază de oxidul de zinc sau/și dioxid de titan	25
1.4. Sisteme de tip core/shell	26
1.4.1. Clasificarea sistemelor de tip core/shell	27
1.4.2. Proprietățile sistemelor de tip core/shell	28
<b>Capitolul 2. Metode de sinteză și caracterizare a nanostructurilor</b>	<b>29</b>
2.1. Metode de sinteză a pulberilor nanocristaline și a sistemelor de tip core/shell	29
2.1.1. Metoda precipitării	29
2.1.2. Metoda sol-gel	30
2.1.3. Metoda hidrotermală	30
2.2. Metode de caracterizare a pulberilor nanocristaline și a sistemelor de tip core/shell	32
2.2.1. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)/spectrometrul cu energie dispersivă de raze X (EDAX)	32
2.2.2. Microscopie electronică de transmisie (TEM)	33
2.2.3. Difrakția de raze X (XRD)	34
2.2.4. Spectroscopia UV-Vis	36
2.2.5. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)	37
2.2.6. Spectroscopia de emisie luminescentă (PL)	37
2.2.7. Metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET)	39

<b>Capitolul 3. Metode de depunere și caracterizare a filmelor subțiri</b>	40
3.1. Metode de depunere a filmelor subțiri	40
3.2. Metode de caracterizare a filmelor subțiri	43
<b>Capitolul 4. Oxidul de zinc, dioxidul de titan și sisteme de tip core/shell – aplicații. Considerații generale privind celulele solare, respectiv celule solare sensibilizate cu colorant. Condiții meteorologice favorabile propagării radiației solare</b>	44
4.1. Considerații generale	44
4.2. Celule solare	44
4.2.1. Tipuri de celule solare	45
4.2.2. Descrierea celulelor solare sensibilizate cu colorant (DSSCs)	46
4.2.3. Caracteristicile unei celule solare	50
4.3. Considerații meteorologice favorabile propagării radiației solare (iradierea)	51
4.4. Materiale și instrumente folosite în obținerea, caracterizarea și testarea structurilor cu dimensiuni nanometrice obținute în cadrul tezei	56
<b>Partea II</b>	
<b>Capitolul 5. Sinteza și caracterizarea pulberilor nanocristaline de oxid de zinc, ZnO</b>	58
5.1. Sinteza pulberii nanocristaline de ZnO prin precipitare	58
5.2. Sinteza pulberii nanocristaline de ZnO prin precipitare în prezență de polietilenglicol	63
5.3. Sinteza pulberii nanocristaline de ZnO prin metoda sol-gel modificată (Pechini), urmată de descompunerea termică a xerogelului la 500°C	67
5.4. Sinteza pulberilor nanocristaline de ZnO prin metoda sol-gel. Studiul termostabilității xerogelului	71
5.5. Sinteza pulberii nanocristaline de ZnO prin metoda hidrotermală	75
5.6. Sinteza pulberii nanocristaline de ZnO prin metoda hidrotermală cu adaus de polietilenglicol (PEG)	80
5.7. Concluzii	83
<b>Capitolul 6. Sinteza și caracterizarea pulberilor nanocristaline de dioxid de titan, TiO<sub>2</sub></b>	84
6.1. Sinteza pulberilor nanocristaline de TiO <sub>2</sub> prin metoda sol-gel	84
6.2. Sinteza pulberilor nanocristaline de TiO <sub>2</sub> prin metoda sol-gel (Pechini) cu adaus de polietilenglicol (PEG)	89

6.3. Sinteza pulberii nanocristaline de TiO <sub>2</sub> prin metoda sol-gel-hidrotermală	93
6.4. Concluzii	98
<b>Capitolul 7. Prepararea, configurarea și caracterizarea unor heterostructuri de tip core/shell, în sistemul TiO<sub>2</sub>-ZnO</b>	<b>99</b>
7.1. Sinteza și caracterizarea heterostructurilor de tip TiO <sub>2</sub> core și ZnO shell, TiO <sub>2</sub> /ZnO	99
7.1.1. Sinteza și caracterizarea heterostructurii de tip core/shell TiO <sub>2</sub> /ZnO prin precipi	99
7.1.2. Sinteza și caracterizarea heterostructurii de tip core/shell TiO <sub>2</sub> /ZnO prin metoda hidrotermală	108
7.2. Sinteza și caracterizarea heterostructurilor de tip ZnO core și TiO <sub>2</sub> shell, ZnO/TiO <sub>2</sub>	111
7.2.1. Sinteza și caracterizarea heterostructurii de tip core/shell ZnO/TiO <sub>2</sub> prin precipitare	111
7.2.2. Sinteza și caracterizarea heterostructurii de tip core/shell ZnO/TiO <sub>2</sub> prin metoda hidrotermală	115
7.3. Concluzii	126
<b>Capitolul 8. Realizarea celulelor solare sensibilizate cu colorant (DSSCs)</b>	<b>127</b>
8.1. Realizarea celulelor solare cu ZnO în rol de semiconductor, proba Z5-H-220, sensibilizate cu colorant	129
8.2. Realizarea celulelor solare cu TiO <sub>2</sub> în rol de semiconductor, proba T3-H-220, sensibilizate cu colorant	137
8.3. Realizarea celulelor solare cu nanocompozite ZnO/TiO <sub>2</sub> respectiv TiO <sub>2</sub> /ZnO de tip core/shell în rol de semiconductor sensibilizate cu colorant	147
8.3.1. Realizarea celulei solare cu semiconductor ZnO/TiO <sub>2</sub> de tip core/shell, proba nanocompozită ZT2-H-220, sensibilizată cu colorant	148
8.3.2. Realizarea celulei solare cu semiconductor TiO <sub>2</sub> /ZnO de tip core/shell, proba nanocompozită TZ1-P-450, sensibilizată cu colorant	152
8.4. Concluzii	154
<b>Capitolul 9. Concluzii generale și contribuții originale. Perspective de viitor</b>	<b>156</b>
9.1. Concluzii generale și contribuții originale	156
9.2. Perspective de viitor	164
<b>Bibliografie</b>	<b>165</b>

## Simboluri probe

Nume probă	Simbol
Pulberea nanocristalină de ZnO obținută prin metoda precipitării	Z1-500
Pulberea nanocristalină de ZnO obținută prin metoda precipitării în prezență de polietilenglicol	Z2-PEG
Pulberea nanocristalină de ZnO obținută prin metoda sol-gel modificată (Pechini), urmată de descompunerea termică a xerogelului la 500°C	Z3-SG-500
Pulberile nanocristaline de ZnO obținute prin metoda sol-gel. Studiul termostabilității xerogelului la temperatura de 300, 400, 500, respectiv 600°C	Z4-SG-300 Z4-SG-400 Z4-SG-500 Z4-SG-600
Pulberea nanocristalină de ZnO obținută prin metoda hidrotermală	Z5-H-220
Pulberile nanocristaline de ZnO obținute prin metoda hidrotermală cu adaus de polietilenglicol (PEG), la temperatura de 180°C, respectiv 220°C	Z6-H-PEG-180 Z6-H-PEG-220
Pulberile nanocristaline de TiO <sub>2</sub> obținute prin metoda sol-gel și calcinate la diferite temperaturi (300, 400, 500, 600°C)	T1-SG-300 T1-SG-400 T1-SG-500 T1-SG-600
Pulberile nanocristaline de TiO <sub>2</sub> obținute prin metoda sol-gel (Pechini) cu adaus de polietilenglicol (PEG) și calcinate la diferite temperaturi (300, 400, 500, 600°C)	T2-SG-PEG-300 T2-SG-PEG-400 T2-SG-PEG-500 T2-SG-PEG-600
Pulberea nanocristalină de TiO <sub>2</sub> obținută prin metoda sol-gel-hidrotermală	T3-H-220
Heterostructura de tip core/shell TiO <sub>2</sub> /ZnO obținută prin precipitare	TZ1-P-450
Heterostructura de tip core/shell TiO <sub>2</sub> /ZnO obținută prin metoda hidrotermală	TZ2-H-220
Heterostructura de tip core/shell ZnO/TiO <sub>2</sub> obținută prin precipitare	ZT1-P-450
Heterostructura de tip core/shell ZnO/TiO <sub>2</sub> obținută prin metoda hidrotermală	ZT2-H-220



<b>Nume probă</b>	<b>Simbol</b>
Celula solară cu oxid de zinc, proba Z5-H-220, ca semiconductor sensibilizată cu colorant organic N719	DSSC-Z-N719
Celula solară cu oxid de zinc, proba Z5-H-220, ca semiconductor sensibilizată cu colorant organic C343	DSSC-Z-C343
Celula solară cu oxid de zinc, proba Z5-H-220, ca semiconductor sensibilizată cu colorant organic Ru620	DSSC-Z-Ru620
Celula solară cu dioxid de titan, proba T3-H-220, ca semiconductor sensibilizată cu colorant organic N719	DSSC-T-N719
Celula solară cu dioxid de titan, proba T3-H-220, ca semiconductor sensibilizată cu colorant organic C343	DSSC-T-C343
Celula solară cu dioxid de titan, proba T3-H-220, ca semiconductor sensibilizată cu colorant organic Ru620	DSSC-T-Ru620
Celula solară cu dioxid de titan, proba T3-H-220, ca semiconductor, tratat cu soluție $TiCl_4$ , și sensibilizată cu colorant organic Ru620	DSSC-T- Ru620- $TiCl_4$
Celula solară cu dioxid de titan, proba T3-H-220, ca semiconductor care a fost tratat cu o soluție $TiCl_4$ , sensibilizată cu colorantul Ru620 și pentru care s-a folosit soluția de electrolit în care a fost adăugat polietilenglicol	DSSC-T-Ru620- $TiCl_4$ -PEG
Celula solară cu semiconductor heterostructura de tip core/shell $ZnO/TiO_2$ , proba nanocompozită ZT2-H-220 sensibilizată cu colorant organic Ru620	DSSC-ZT-Ru620
Celula solară cu semiconductor heterostructura de tip core/shell $TiO_2/ZnO$ , proba nanocompozită TZ2-H-220, și sensibilizată cu colorant organic Ru620	DSSC-TZ-Ru620

## Listă abrevieri

**BC** – bandă de conducție  
**BV** - bandă de valență  
**SEM** – microscopie electronică de baleiaj  
**EDAX** – spectrometru cu energie dispersivă de raze X  
**TEM** – microscopie electronică de transmisie  
**XRD** – difracția de raze X  
**FT-IR** – spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier  
**PL** – spectroscopie de emisie luminescentă  
**BET** – metoda Brunauer-Emmett-Teller  
**UV-VIS** – ultraviolet și vizibil  
**NIR** – infraroșu apropiat  
**PEG** - polietilenglicol  
**C343** – colorantCumarin 343  
**N719** – colorant pe bază de ruteniu  
**Ru 620** – colorant black dye  
**DSSCs** – celule solare sensibilizate cu colorant  
**TCO** – oxid conductor transparent  
**FTO** – oxid de staniu ( $\text{SnO}_2$ ) dopat cu fluor (F)  
 **$I_{sc}$**  – curent în condiții de scurt - circuit  
 **$V_{oc}$**  – curent în condiții de circuit deschis  
**FF** – foactor de umplere  
 $\eta$  - randamentul sau eficiența celulelor solare  
**Curbă I-V**- curba curent-tensiune  
**AM** – air mass

## Listă figuri

**Figura 1.1.** Structuri polimorfe ale ZnO: (a) wurtzita, (b) zincblenda, (c) sare Rochelle (Rochelle salt sau rocksalt)

**Figura 1.2.** Structura cristalină a TiO<sub>2</sub>: (a) anatas, (b) rutil, (c) brookit

Figura 1.3. Schemă a unei nanoparticule de tip core/shell

**Figura 1.4.** Reprezentarea schematică a nivelelor energetice pentru sistemele de tip core/shell

**Figura 2.1.** Microscopul electronic de baleiaj de tip Inspect S

**Figura 2.2.** Microscopul electronic cu transmisie de tip Tecnai Twin XT G2/200 kV

**Figura 2.3.** Difractometru de raze X de tipu X'Pert Pro MPD

**Figura 2.4.** Spectrofotometrul UV-Vis- NIR de tip Lambda 950

**Figura 2.5.** Spectrometrul în infraroșu cu transformată Fourier de tip Vertex 70

**Figura 2.6.** Spectroflorimetrul de tipul Perkin-Elmer LS 55

**Figura 3.1.** Principiul de funcționare al metodei *doctor blade* cu: (a) lamă de răzuire plană (b) lamă de răzuire cilindrică

**Figura 3.2.** Metoda *doctor blade* la scară industrială

**Figura 4.1.** Schema structurală a unei celule solare sensibilizate cu colorant

**Figura 4.2.** Procesele de transfer de sarcină într-o celulă solară sensibilizată cu colorant

**Figura 4.3.** Curba curent- tensiune (I-V) pentru o celulă solară

**Figura 4.4.** Descrierea traiectoriei radiației solare după pătrunderea în atmosfera terestră, în condiții meteorologice favorabile propagării

**Figura 4.5.** Spectrul radiației solare și interacțiunea sa cu atmosfera terestră

**Figura 4.6.** Exemplu de calcul pentru determinarea valorii *air mass (AM)*

**Figura 4.7.** Date meteorologice, aspecte locale: iradierea globală și potențialul solar în Europa, respectiv România

**Figura 5.1.** Spectrul XRD pentru ZnO obținut prin metoda precipitării, proba Z1-500

**Figura 5.2.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru proba Z1-500

**Figura 5.3.** Spectrul FT-IR al probei Z1-500

**Figura 5.4.** Spectrul de absorbție al probei Z1-500

**Figura 5.5.** Banda interzisă  $\{(k/s)(hv)\}^2$  (eV)<sup>2</sup>vs. hv) a probei Z1-500

**Figura 5.6.** Spectrul de difracție de raze X al probei ZnO obținută prin metoda precipitării în prezență de polietilenglicol

**Figura 5.7.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru proba Z2-PEG

**Figura 5.8.** Spectrul de absorbție al probei Z2-PEG

**Figura 5.9.** Banda interzisă  $\{(k/s)(hv)\}^2$  (eV)<sup>2</sup>vs. hv) a probei Z2-PEG

**Figura 5.10.** Spectrul de difracție de raze X al probei ZnO obținută prin metoda sol-gel modificată

**Figura 5.11.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru proba Z3-SG-500

**Figura 5.12.** Spectrul FT-IR pentru proba Z3-SG-500

**Figura 5.13.** Spectrul de absorbție al probei Z3-SG-500

**Figura 5.14.** Banda interzisă  $\{(k/s)(hv)\}^2$  (eV)<sup>2</sup>vs. hv) a pulberii nanocristaline de ZnO, proba Z3-SG-500

**Figura 5.15.** Spectrele XRD ale pulberilor nanocristaline de ZnO, obținute prin metoda sol-gel. Tratată termic la 300, 400, 500, respectiv 600°C

**Figura 5.16.** Evoluția volumului (V) celulei elementare a ZnO cu temperatura pentru probele Z4-SG-300, Z4-SG-400, Z4-SG-500, Z4-SG-600

**Figura 5.1.7.** Evoluția dimensiunilor medii ale cristalitelor pentru probele Z4-SG-300, Z4-SG-400, Z4-SG-500, Z4-SG-600

**Figura 5.18.** Imagini SEM pentru probele (a) Z4-SG-300, (b) Z4-SG-400, (c) Z4-SG-500, (d) Z4-SG-600

**Figura 5.19.** Spectrul EDAX pentru proba Z4-SG-300

**Figura 5.20.** Spectrul de difracție de raze X al pulberii de ZnO obținute prin metoda hidrotermală

**Figura 5.21.** Imaginea SEM pentru proba Z5-H-220

**Figura 5.22.** Imagini (a) TEM și (b) SAED pentru proba Z5-H-220

**Figura 5.23.** Imaginea EDAX pentru proba Z5-H-220

**Figura 5.24.** Izoterma de adsorbție-desorbție a N<sub>2</sub> la 77K pentru proba Z5-H-220

**Figura 5.25.** Spectrul de difracție de raze X al ZnO obținut prin metoda hidrotermală la 180°C, respectiv la 220°C

**Figura 5.26.** (a) - Imaginea SEM pentru proba Z6-H-PEG-180 (b) - spectrul EDAX pentru proba Z6-H-PEG-180 (c) - imaginea SEM pentru proba Z6-H-PEG-220 (d) - spectrul EDAX pentru proba Z6-H-PEG-220

**Figura 6.1.** Spectrele de difracție RX ale pulberilor nanocristaline de TiO<sub>2</sub>, obținute prin metoda sol-gel și tratate termic la 300, 400, 500, 600°C

**Figura 6.2.** Imagini SEM pentru probele (a) T1-SG-300, (b) T1-SG-400, (c) T1-SG-500, (d) T1-SG-600

**Figura 6.3.** Spectrul EDAX pentru proba T1-SG-300

**Figura 6.4.** Spectrele de absorbție pentru probele T1-SG-300, T1-SG-400, T1-SG-500, T1-SG-600

**Figura 6.5.** Banda interzisă ( $\{(k/s)(hv)\}^2$  (eV)<sup>2</sup> vs. hv) pentru probele T1-SG-300, T1-SG-400, T1-SG-500 și T1-SG-600

**Figura 6.6.** Spectrul de difracție de raze X al TiO<sub>2</sub> obținut prin metoda sol-gel (Pechini) utilizând etilenglicol și tratat termic la 300, 400, 500, 600°C

**Figura 6.7.** Imagini SEM pentru probele T2-SG-PEG-300, T2-SG-PEG-400, T2-SG-PEG-500, T2-SG-PEG-600

**Figura 6.8.** Spectrul EDAX pentru proba T2-SG-PEG-300

**Figura 6.9.** Spectrele de absorbție pentru probele T2-SG-PEG-300, T2-SG-PEG-400, T2-SG-PEG-500, T2-SG-PEG-600

**Figura 6.10.** Banda interzisă ( $\{(k/s)(hv)\}^2$  (eV)<sup>2</sup> vs. hv) pentru probele T2-SG-PEG-300, T2-SG-PEG-400, T2-SG-PEG-500, T2-SG-PEG-600

**Figura 6.11.** Spectrul de difracție de raze X al TiO<sub>2</sub> obținut prin metoda hidrotermală

**Figura 6.12.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru proba T3-H-220

**Figura 6.13.** Imaginea TEM pentru proba, T3-H-220, (a) forma particulelor, (b) imagini SAED

**Figura 6.14.** Spectrul de absorbție pentru proba T3-H-220

**Figura 6.15.** Banda interzisă ( $\{(k/s)(hv)\}^2$  (eV)<sup>2</sup> vs. hv) pentru proba T3-H-220

**Figura 6.16.** Izoterma de adsorbție-desorbție a N<sub>2</sub> la 77K pentru proba T3-H-220

**Figura 7.1.** Ilustrarea schematică a obținerii heterostructurii de tip core/shell TiO<sub>2</sub>/ZnO

**Figura 7.2.** Spectrul de difracție RX pentru proba TZ1-P-450

- Figura 7.3.** Interpretarea grafică a distanțelor interplanare pentru (a) proba T3-H-220 în raport cu (b) proba nanocompozită TZ1-P-450
- Figura 7.4.** Imaginea SEM a probei nanocompozite TZ1-P-450
- Figura 7.5.** Imagini SAED (a), respectiv HRTEM (b) ale probei nanocompozite TZ1-P-450
- Figura 7.6.** Spectrul de absorbție al probei nanocompozită TZ1-P-450
- Figura 7.7.** Banda interzisă  $\{(k/s)(hv)\}^2$  (eV)<sup>2</sup> vs. hv) a probei nanocompozită TZ1-P-450
- Figura 7.8.** Spectrele de emisie luminescență ale probei nanocompozită TZ1-P-450 în comparație cu proba T3-H-220
- Figura 7.9.** Spectrul de difracție de raze X al compozitului obținut prin metoda hidrotermală, Proba nanocompozită TZ2-H-220
- Figura 7.10.** (a) Imaginea SEM și (b) Spectrul EDAX pentru proba nanocompozită TZ2-H-220
- Figura 7.11.** Imagine SAED (a) și HRTEM (b) pentru proba nanocompozită TZ2-H-220
- Figura 7.12.** Spectrul de absorbție pentru proba nanocompozită TZ2-H-220
- Figura 7.13.** Spectrul de emisie luminescență pentru proba nanocompozită TZ2-H-220
- Figura 7.14.** Spectrul de difracție de raze X al probei ZT1-P-450
- Figura 7.15.** Imaginea SEM pentru proba ZT1-P-450
- Figura 7.16.** Imaginile TEM (a) și SAED (b) pentru proba ZT1-P-450
- Figura 7.17.** Spectrul de absorbție pentru proba ZT1-P-450
- Figura 7.18.** Spectrul de emisie luminescență pentru proba ZT1-P-450
- Figura 7.19.** Spectrele de difracție de raze X pentru: (a) proba nanocompozită ZT2-H-220, (b) proba Z5-H-220
- Figura 7.20.** Interpretarea grafică a distanței interplanare pentru (a) proba T3-H-220 în raport cu (b) proba nanocompozită ZT2-H-220
- Figura 7.21.** Imaginea SEM pentru proba nanocompozită ZT2-H-220
- Figura 7.22.** Imagini TEM pentru nanocompozită ZT2-H-220 (a) TEM, (b) EDAX, (c) SAED (d) HRTEM
- Figura 7.23.** Spectrul de absorbție al probei nanocompozită ZT2-H-220
- Figura 7.24.** Spectrele de emisie luminescență ale probei nanocompozită ZT2-H-220 în comparație cu proba Z5-H-220
- Figura 7.25.** Izoterma de adsorbție-desorbție a N<sub>2</sub> la 77K pentru proba nanocompozită ZT2-H-220
- Figura 7.26.** Rezistivitatea ρ (T) probei nanocompozite ZT2-H-220
- Figura 7.27.** Conductivitatea electrică σ (T) pentru proba nanocompozită ZT2-H-220
- Figura 7.22.** Energia de activare E<sub>a</sub> pentru proba nanocompozită ZT2-H-220
- Figura 8.1.** Structura moleculară a celor trei coloranți: (a) C343, (b) N719, (c) Ru620
- Figura 8.2.** Curățarea lamelelor de sticlă FTO
- Figura 8.3.** Prepararea pastei de ZnO, proba Z5-H-220, pentru realizarea celulelor solare cu semiconductor ZnO sensibilizate cu colorant
- Figura 8.4.** Imaginea SEM a stratului de ZnO, proba Z5-H-220, depus pe sticla FTO
- Figura 8.5.** Spectrul de absorbție al stratului de ZnO, proba Z5-H-220, depus pe sticla FTO
- Figura 8.6.** (a) Celula solară având oxidul de zinc, proba Z5-H-220, ca semiconductor și sensibilizată cu colorant (N719, C343 și Ru620), (b) Celula solară sensibilizată cu colorant având ca semiconductor oxidul de zinc, ilustrare teoretică

**Figura 8.7.** Stand experimental de măsurare a eficienței celulei având oxidul de zinc, proba Z5-H-220, ca semiconductor și sensibilizată cu colorant (N719, C343 și Ru620)

**Figura 8.8.** Curbele I-V pentru (a) DSSC-Z-N719, (b) DSSC-Z-C343 și (c) DSSC-Z-Ru620

**Figura 8.9.** Curba I-V pentru DSSC-Z-Ru620: (a) 24 ore, (b) 48 ore

**Figura 8.10.** Curba I-V pentru DSSC-Z-Ru620 (a) fără polietilenglicol, (b) cu polietilenglicol în electrolit

**Figura 8.11.** Imagine schematică a interfețelor în DSSCs cu stat semiconductor  $\text{TiO}_2$

**Figura 8.12.** Imaginea SEM a stratului de  $\text{TiO}_2$  depus pe sticla FTO

**Figura 8.13.** Spectrul de absorbție al stratului de  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-200, depus pe sticla FTO

**Figura 8.14.** Curbele I-V pentru celulele DSSCs având semiconductor  $\text{TiO}_2$  cu dimensiunea medie a cristalitelor: (a) 40 nm, T1-SG-600, (b) 18 nm, proba T3-H-220

**Figura 8.15.** Curbele I-V pentru: (a) DSSC-T-N719, (b) DSSC-T-C343, (c) DSSC-T-Ru620

**Figura 8.16.** Curbele I-V pentru DSSC-T-Ru620: (a) fără polietilenglicol, (b) cu polietilenglicol în electrolit

**Figura 8.17.** Spectrele de absorbție pentru: (a) stratul semiconductor de  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-220, și (b) stratul semiconductor de  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-200, tratat cu soluție  $\text{TiCl}_4$

**Figura 8.18.** Spectrele de absorbție pentru: (a) stratul semiconductor de  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-220 și (b) stratul semiconductor de  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-200, tratat cu soluție  $\text{TiCl}_4$ , după sensibilizarea cu colorant Ru 620

**Figura 8.19.** Curbele I-V pentru celulele solare cu diferiți electrozi pe bază de  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-200, și sensibilizate cu Ru620: (a) DSSC-T-Ru620, (b) DSSC-T- Ru620- $\text{TiCl}_4$ , (c) DSSC-T- Ru620- $\text{TiCl}_4$ -PEG

**Figura 8.20.** Imaginea SEM a stratului de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ , proba nanocompozită ZT2-H-220, depus pe sticla FTO

**Figura 8.21.** Reprezentarea schematică a propunerii de mecanism al transportului de electroni în DSSCs cu semiconductor heterostructura de tip core/shell  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ , proba nanocompozită ZT2-H-220

**Figura 8.22.** Curba I-V pentru DSSC-ZT-Ru620

**Figura 8.23.** Imaginea SEM a stratului de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , proba nanocompozită TZ2-H-220, depus pe sticla FTO

**Figura 8.24.** Curba I-V pentru DSSC-TZ-Ru620

## Listă tabele

**Tabelul 5.1.** Parametrii XRD ai probei Z1-500

**Tabelul 5.2.** Parametrii de rețea ai celulei unitare a wurtzitei pentru proba nanocristalină Z1-500

**Tabelul 5.3.** Parametrii celulei elementare cristaline pentru proba Z2-PEG

**Tabelul 5.4.** Parametrii de rețea ai celulei unitare pentru proba Z2-PEG

**Tabelul 5.5.** Parametrii celulei cristaline ai ZnO, proba Z3-SG-500

**Tabelul 5.6.** Parametrii de rețea ai celulei unitare a ZnO pentru proba Z3-SG-500

**Tabelul 5.7.** Parametrii de rețea ai celulei unitare pentru probele Z4-SG-300, Z4-SG-400, Z4-SG-500, Z4-SG-600

**Tabelul 5.8.** Parametrii XRD pentru pulberea de ZnO, proba Z5-H-220

**Tabelul 5.9.** Parametrii de rețea ai celulei unitare pentru proba Z5-H-220

**Tabelul 5.10.** Valoarea suprafeței specifice pentru proba Z5-H-220

**Tabelul 5.11.** Parametrii de rețea ai celulei unitare pentru probele Z6-H-PEG-180 și Z6-H-PEG-220

**Tabelul 6.1.** Dimensiunea cristalitelor pentru probele T1-SG-300, T1-SG-400, T1-SG-500 și T1-SG-600

**Tabelul 6.2.** Compoziția fazală și dimensiunea cristalitelor pentru probele T2-SG-EG-300, T2-SG-EG-400, T2-SG-EG-500, T2-SG-EG-600

**Tabelul 6.3.** Parametrii XRD ai celulei unitare pentru proba T3-H-220

**Tabelul 6.4.** Parametrii de rețea ai celulei unitare pentru proba T3-H-220

**Tabelul 6.5.** Valoarea suprafeței specifice pentru proba T3-H-220

**Tabelul 7.1.** Parametrii XRD ai celulei unitare pentru  $\text{TiO}_2$  din proba nanocompozită TZ1-P-450

**Tabelul 7.2.** Parametrii XRD ai celulei unitare pentru ZnO din proba nanocompozită TZ1-P-450

**Tabelul 7.3.** Parametrii de rețea ai celulei unitare pentru  $\text{TiO}_2$  din proba nanocompozită TZ1-P-450

**Tabelul 7.4.** Parametrii de rețea ai celulei unitare pentru  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-220

**Tabelul 7.5.** Valorile distanțelor interplanare calculate în funcție de raza inelelor de difracție pentru proba nanocompozită TZ1-P-450

**Tabelul 7.6.** Parametrii XRD ai celulei unitare pentru  $\text{TiO}_2$  din proba nanocompozită ZT2-H-220

**Tabelul 7.7.** Parametrii XRD ai celulei unitare pentru ZnO din proba nanocompozită ZT2-H-220

**Tabelul 7.8.** Distanțele interplanare corespunzătoare probei T3-H-220 și probei nanocompozite ZT2-H-220 în raport cu indicii Miller

**Tabelul 7.9.** Parametrii de rețea ai celulei unitare pentru  $\text{TiO}_2$  din proba ZT2-H-220

**Tabelul 7.10.** Parametrii de rețea ai celulei unitare pentru ZnO din proba ZT2-H-220

**Tabelul 7.11.** Valoarea suprafeței specifice pentru proba nanocompozită ZT2-H-220

**Tabelul 8.1.** Parametrii celulelor solare cu semiconductor de ZnO, proba Z5-H-220, și sensibilizat cu cei trei coloranți (N719, C343 și Ru620)

**Tabelul 8.2.** Parametrii celulelor solare cu semiconductor de TiO<sub>2</sub>, proba T3-H-200, sensibilizat cu diferiți coloranți

**Tabelul 8.3.** Parametrii celulelor solare cu diferiți electrozi pe bază de TiO<sub>2</sub>, proba T3-H-200, și sensibilizate cu Ru620

**Tabelul 8.4.** Parametrii celulei solare DSSC-ZT-Ru620

**Tabelul 8.5.** Parametrii celulei solare DSSC-TZ-Ru620

**Tabelul 8.6.** Parametrii celulelor solare DSSC-T-Ru620-TiCl<sub>4</sub>-PEG, DSSC-ZT-Ru620, DSSC-TZ-Ru620



## INTRODUCERE

Oxidul de zinc, ZnO, și dioxidul de titan, TiO<sub>2</sub> fac parte din categoria semiconducătorilor oxidici de tip II-VI, care au primit o atenție sporită în ultimele decenii, datorită proprietăților lor fotocatalitice, utile în numeroase aplicații.

Semiconducătorii de tip II-VI au în componența lor elemente din grupele II și VI din tabelul periodic. În aceste structuri, celula elementară include patru atomi din tipul II la colțurile unui tetraedru și fiecare din acești atomi este înconjurat de patru atomi de tipul VI, iar un atom de tipul VI este coordonat de patru atomi din tipul II.

Oxidul de zinc, ZnO, este un semiconducător cu bandă interzisă directă de tip II - VI (sau A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>), cu o conducție de tip n, care la temperatura și presiunea normale are structura cristalină a wurtzitei.

Pe de altă parte, dioxidul de titan, TiO<sub>2</sub>, poate fi considerat un semiconducător aproape ideal datorită stabilității sale ridicate și proprietăților sale remarcabile. TiO<sub>2</sub> este un semiconducător cu banda interzisă directă largă, se obține și se manipulează ușor, nu prezintă toxicitate și este puțin costisitor.

Unirea celor doi semiconducători într-o structură de tip miez-înveliș (structură de tip core/shell) conduce la obținerea unui semiconducător cu proprietăți mult îmbunătățite.

Sistemele core/shell sunt acea clasă de particule care conțin un miez și un înveliș care au proprietăți intermediare ale moleculelor mici, individuale din care se compun și cele de vrac ale semiconducătorilor cristalini.

În ultimii ani, sistemele core/shell au fost mult studiate de cercetătorii în domeniu ca urmare a trecerii de la microparticule la nanoparticule, acest lucru ducând la schimbări importante în proprietățile fizice și chimice ale unui material. Învelișul (shell-ul) protejează miezul optic activ de mediul înconjurător, făcând nanocristalele mai puțin vulnerabile la schimbările de mediu și foto-oxidative ducând astfel la o creștere a randamentului cuantic.

Sistemele core/shell de tipul TiO<sub>2</sub>-ZnO, conțin cele două materiale semiconductoare într-o structură de tip „ceapă” importante datorită proprietăților unice ce permit utilizarea lor în multiple domenii de aplicații. Pentru aplicații în fotocataliză, este de dorit ca atât miezul cât și învelișul să aibă structuri poroase.

Societatea actuală se axează pe o economie dinamică ce se face resimțită în toate domeniile de activitate. Însă creativitatea umană este pilonul fundamental pe care se bazează progresul social actual, fiind totodată factorul care influențează viitorul la nivel micro- sau macroeconomic. Astfel că s-au făcut progrese semnificative în dezvoltarea de resurse regenerabile de energie precum energia de biomasă, energia mareelor (flux/reflux), energia gradientului de salinitate, energia geotermală, energia eoliană, *energia solară*. Însă energia solară este considerată a fi „noua provocare” energetică ieftină și care implică mediul fără al distruge. O sursă de energie pentru întreaga lume, iar dezvoltarea și utilizarea sistemelor de energie solară sunt foarte importante pentru dezvoltările economice viitoare. Radiația solară reprezintă o sursă inepuizabilă de energie pentru Pamânt. Energia pe care planeta noastră o primește de la Soare în doar o oră este egală cu suma totală de energie necesară oamenilor într-un an.

Scopul lucrării a fost acela de a obține prin diferite metode de sinteză oxizii metalici ZnO și TiO<sub>2</sub> cu dimensiunea particulelor cât mai mică (< 100 nm). Iar odată obținuți acești oxizi, au fost uniți într-o structură de tip core/shell, pentru a obține nanomateriale cu proprietăți îmbunătățite. Astfel ZnO a fost acoperit cu TiO<sub>2</sub>, dar și TiO<sub>2</sub> a fost acoperit cu ZnO. Materialele obținute au fost folosite în realizarea celulelor solare sensibilizate cu colorant.

Lucrarea de față, intitulată **Oxizi și nanocompozite de tip core/shell, cu diferite configurații, în sistemul TiO<sub>2</sub>-ZnO, pentru aplicații în energia solară**, este structurată în două părți. Partea I, cuprinde capitolele 1-4 și este axată pe studiul teoretic al semiconductorilor ZnO, TiO<sub>2</sub>, respectiv ale semiconductorilor de tip core/shell. Partea II, cuprinde capitolele 5-9, unde sunt prezentate rezultatele personale ca urmare a obținerii și caracterizării acestor semiconductori, dar și a testării lor în energia solară.

**Capitolul 1** prezintă considerații generale privind nanomaterialele de ZnO, TiO<sub>2</sub>, respectiv de tip core/shell.

**Capitolul 2** prezintă descrierea teoretică a metodelor de sinteză și caracterizare a pulberilor nanocristaline și a sistemelor de tip core/shell.

În **Capitolul 3** sunt descrise metode de depunere și de caracterizare a filmelor subțiri.

**Capitolul 4** este dedicat aplicațiilor ZnO, TiO<sub>2</sub>, respectiv sistemelor de tip core/shell.

Tot în acest capitol sunt descrise celulele solare sensibilizate cu colorant, modul de funcționare, dar și componentele unei astfel de celule.

Buna funcționare a acestor celule solare este strâns legată de condițiile meteorologice favorabile propagării radiației solare sau iradierea. Pentru a studia climatologic un anumit teritoriu este necesară elaborarea unui studiu privind datele meteorologice pe o perioadă cât mai lungă de timp. În România, acest studiu se poate realiza folosind date furnizate de rețeaua națională a stațiilor meteorologice care intră în atribuția **Administrației Naționale de Meteorologie (ANM)**.

**Capitolul 5** prezintă contribuțiile proprii referitoare la sinteza oxidului de zinc folosind diferite metode precum: precipitare, sol-gel și metoda hidrotermală. Gradul de cristalinitate, morfologia, dimensiunea, proprietățile optice și electrice, forma nanomaterialelor obținute au fost studiate prin diferite metode de caracterizare.

**Capitolul 6** cuprinde datele experimentale privind obținerea pulberilor de TiO<sub>2</sub> de dimensiuni nanometrice prin metoda sol-gel și metoda hidrotermală. Totodată este prezentată influența tratamentului termic și a precursorilor asupra formării fazelor metastabile și a dimensiunilor particulelor nanocristaline de TiO<sub>2</sub>.

**Capitolul 7** descrie cum prin două metode de sinteză, precipitarea și metoda hidrotermală, s-au obținut heterostructuri de tip core/shell ce au în componența lor ZnO și TiO<sub>2</sub>, oxizi semiconductori cu bandă interzisă largă (3,37 eV, respectiv 3,2 eV).

**Capitolul 8** conține partea care prezintă rezultate obținute în cadrul testărilor nanomaterialelor preparate și caracterizate în teză în realizarea celulelor solare sensibilizate cu colorant având ca semiconductori pulberile nanocristaline de ZnO și TiO<sub>2</sub> și heterostructurile de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnO.

**Capitolul 9** prezintă concluziile generale formulate pe baza rezultatelor obținute, totodată evidențiind contribuțiile originale.

**Bibliografia** cuprinde 315 de trimiteri bibliografice.

## PARTEA I

### 1. CONSIDERAȚII GENERALE. OXIDUL DE ZINC, ZnO, DIOXIDUL DE TITAN, TiO<sub>2</sub>, NANOSTRUCTURAȚI ȘI NANOCOMPOZITE DE TIP CORE/SHELL

Semiconductorii oxidici, categorie din care fac parte oxidul de zinc, ZnO, și dioxidul de titan, TiO<sub>2</sub>, au primit o atenție sporită în ultimele decenii, datorită proprietăților lor fotocatalitice, utile în numeroase aplicații. Printre acestea se numără: protecția mediului, energie regenerabilă etc. [1-2].

*Semiconductorul* este o substanță (un compus sau material solid) care în anumite condiții poate conduce curentul electric prin aplicarea din exterior a unei tensiuni electrice continue. Un material semiconductor prezintă o conductivitate a curentului electric situată între cea a unui izolator (aproape nulă) și cea a unui bun conductor [3]. Rezistivitatea electrică a semiconductorilor, la temperatura camerei, are valori cuprinse în intervalul  $10^{-2}$ - $10^9$  Ω·cm. Aceste valori se află între cele ale unui bun conductor,  $10^{-6}$  Ω·cm, și ale unui izolator,  $10^{14}$ - $10^{22}$  Ω·cm [4]. Purtătorii de sarcină într-un conductor sunt electronii, sensul curentului electric este dat de sensul de deplasare al electronului, iar creșterea temperaturii influențează în mod negativ viteza de deplasare a electronilor. În cazul semiconductorilor conductibilitatea sau rezistivitatea electrică este asociată cu noțiunea de *perechi electron-gol*, iar temperatura promovează, în acest caz, mobilitatea purtătorilor de sarcină, fiind favorabilă creșterii intensității curentului electric transportat prin semiconductor. Proprietatea de bază a unui solid semiconductor constă în trecerea de la izolator (atunci când sunt îndeplinite condițiile de echilibru) la conductor (prin aplicarea unui curent extern sau radieră UV, creșterea temperaturii). De aceea poartă numele de semiconductor.

Într-un semiconductor, a cărei funcționare este dictată de deplasarea purtătorilor de sarcină, legăturile dintre electronii de valență și atom pot fi rupte dacă electronii primesc o energie suficientă, numită *energie de activare*, pentru a tranzita în banda de conducție și astfel de a deveni electroni liberi. În procesele fotocatalitice, un fonon, cu o energie suficient de mare, este absorbit pe suprafața semiconductorului generând în acest mod o pereche electron-gol [5]. Acest comportament conduce la oxidarea substanțelor organice prin apariția unor radicali cu reactivitate ridicată [6].

Într-un semiconductor una sau două benzi sunt aproape pline (sau aproape goale), iar celelalte benzi sunt complet ocupate de electroni [4].

Semiconductorii de tip II-VI au în componența lor elemente din grupele II și VI din tabelul periodic. În aceste structuri, celula elementară include patru atomi din tipul II la colțurile unui tetraedru și fiecare din acești atomi este înconjurat de patru atomi de tipul VI, iar un atom de tipul VI este coordonat de patru atomi din tipul II.

Semiconductoarele de tip II-VI (sau A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, unde A este un element bivalent și B este un element hexavalent), au energia de activare (sau bandă de energie interzisă) în intervalul 1-3 eV [7], rezistivitate electrică scăzută și tranziții electronice directe bandă-bandă [8].

Banda de energie interzisă este situată între cel mai înalt punct din banda de valență și cel mai de jos punct din banda de conducție. Prin creșterea temperaturii, electronii sunt excitați și trec din banda de valență (BV) în banda de conducție (BC). În BV vor rămâne așa numitele *goluri*, sarcini pozitive. La zero absolut (0K), BC este liberă iar BV este ocupată complet, adică conductivitate nulă [4]. Altfel spus, banda de energie interzisă este acel interval de energie nepermisă pentru electroni care separă banda de valență de banda de conducție. Largimea benzii interzise exprimă energia necesară unui electron din banda de valență pentru a deveni liber.

Comportamentul semiconductor al unui material este puternic influențat de temperatură. La temperaturi scăzute, semiconductoarele devin izolatoare, iar la temperaturi ridicate devin bune conductoare. Categoria semiconductoarelor include o mare varietate de substanțe, printre care și oxizii.

## 1.1. Oxidul de zinc, ZnO

Oxidul de zinc, ZnO, poate fi considerat ca un semiconductor "vechi" care a atras atenția cercetătorilor datorită proprietăților sale. A fost studiat și folosit la scară largă încă din anul 1935 [9] și continuă să atragă atenția, găsindu-și noi aplicații. Totodată, fiind un semiconductor cu bandă interzisă directă de tip II - VI (sau A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>), cu o conducție de tip *n*, ZnO este numit de unele comunități științifice "material de viitor". La temperatura și presiunea normale cei mai mulți semiconductori binari de tip II-VI, pe bază de ZnO, au structura cristalină a wurtzitei. Sinteza monocristalelor de ZnO de tip p s-a dovedit a fi dificil de realizat [10], dar s-au obținut cu succes filme policristaline de tip p [11-13].

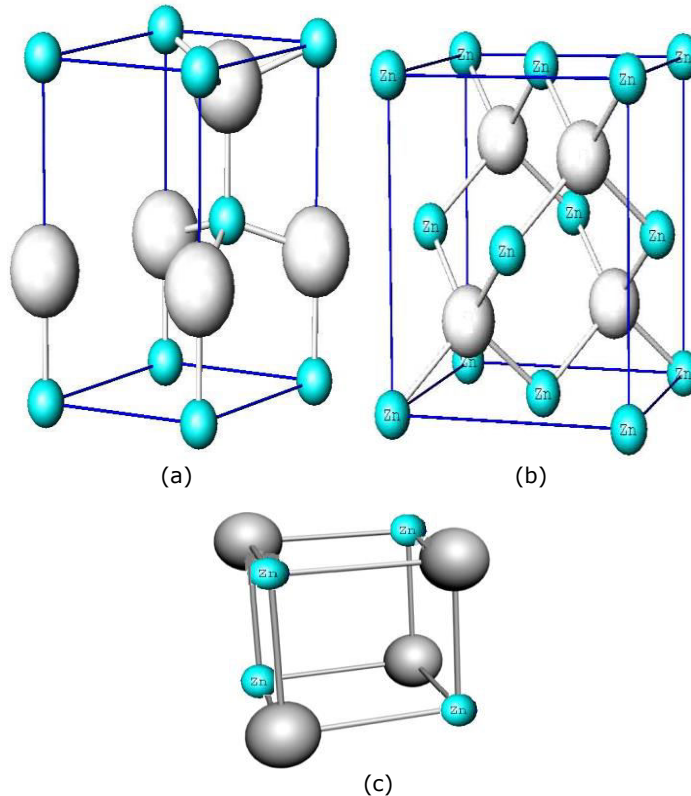
### 1.1.1. Caracteristici structurale ale nanomaterialelor de ZnO

Faza stabilă termodinamic a oxidului de zinc este aceea cu simetrie de tip *wurtzite*, dar acesta poate prezenta și alte structuri, de tip *zincblende* și *rocksalt* sau *Rochelle salt*.

*Wurtzita* este o **structură hexagonală**, **Figura 1.1.(a)**, aparține grupului spațial P6<sub>3</sub>mc cu parametrii de rețea  $a=b=0.3296 \text{ \AA}$  și  $c=0.52065 \text{ \AA}$ , unde, în condițiile unei structuri wurtzite ideale, raportul  $c/a$  are valoarea de 1.633. Dimensiunile fizice ale unei celule elementare într-o rețea cristalină sunt controlate de vectorii de translație, numiți și parametri de rețea. În general acești parametri sunt notați  $a$ ,  $b$  și  $c$ . Sunt folosiți și pentru a defini axele cristalografice care formează muchiile adiacente ale unui paralelipiped ( direcția parametrului  $a$  este reprezentată în planul bazei,  $b$  distanța până la vecinul de ordinul unu și ceste perpendicular pe bază) [4]. Pentru un cristal cu o *structură hexagonală*, *parametrii a și b sunt egali* ( $a=b \neq c$ ).

Energia benzii interzise a ZnO hexagonal (regiune de energie pentru care nu există orbite electronice de tip undă),  $E_g$ , are valoarea de 3.37 eV (la temperatura de 300 K), iar energia de legătură a excitonilor este de 60 meV [14]. Teoretic, energia benzii interzise crește în seria de calcogeni ZnTe → ZnSe → ZnS → ZnO [15]. Multe caracteristici specifice oxidului de zinc sunt determinate de faptul că,

printre elemente din grupa a VI-a, energia sa de ionizare în raport cu oxigenul este cea mai mare, ceea ce duce la o puternică interacțiune între orbitalii  $3d$ - (ai zincului) și orbitalii  $p$ - (ai oxigenului) [16]. Structura ZnO poate fi descrisă ca un număr de plane ale ionilor de  $O_2^-$  și  $Zn^{2+}$ , aranjate alternativ de-a lungul axei  $c$ , astfel încât fiecare ion de Zn este înconjurat de câte patru ioni de O situați în colțurile unui tetraedru, iar ionul de O este la rândul său înconjurat de 4 ioni de Zn, **Figura 1.1.(a)**.



**Figura 1.1.** Structuri polimorfe ale ZnO: (a) wurtzita, (b) zincblenda, (c) sare Rochelle (Rochelle salt sau rocksalt) [17]

Termenul *blende* provine de la ZnS, blenda, care poate cristaliza în rețea cubică sau hexagonală, **Figura 1.1.(b)**. Însă termenul se folosește cu precădere pentru semiconductori cu simetrie cubică. **Faza cubică a ZnO** se formează prin cristalizare din soluție la presiune ridicată, având proprietăți semiconductoare, cu energia benzii interzise de 2.7 eV [18]. **Structura blendei** este metastabilă și poate fi stabilizată numai prin creștere pe substraturi cubice, cum ar fi ZnS [19], GaAs/ZnS [20] sau Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si [21]. Simetria aparține grupului spațial F4-3m. Structura cubică de înaltă presiune s-a dovedit a fi metastabilă pentru perioade de timp mai mari chiar și la presiune normală și la o temperatură de peste 100°C [22].

**Sarea Rochelle** sau **Rocksalt** cu structură de tip NaCl, **Figura 1.1 (c)**, numită și **Sare Seignette** - nume dat după chimistul francez Pier Seignette, care în anul 1675 a determinat această structură - este o fază metastabilă ce poate fi

obținută la presiuni relativ ridicate. Aparține grupului de simetrie  $Fm\bar{3}m$ , iar structura are șase coordonate; cu toate acestea, nu poate fi stabilizată prin creșterea epitaxială [23].

### 1.1.2. Proprietățile oxidului de zinc

Oxidul de zinc prezintă o serie de proprietăți fizice, de importanță practică, mecanice, termice, vibraționale, optice, electrice.

Dintre proprietățile **mecanice** ale ZnO amintim: duritatea, constanta de rigiditate, piezoelectricitatea etc. Oxidul de zinc fiind un material solid, poate fi deformat atât în virtutea efectului forțelor externe cât și al forțelor interne (care se opun deformării externe și tind să aducă solidul la forma sa inițială, nedeformată, încercând să elimine „stresul” impus de tensiunea forțelor externe). Elasticitatea materialului permite recuperarea completă sau parțială în urma tensiunii [24].

Proprietățile **termice** arată răspunsul ZnO la schimbările de temperatură. La temperaturi diferite de zero absolut, atomii sunt în continuă mișcare, oscilând în jurul pozițiilor de echilibru. Proprietățile fizice ale ZnO depind de temperatură și pot fi corelate cu temperatura de topire, adică 1975 K, pentru ZnO [25]. Dintre parametrii termici comportamentali ai oxidului de zinc se pot aminti: coeficienții de dilatare termică (la temperatura camerei acești parametrii au valoarea  $\alpha_a = 4.75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  și  $\alpha_c = 2.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [26], iar la temperatura de 300 K valoarea acestor parametri este de  $\alpha_a = 4.31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  și  $\alpha_c = 2.49 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [27], conductivitate termică (în intervalul  $k = 0.6 - 1 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [28], căldura specifică ( la presiune constantă acest parametru are valoarea de  $C_p = 40,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [29], piroelectricitatea (valoarea experimentală a coeficientului piroelectric total al ZnO este  $-1.5 \mu\text{C m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ).

Proprietățile **vibraționale** ale ZnO pot fi studiate prin diferite tehnici, cum ar fi spectroscopie IR și Raman, iar cunoașterea acestor proprietăți permite o mai bună înțelegere a proprietăților mecanice și electrice ale cristalului. Sub incidența radiației din domeniul infraroșu molecula are o mișcare de rotație, iar în interiorul acesteia atomii componenți prezintă mișcări de vibrație. Când mișcarea de vibrație se propagă de-a lungul legăturilor, pe măsură ce aceste mișcări de vibrație se intensifică, legăturile dintre atomi se alungesc [30]. Legăturile interatomice pot avea mișcări de vibrație de deformare (atunci când unghiul dintre legături suferă o deformare) și de alungire (când vibrația se desfășoară de-a lungul legăturii). Mișcările de vibrație de deformare apar în cadrul moleculelor poliatomice (constituite din atomi diferiți) [31]. De subliniat este faptul că amplitudinea vibrațiilor crește cu temperatura [32].

Proprietățile **optice** sunt puternic influențate de structura benzii energetice și de dinamica parametrilor [33]. Energia benzii interzise,  $E_g$ , pentru faza wurtzita are valoarea de 3,37 eV, iar pentru zincblenda de 2,7 eV [18]. Metodele spectroscopice permit obținerea de informații despre material (structură, compoziție, straturi subțiri, etc.).

Proprietățile **electrice** ale ZnO, permit o mai bună cunoaștere a materialului privind utilizarea lui într-un domeniu larg de aplicații. Dintre proprietățile electrice ale oxidului de zinc amintim: energia de legătură a excitonului  $60 \times 10^{-3}$  [34], masa efectivă a electronului 0,24 (Hall) [35], masa efectivă a golului 0,59 (Hall) [36-37], mobilitatea golurilor variază între 0,0002 și 0,0023  $\text{m}^2/\text{Vs}$  [38-39], mobilitatea electronică calculată teoretic 0,03  $\text{m}^2/\text{Vs}$  [40]. Este un material abundent în natură,

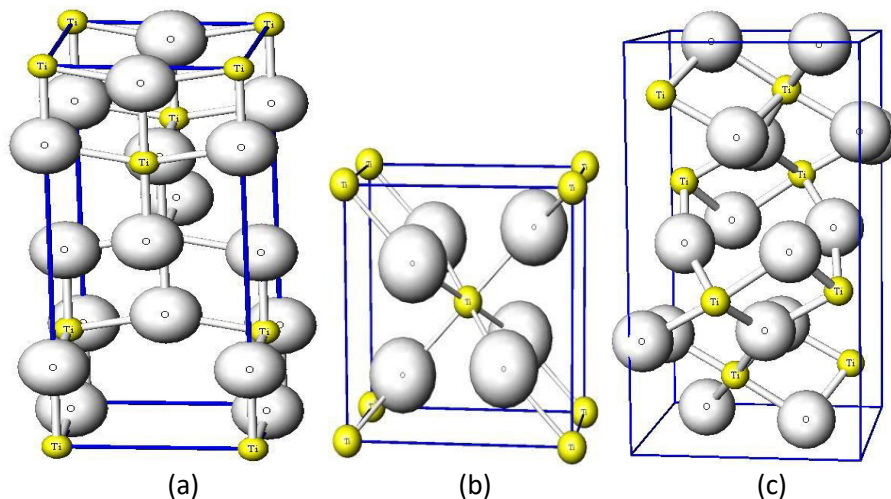
netoxic, care poate fi folosit cu succes în realizarea dispozitivelor optoelectronice, așa cum sunt celulele solare.

## 1.2. Dioxidul de titan, TiO<sub>2</sub>

Dioxidul de titan (TiO<sub>2</sub>) a făcut obiectul unor cercetări diversificate și aprofundate motivate de valoarea sa de întrebuințare. Din anul 1964 au apărut diverse publicații științifice care au avut ca subiect acest material [41]. Astăzi TiO<sub>2</sub> este folosit în tot mai multe aplicații și poate fi considerat un semiconductor aproape ideal datorită stabilității sale ridicate, proprietăților electrochimice [41], catalitice și fotocatalitice bune [43-44], sau datorită constantei dielectrice ridicate. TiO<sub>2</sub> este un semiconductor cu banda interzisă directă largă care se obține și se manipulează ușor, este netoxic și este puțin costisitor [45].

### 1.2.1. Caracteristici structurale ale nanomaterialelor de TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> se prezintă sub forma unei pulberi albe care aparține familiei de oxizi ai metalelor tranzitionale. În stare naturală se prezintă în trei forme cristaline: anatas (tetragonal), rutil (tetragonal), brookit (ortorombic) [46], **Figura.1.2.(a-c)**.



**Figura 1.2.** Structura cristalină a TiO<sub>2</sub>: (a) anatas, (b) rutil, (c) brookit [17]

*Anatasul*, TiO<sub>2</sub>, împreună cu faza brookit sunt cele două faze cristaline metastabile ale TiO<sub>2</sub>. Anatasul are o **structură tetragonală**, octaedrul TiO<sub>6</sub> fiind puțin deformat [47-48]. Celula elementară cristalină a anatasului aparține grupului spațial *I4<sub>1</sub>/amd*, iar parametrii de rețea sunt  $a = b = 3.7710 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.430 \text{ \AA}$  [49]. Faza anatas este mai stabilă decât faza rutil la 0K, dar diferența de energie dintre cele două faze este mică (de cca. 2 - 10 kJ / mol) [50]. Prezintă o fotoreactivitate crescută întrucât *nivelul Fermi* (separă nivelele energetice ocupate de cele neocupate la temperatura de zero absolut, 0K) este ușor mai ridicat. În cazul anatasului, capacitatea de absorbție a oxigenului este scăzută dar prezintă un grad de hidroxilare ridicat [51]. Pentru aplicații în domeniul celulelor solare, faza anatas

este preferată față de alte forme polimorfe datorită mobilității mai mari a electronilor, constantei dielectrice scăzute și a densității mici [52].

*Rutilul*, TiO<sub>2</sub>, are **structură tetragonală**, cu simetrie încadrată în grupul spațial *P42/mnm* [53]. Celula unitară conține șase atomi de O, iar octaedrul TiO<sub>6</sub> este ușor deformat (mai puțin deformat decât la anatas) [54]. Are densitatea 4.23 gm/cm<sup>3</sup>, energia benzii interzise 3.02 eV și parametrii de rețea  $a = b = 4.5933 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.9591 \text{ \AA}$  [49]. Această fază este stabilă termic și până la 60 kbar [55].

*Brookitul*, TiO<sub>2</sub>, are **structură octaedrică**, cu celula unitară formată din 8 atomi. Are o structură mai complicată, cu un volum mai mare ale celulei, este mai puțin densă față de celelalte structuri și este mai puțin utilizată pentru investigații experimentale [47]. Are valori ale parametrilor de rețea,  $a = 9.18 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.447 \text{ \AA}$  și  $c = 5.145 \text{ \AA}$  [56] și aparține grupului spațial *P<sub>bca</sub>*.

La temperaturi mai scăzute, structurile anatas și brookit sunt mai stabile, dar trec în structura rutil la temperaturi ridicate. Totodată, tranziția la faza rutil a structurilor anatas și brookit este favorizată de creșterea dimensiunii particulelor, ( $> 14 \text{ nm}$ ) [56]. La temperaturi mai mari de 700°C structura anatas trece în rutil.

Structurile anatas și rutil joacă un rol important în aplicațiile industriale, iar experimentele privind TiO<sub>2</sub> brookit sunt limitate [57].

Pe lângă aceste trei structuri polimorfe găsite în natură, TiO<sub>2</sub> mai poate avea și o **structură monoclinică** [58] dar și două alte faze suplimentare de înaltă presiune sintetizate din faza rutil - TiO<sub>2</sub> (II) [59] cu o structură PbO<sub>2</sub> și TiO<sub>2</sub> (H) [60], „hollandite”.

TiO<sub>2</sub> este un semiconductor cu bandă directă largă și cu valori ale energiei benzii interzise raportate de 3.2 eV pentru anatas, 3.02 eV pentru rutil, și respectiv de 2.96 eV pentru brookit [61], iar dioxidul de titan amorf are energia benzii interzise de aproximativ 3.2-3.5 eV [62].

### 1.2.2. Proprietățile dioxidului de titan

Proprietățile **termice** au un rol foarte important deoarece influențează morfologia, cristalinitatea, porozitatea și induce transformarea de fază. La temperaturi de peste 400°C are loc îndepărtarea materialelor organice. Suprafața specifică a TiO<sub>2</sub> variază în funcție de timpul și temperatura de calcinare, iar TiO<sub>2</sub> amorf se transformă în faza anatas. Transformarea fazei anatas în rutil are loc la temperatura de peste 700°C [63]. Trecerea dintr-o fază de cristalizare în alta este influențată și de condițiile de reacție, precursori, impurități, etc.

Proprietățile **optice** - TiO<sub>2</sub> se prezintă ca un fotocatalizator aproape ideal - ieftin, fotostabil în soluție și non-toxic [58], indice de refracție ridicat (2,6-2,9) [58, 64]. Banda de valență a TiO<sub>2</sub> este compusă din orbitali de tip 2p de oxigen hibridizați cu orbitali 3d de titan, în timp ce banda de conducție conține doar orbitalii de titan de tip 3d [65]. Prin expunerea dioxidului de titan la lumină UV (prezintă sensibilitate pentru acest domeniu [66]), electronii din banda de valență sunt excitați în banda de conducție lăsând în urmă goluri (sarcini pozitive). Electroni (e-) excitați din banda de conducție, aflați acum într-o stare pur 3d, și paritate diferită a celor două tipuri de sarcini, conduc la o scădere a probabilității de tranziție a electronilor din banda de valență ducând astfel la o reducere a probabilității de recombinare dintre electroni și goluri [67]. Structura de cristalizare anatas a TiO<sub>2</sub> este considerată a fi fotocatalitic activă [68].

Proprietățile **electrice** ale TiO<sub>2</sub> nanostructurat: *energia benzii interzise* pentru fiecare structură cristalină (3.2 eV pentru anatas, 3.02 eV pentru rutil, și respectiv de 2.96 eV pentru brookit [61]), *conductivitatea electrică* ridicată [69] -



care depinde invers proporțional de presiunea parțială a atomilor de oxigen la temperaturi diferite [70], *energia de activare* pentru conductivitatea electrică care la temperatura camerei are valoarea de 0.07 eV [71], energia directă a excitonului de 3.68 ~ 3.90 eV pentru anatas [72], respectiv 3.57 eV pentru rutil [73], constanta dielectrică mare ( $\epsilon_r \approx 60-100$ ) [74-75], fiind un material semiconductor, rezistivitate electrică  $\rho$  [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ] este cuprinsă în intervalul ( $10^{-3} \div 10^{10}$ ) și scade odată cu creșterea temperaturii.

### 1.3. Materiale nanostructurate pe bază de oxidul de zinc sau/și dioxid de titan

După cum s-a arătat, majoritatea utilizărilor se bazează pe compoziția și structura cristalină a compușilor sau a materialelor. Proprietățile morfologice și structurale joacă un rol determinant în diversificarea, optimizarea și apariția unor proprietăți unice ale materialelor. De exemplu divizarea unei pulberi la nivel nanometric atrage proprietăți neobișnuite, neîntalnite la același material, cu aceeași identitate chimică, dar în stare monolitică (bulk). Conform IUPAC, un material *nanometric* sau *nanostructurat* este acel material care are cel puțin o dimensiune cuprinsă în intervalul 1-100 nm ( $10^{-9}$  m) [76]. Unele dintre aceste materiale cu dimensiuni nanometrice, nanomateriale sau nanostructuri, există în natură, iar altele pot fi obținute prin sinteze de laborator. Nanostructurile au proprietăți optice și electrice particulare datorită structurii lor de ordin nanometric [77]. Mărimea și forma particulelor pot fi reglate prin tehnici de sinteză îmbunătățind proprietățile nanomaterialului. Astfel aceste nanomateriale pot fi utilizate în dispozitive fotocatalitice cum sunt celulele solare. [78] Nanostructurile sau nanocristalele din metale, semiconductori oxidici, se bucură de un interes ridicat datorită proprietăților lor mecanice, electrice, magnetice, optice, dar și al altor proprietăți chimice [79-80]. Suprafață specifică mare a nanostructurilor asigură o putere de difuzie mare, în special la temperaturi ridicate. Dimensiunile particulelor oxidul de zinc și cele ale dioxidului de titan, se pot controla prin diferite metode de sinteză obținându-se nanomateriale sau nanostructuri cu proprietăți remarcabile utilizate în tot mai multe aplicații, cum este și energetica solară. Materialele oxidice semiconductoare  $\text{TiO}_2$  și  $\text{ZnO}$  au atras atenția pentru activitatea lor fotocatalitică cu aplicații și în degradarea poluanților organici, autocurățare și purificarea apelor etc [46]. Materialele nanostructurate pe bază de  $\text{ZnO}$  prezintă o foarte bună absorbție în UV și posibilitatea de autocurățare, proprietăți datorate caracterului semiconductor [81].

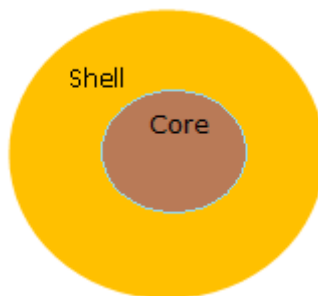
Datorită dimensiunilor reduse ale particulelor, nanostructurile prezintă proprietăți semnificativ îmbunătățite comparativ cu cele ale materialelor cu dimensiuni macrometrice. Scăderea dimensiunii particulelor în intervalul ce definește domeniul nanometric, 1-100 nm, conduce la o scădere puternică a *punctul de topire*. Nanomaterialele se topesc la temperaturi de sute de grade mai mici decât materialele în stare monolitică (bulk). Acest comportament al nanostructurilor este pus pe seama suprafeței specifice mari, ceea ce conduce la modificări importante ale proprietăților lor termodinamice și termice [82]. Toate nanostructurile au o *rezistență mecanică* ridicată în comparație cu macrostructurile [83]. Capacitatea de dispersia a suprafețelor crește datorită reducerii dimensiunii particulelor, ceea ce conduce la o creștere importantă a rezistivității electrice totală. Conversia materialelor la scală nanometrică crește perfecțiune cristalului (sau reduce defectele), ceea ce are ca rezultat modificarea proprietăților optice; crește decalajul

de bandă pentru marginea de absorbție a nanoparticulelor, se deplasează spre lungimi de undă mai scurte. De asemenea sunt îmbunătățite interacțiunile dintre nanoparticule care depinde de natura chimică a suprafeței și proprietăți de transport electric ale acestor particule care nu mai sunt dependente de proprietățile materialului în stare monolitică, etc.

#### 1.4. Sisteme de tip core/shell

Interpretând cele două cuvinte, *core* (miez, nucleu) și *shell* (înveliș, scoară, carcasă), aceste sisteme pot fi numite sisteme de tip miez-înveliș [84] sau sisteme de tip core/shell. Sistemele core/shell sunt acea clasă de particule care conțin un miez și un înveliș care au proprietăți intermediare între cele ale moleculelor mici, individuale și cele de vrac ale semiconductorilor cristalini, **Figura 1.3**.

Miezul și învelișul pot fi din materiale diferite sau din același material cu structuri diferite. Structura acestor sisteme poate fi foarte variată. Dacă considerăm că un astfel de sistem conține nanoparticule sferice, atât miezul cât și învelișul pot fi compuse dintr-o singură sferă sau o aglomerarea de mai multe sfere mici [85].



**Figura 1.3.** Schemă a unei nanoparticule de tip core/shell

În ultimii ani, sistemele core/shell au fost mult studiate de cercetătorii în domeniu ca urmare a trecerii de la microparticule la nanoparticule, acest lucru ducând la schimbări importante în proprietățile fizice și chimice ale unui material. Într-un sistem core/shell dimensiunile nanostructurilor sunt sub 100 nm sau cel puțin o dimensiune trebuie să fie cuprinsă în intervalul 1-100 nm [86].

Sistemele core/shell conțin cel puțin două materiale semiconductoare într-o structură de tip „ceapă” [87] importante datorită proprietăților unice ce permit utilizarea lor în multiple domenii de aplicații. Pentru aplicații în fotocataliză, este de dorit ca atât miezul cât și învelișul să aibă structuri poroase [88]. Aceste nanocristale sunt compuse dintr-un material ce compune miezul unui semiconductor și un înveliș al unui material semiconductor. Nanostructurile de tip core/shell sunt de obicei sintetizate prin diferite metode de sinteză în două etape. Prima dată se obține miezul, ca apoi învelișul să fie depus pe particulele de bază. Prin prepararea sistemelor core/shell se ține cont de proprietățile diferitelor materiale și de structuri cu scopul de a se obține un efect sinergic, stabilizarea particulelor active sau pentru a realiza proprietăți biocompatibile [89]. Un control precis al dimensiunii, formei și compoziție nucleu/înveliș permite lungimii de undă de emisie să fie reglată pe o gamă mai largă de lungimi de undă față de semiconductorii individuali [90]. Pentru

obținerea nanoparticulelor core/shell se folosesc metode de sinteză care permit un control mai bun al mărimii, formei și distribuției dimensiunale ale particulelor [91]. Astfel de metode sunt precipitarea chimică, sol-gel, hidrotermală, microemulsie, etc.

Posibilitatea de a regla proprietățile optice ale miezului semiconductor, precum lungimea de undă, fluorescența, randamentul cuantic, durata de viață, dar și o creștere de tip epitaxial al învelișului pentru un alt semiconductor, au condus la creșterea numărului de sinteze chimice ale acestor nanomateriale cu scopul de a fi utilizate în diferite aplicații [92].

Învelișul (shell-ul) protejează miezul optic activ de mediul înconjurător, făcând nanocristalele mai puțin vulnerabile la schimbările de mediu și foto-oxidative ducând astfel la o creștere a randamentului cuantic [93].

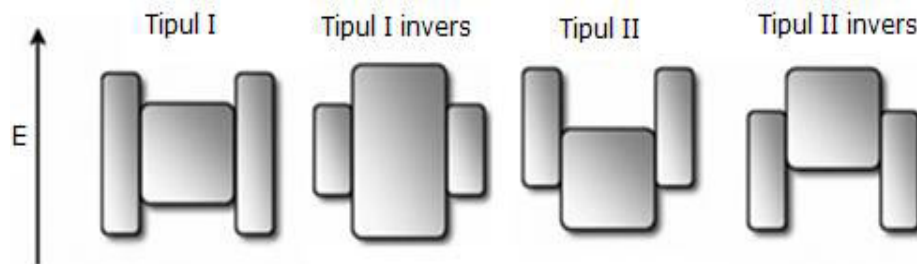
Tehnicile de sinteză permit obținerea sistemelor core/shell cu particule ce au o varietate de forme, cum ar fi sferice (cea mai uzuală formă), cubice [94], prismatice [95], hexagonale [96], octaedrice [97], tije [98], tubulare [99], filiforme [100], etc. Proprietățile nanoparticulelor sunt legate atât de mărimea, cât și forma acestora.

#### 1.4.1. Clasificarea sistemelor de tip core/shell

Posibilitatea combinării materialului nucleului (miezului) cu materialul învelișului permite obținerea sistemelor core/shell de diferite tipuri: metal/metal diferit, metal/nemetal, nemetal/metal, metal/polimer, polimer/metal, nemetal/nemetal diferit, polimer/nemetal, nemetal/polimer, polimer/polimer diferit.

Una din clasificările sistemelor core/shell este dată de alinierea nivelelor energetice, **Figura 1.4.**, astfel [101]:

- a) cu bandă de aliniere de tip I – unde banda interzisă a învelișului este mai mare decât a miezului; atât electronii, cât și golurile se găsesc în miez;
- b) cu bandă de aliniere inversată de tip I – banda interzisă a învelișului este mai mică decât cea a miezului; în funcție de grosimea învelișului, electronii și golurile sunt limitați parțial sau total în înveliș;
- c) cu bandă de aliniere de tip II (și II invers) – marginea benzii de valență sau marginea benzii de conducție a învelișului este localizată în banda interzisă a miezului. Astfel de nanomateriale prezintă randamente cuantice scăzute și pot fi destul de sensibile la mediul înconjurător.



**Figura 1.4.** Reprezentarea schematică a nivelelor energetice pentru sistemele de tip core/shell [101]

În anul 2012 cercetătorii indieni Rajib Ghosh Chaudhuri și Santanu Paria au clasificat sistemele de tip core/shell astfel [89]:

- a) anorganic/anorganic diferit – cea mai importantă clasă de sisteme de tip core/shell (aici fiind cuprinse și sistemele de tip core/shell semiconductoare);
- b) anorganic/organic;
- c) organic/anorganic;
- d) organic/organic diferit;
- e) miez/multiînveliș

Față de sistemele de tip core/shell cu înveliș monostrat, sistemele core/shell care conțin multiple straturi ale învelișului îmbunătățesc răspunsul la acțiunea unor parametri structurali și a unor caracteristici electrice (bandă interzisă, bandă de aliniere). Compozitele core/shell/shell oferă o mai bună stabilitate împotriva foto-oxidării, dar și un randament cuantic mai mare decât compozitele core/shell. Utilizarea unei astfel de nanostructuri core/shell/shell (miez/înveliș/înveliș) a fost propusă prima dată pentru nanomaterialul CdSe/ZnSe/ZnS [102].

Printre diversele tipuri de oxizi semiconductori, ZnO și TiO<sub>2</sub> sunt materiale cu bandă largă (3.37 eV, respectiv 3.2 eV). Încorporarea acestor două materiale într-o structură integrată este de mare ajutor, deoarece compozitul obținut are proprietățile fizice și chimice mult îmbunătățite [103].

#### **1.4.2. Proprietățile sistemelor de tip core/shell**

Sistemele de tip core/shell, au proprietăți diferite față de cele monolitice, care pot fi utilizate în domenii mult diversificate: electronic, biomedical, farmaceutic, în optică și cataliză. Se obțin proprietăți destul de diferite în urma oricărei schimbări în constituția materialului sau a raportului dintre miez și înveliș. Învelișul poate modifica proprietățile miezului (stabilitatea termică, scăderea reactivității) ducând astfel la o mai bună stabilitate a particulei în ansamblu [104].

Proprietățile lor variază de la un material la altul, iar printr-un control precis al compoziției, dimensiunii, respectiv al formei miez/înveliș, lungimea de undă de emisie poate fi reglată pe o gamă mai largă de lungimi de undă față de nanomaterialele individuale neacoperite [105].

Prin acoperirea suprafeței nanoparticulelor cu un strat subțire de alte materiale, acestea prezintă proprietăți îmbunătățite față de nanoparticulele neacoperite nefuncționalizate, cum ar fi: modificarea suprafeței, capacitatea de a crește funcționalitatea, stabilitatea, dispersia, eliberarea controlată a miezului, reducerea consumului de materiale prețioase, etc. Învelișul oferă protecție împotriva degradării foto-oxidative și a schimbărilor de mediu [101].

Semiconductorii oxidici de bandă largă ZnO și TiO<sub>2</sub> sunt utilizați pe scară largă în detectoare UV, iar pentru o mai bună eficiență a acestor dispozitive se folosesc sistemele de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub> pe bază de heterojoncțiune (interfața dintre două straturi sau regiuni semiconductoare cristaline diferite). TiO<sub>2</sub> și ZnO sunt buni candidați pentru a forma heterostructuri cu proprietăți mai bune decât cele ale nanomaterialelor individuale [106]. Electronii și golurile fotogenerate din sistemele de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub> pot fi separați efectiv din banda lor de aliniere; acest lucru poate spori foarte mult durata de viață a purtătorilor de sarcină [107].

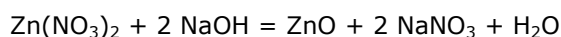
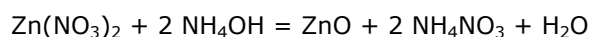
## 2. METODE DE SINTEZĂ ȘI CARACTERIZARE A NANOSTRUCTURILOR

### 2.1. Metode de sinteză a pulberilor nanocristaline și a sistemelor de tip core/shell

#### 2.1.1. Metoda precipitării

Metoda precipitării este des utilizată în obținerea oxizilor, fiind o metodă prin care, în funcție de sărurile folosite, se pot forma particule de dimensiuni foarte mici (de la câțiva micrometri până la câțiva nanometri). Prin această metodă, sărurile anorganice sunt amestecate într-un mediu apos, în care sunt solubile, prin reacții chimice se obține astfel un precipitat (oxizi, hidroxizi, carboxizi, sau alte combinații complexe) care este maturat pentru a definitiva reacția, decantat, filtrat, spălat prin hârtie de filtru cu apă distilată sau alcool pentru a îndepărta total substanțele solubile, apoi este uscat în etuvă. În cazul în care prin precipitare nu se ajunge la substanța dorită (de ex. oxid) sau la structura finală, precipitatul este supus tratamentului termic, în cuptorul de calcinare la o temperatură stabilită de metoda de lucru.

Formarea precipitatului este rezultatul unei reacții chimice. Exempu de reacție chimică implicată în procesul de precipitare este cea dintre azotatul de zinc și hidroxidul de amoniu, sau azotatul de zinc și hidroxidul de sodiu, formând un precipitat alb de oxid de zinc.



Precipitarea este o metodă de sinteză simplă, ce se caracterizează prin viteze de reacție mari, obținerea compușilor oxidici cu compoziție stoichiometrică [108]. Pentru **sinteza oxizilor, prin reacțiile de precipitare** se poate obține în mod direct oxidul dorit sau se obține precursorul care va trebui uscat, calcinat, etc.

În urma reacției de precipitare se obțin, de cele mai multe ori, produși amorfi cu precădere atunci când se lucrează la o temperatură apropiată de temperatura camerei.

Morfologia și granulometria particulelor sunt influențate de condițiile de reacție care guvernează procesul de amestecare. Dintre aceste condiții de reacție se pot aminti: adăugarea reactantului, timpul, viteza de agitare, etc.

Prin metoda termică se descompun substanțe obținute prin precipitare, proces care trebuie controlat.

Se mai utilizează și metoda precipitării asistate de ultrasunete [109] (agitarea rapidă a produșilor de reacție prin ultrasonare) și metoda precipitării

asistate de microunde [110] (încălzirea rapidă a produșilor de reacție folosind microundele).

### 2.1.2. Metoda sol-gel

Metoda sol-gel este cunoscută de la jumătatea anilor 1800, studiată mai mult în anii 1930, iar în anul 1939 Geffcken a adus contribuții importante în aplicarea și implementarea acestei metode. În anii 1990 a fost publicat un număr foarte mare de lucrări științifice având ca metodă de sinteză metoda sol-gel [111].

Metoda sol-gel se folosește pentru obținerea materialelor solide prin reacții de policondensare a derivaților hidrolizați ai unor precursori de tip alcoxi. Tipul precursorilor utilizați este unul din criteriile de definire a tehnicii sol-gel și anume, procesarea sol-gel presupune o tehnică în care cel puțin unul din precursori este un alcoxid. Este utilizată pentru fabricarea de oxizi metalici și poate fi aplicată unei game largi de materiale, putând deasemenea controla forma, dimensiunile și distribuția particulelor. Procesul implică conversia monomerilor (compuși organici cu masă moleculară mică și compoziție simplă, ce pot forma polimeri sau copolimeri) într-o soluție coloidală (sol), care acționează ca precursor pentru o rețea integrată (sau gel) a particulelor discrete sau polimerilor. Faza în care se formează sol-ul este foarte importantă și este puternic controlată de condițiile de reacție ce influențează vâscozitatea acestuia.

La baza metodei stau reacțiile de hidroliză și condensare ale unor precursori adecvați (caracterizați prin prezența unui cation metalic înconjurat de diferiți liganzi.

Metoda sol-gel variază în funcție de natura ligandului :

*a. Metoda precursorilor organici* – sunt utilizați compuși în care cationul metalic este înconjurat de liganzi organici, metodă alcoxidică.

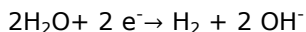
*b. Metoda precursorilor anorganici* – sunt utilizați săruri metalice ca și precursori; este o metodă non-alcoxidică.

Metoda sol-gel se desfășoară în mai multe etape:

- *hidroliză* (sau formarea gelului) – obținerea „soli”- lor care sunt sisteme coloidale cu un grad ridicat de dispersie;

- *condensarea* – proces de gelifiere;
- *maturarea gelului*;
- *uscarea* – evaporarea superficială a umidității,
- *sinterizarea*.

Procesele fundamentale în metoda sol-gel sunt hidroliza și condensarea. Prin hidroliză molecula de apă este scindată în hidroxil (-OH) și hidrogen (H), iar prin condensare ionul hidroxil (-OH) este acceptat pentru a forma apa ( proces invers hidrolizei). Reacția de hidroliză este:



### 2.1.3. Metoda hidrotermală

Metoda hidrotermală este o metodă de sinteză tot mai des folosită în obținerea nanoparticulelor. Prima lucrare științifică având ca metodă de sinteză metoda hidrotermală a fost publicată în anul 1845, când a fost raportată obținerea

cu succes a cristalelor de cuarț prin transformarea acidului silicic [112]. În anul 1880, Hannaz a sintetizat diamantul artificial prin această metodă [113].

Pentru metoda hidrotermală se folosește un recipient de reacție numit autoclavă cu capsulă de teflon ce permite obținerea nanoparticulelor. Autoclava trebuie să susțină solvenul puternic coroziv la temperatură și presiune ridicată pentru un timp destul de lung. Astfel rezistența la coroziune este un prim factor în alegerea materialului autoclavei (oțel inoxidabil, titan, nichel, fier, cobalt, etc.). Pentru a evita coroziunea, autoclava este acoperită cu un material non reactiv - teflon. La temperaturi sub 300°C și presiune sub 250 bari, teflon este cea mai folosită capsulă pentru autoclavă; pe măsură ce temperatura crește, căptușeala (capsula) de teflon se extinde și se obține o etanșare ermetică a autoclavei. Autoclava trebuie să fie ușor de asamblat, rezistentă la presiune și temperatură ridicată, etanșe, inertă la acizi, baze și agenți de oxidare, suficient de lungă pentru a obține un gradient de temperatură dorit.

Sinteza poate avea loc direct în vas sau într-un vas de sticlă, iar suspensia obținută mutată în autoclavă [114]. Solventul folosit este apa, unul dintre cei mai importanți solvenți prezenți în natură în cantitate abundentă, ieftin, volatil). După ce s-a obținut suspensia, autoclava se închide ermetic și se introduce în etuvă. După atingerea temperaturii necesare și a timpului de autoclavare, precipitatul este spălat, filtrat, uscat în etuvă.

Avantajul metodei hidrotermale este că poate fi combinată cu alte procese, cum ar fi: *microunde* (timpul de sinteză este mult mai scurt - reducerea consumului de energie; permite controlul temperaturii prin generatorul de microunde și reduce inerția termică, adică câmpul termic în mediul de reacție este mai bine controlat) [115-116], *electrochimice* (folosind sistem de electrozi, contraelectrozi și electrozi de referință), *ultrasunete* (nanoparticulele astfel obținute au o dispersie dimensională mică, este redus timpul de cristalizare, majoritatea reacțiilor au loc în fază lichidă în condiții omogene sau heterogene) [117], etc.

ZnO este un material atractiv datorită varietății mari ale domeniilor de aplicații, inclusiv pigmenți, catalizatori, etc. Compoziția și concentrarea precursorilor au efecte hotărâtoare asupra diferitelor morfologii ale ZnO în sistemul apos investigat.

Există o mulțime de moduri pentru sinteza pulberilor micro/nano de ZnO, iar procese chimice umede sunt de interes deosebit, datorită simplității lor și a temperaturii scăzute [118]. Metoda hidrotermală este o metodă chimică umedă, relativ simplă de preparat particule micro/nano cu diferite morfologii și are avantajele sale unice de simplitate, temperatură scăzută și randament ridicat [119]. În plus, prin această metodă se pot produce particule micro/nano cu diferite morfologii și o calitate mai bună a cristalului, fără să se folosească catalizator metalic sau șablon; este un proces simplu și economic.

Deasemenea, prin metoda hidrotermală se pot obține particule de dioxid de titan de forme și mărimi dorite, cu grad ridicat de cristalinitate și omogenitate. În general, folosind această metodă se obțin particule de TiO<sub>2</sub> la presiuni mai mici 100 bari și temperaturi mai mici 200°C, fiind posibil astfel folosirea autoclavelor simple, prevăzute cu căptușeală de teflon [120].

Recent, Hernandez și colab. [121] au raportat o procedură în două etape pentru sinteza nanomateriale de tip core-shell ZnO / TiO<sub>2</sub>: în primul rând stratul ZnO a fost sintetizat prin metoda hidrotermală și apoi nanoparticulele de tip core-shell au fost sintetizate prin metoda sol-gel. Shao și colab. [107] a folosit un procedeu în două trepte: metoda hidrotermală de sinteza nanomaterialelor ZnO, iar apoi nanofire ZnO/TiO<sub>2</sub> core-shell au fost preparate prin tehnică atomică de

depunere. Wang și colab. [122] au sintetizat ZnO/TiO<sub>2</sub> nanoparticule core-shell prin metoda hidrotermală, într-o singură treaptă, nanoparticulele fiind utilizate pentru aplicații fotocatalitice.

Această metodă permite controlul morfologiei și a dimensiunii particulelor, omogenitatea fazei, favorizează reducerea gradului de aglomerare dintre particule, puritate înaltă, etc. Este o metodă facilă, ieftină, folosită în tot mai multe domenii, permițând obținerea cristalelor de înaltă calitate.

## 2.2. Metode de caracterizare a pulberilor nanocristaline și a sistemelor de tip core/shell

După procesul de sinteză a nanomaterialelor se impune o caracterizare riguroasă a acestora folosind tehnici adecvate. Investigarea pulberilor nanocristaline de ZnO, TiO<sub>2</sub>, respectiv a nanomaterialelor de tip core/shell obținute în laboratoarele **Institutului INCEMC Timișoara** a fost realizată prin diferite tehnici de imagistică non-distruitive și microscopice, ce caracterizează morfologia, dimensiunile și compoziția materialelor. Astfel am folosit metode precum: Microscopie electronică de baleiaj (SEM)/spectrometru cu energie dispersivă de raze X (EDAX), Microscopie electronică de transmisie (TEM), Difracția de raze X (XRD). Tehnica microscopică SEM studiază morfologia materialului la nivel local (suprafața), în timp ce tehnicile TEM și de difracție RX sunt aplicate pentru a obține o caracterizare din punct de vedere al structurii cristaline. Materiale studiate au fost caracterizate și prin tehnici spectroscopice: Spectroscopia UV-Vis, Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), Spectroscopia de emisie luminescentă (PL), precum și prin Metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET).

### 2.2.1. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)/spectrometru cu energie dispersivă de raze X (EDAX)

Cu ajutorul microscopului electronic se obțin imagini mărite ale probelor examinate. Microscopul electronic (SEM) produce mărirea de peste 100.000 de ori a obiectului studiat, oferind imagini de înaltă rezoluție în format digital și folosește un fascicul de electroni ce permite analiza obiectelor de dimensiuni foarte mici.

Microscopul electronic funcționează astfel:

- sursa de electroni – formează și emite fasciculul de electroni;
- sistem de lentile - fasciculul intră în sistem de lentile electromagnetice pentru a deveni foarte îngust, diametru sub 100 Å;
- fasciculul este focalizat pe suprafața probei;
- fasciculul baleiază suprafața obiectului de studiat (ce se poate face direcționând fasciculul de electroni pe două direcții perpendiculare sau deplasând mecanic proba în fasciculul menținut fix);
- unitate de scanare - semnalul generator de scanare, modulată prin detectarea semnalului de către sistem, produce imaginea pe ecran;
- unitate de detectare - sistemul de detectare preia semnalele (trei tipuri de bază de semnal: electroni secundari, backscatter electroni și raze X), le convertește într-un semnal electric amplificat care este trimis la calculatorul de control și afișate pe monitor.

*Inspec S* este utilizat pentru analiza calitativă (SEM) și cantitativă (EDAX) a materialelor, astfel că **probele au fost examinate cu** ajutorul acestui microscop



capabil să capteze o parte cât mai mare a radiației X emisă de proba ce a fost bombardată de fasciculul incident de electroni, dar și de a caracteriza lungimile de undă sau energiile acestor radiații pentru a depista elementele care le-au declanșat **Figura 2.1.**



**Figura 2.1.** Microscopul electronic de baleiaj de tip Inspect S

Microscopia electronică de baleiaj furnizează următoarele informații:

- forma și distribuția mărimii cristalului;
- posibilitatea examinării unor probe cu dimensiuni mai mari, fără a fi necesară o pregătire tehnică impusă;
- puritatea fazelor;
- claritate mare la cca 0,8 mm;
- imaginea obiectului poate fi mărită de 20-50.000 de ori (în anumite situații chiar și de 100.000 de ori) fără a fi afectată claritatea imaginii;
- rugozitate relativă;
- identificarea speciilor necunoscute;

Microscopia electronică de baleiaj este tot mai des folosită în domeniul nano/microtehnologiilor, această tehnică de analiză fiind astfel folosită în multiple și variate aplicații [123].

### **2.2.2. Microscopie electronică de transmisie (TEM)**

Microscopia electronică de transmisie iluminează proba folosind un fascicul de electroni, care pentru a traversa proba are nevoie de energii de accelerare mari ale electronilor.

Primul microscop electronic de transmisie a fost construit în anul 1931 de către Ruska E. și Koll M. [124]. În 1937, cei de la Siemens interesați să dezvolte un microscop electronic industrial, au început colaborarea cu Ruska [125].

În microscopul electronic cu transmisie, tunul electronic, poziționat în partea superioară, emite un fascicul de electroni ce este apoi accelerat în câmp electric la o

diferență de potențial cuprinsă între 100-400 kV [126]. Proba este străbătută de un fascicul foarte subțire de electroni focalizat astfel de un set de lentile electromagnetice.

Pentru analiza nanomaterialelor de tip core/shell s-a folosit microscopul electronic cu transmisie de tipul Tecnai Twin XT G2/200 kV, prezentat în **Figura 2.2**.



**Figura 2.2.** Microscopul electronic cu transmisie de tip Tecnai Twin XT G2/200 kV

Microscopul are capacitatea de a determina pozițiile atomilor din structura materialelor analizate, acesta fiind un avantaj ce face ca microscopul electronic de transmisie să fie utilizat cu succes pentru cercetarea și dezvoltarea din domeniul nanotehnologiilor. De asemenea cu acest tip de microscop putem: studia forma de cristalizare, analiza structuri interne al materialelor studiate (rezoluția  $1,4-3 \cdot 10^{-10}$  m) , determina compoziția elementală a probelor examinate, mări imaginea de până la 1000.000 de ori și studia materiale cu granulații de până la  $10^{-10}$  m.

### **2.2.3. Difracția de raze X (XRD)**

Difracția de raze X este o metodă nedistructivă ce studiază natura fazelor cristaline. Descoperirea, în anul 1912 de către Bragg W. H. și Bragg W.L., și studierea radiației X a adus o contribuție importantă în dezvoltarea fizicii, îndeosebi în mecanica cuantică, permițând confirmarea experimentală a teoriei cristalografiei. În anul 1969 s-a folosit o metodă computerizată pentru a calcula figurile de difracție ce permit studierea structurilor cristaline ale pulberilor [127].

Această tehnică poate fi aplicată cu succes în diferite domenii precum: fizică, chimie, biologie, mineralogie, diferite domenii industriale, etc. Difracția de raze X oferă informații pentru a determina dimensiunile medii ale cristalelor, aranjamentul atomilor într-o structură cristalină, cristalinitatea, defectele din cristal, textura (orientarea cristalelor) filmelor subțiri, multistraturi, determinarea parametrilor de

rețea, precum și alți parametri structurali. De asemenea prin XRD se obțin informații despre corelațiile spațiale între atomii într-un singur strat, despre natura corelațiilor inter-strat, despre numărul și dimensiunile straturilor [128].

Prin XRD se evidențiază legătura dintre împrăștierea radiației și așezarea în spațiu a atomilor materialului studiat. Trimițând un fascicul de radiații X pe un ansamblu de atomi, aceștia vor difracta unda incidentă cu care interacționează. Apare împrăștierea elastică (lungimea de undă nu se modifică, nu se pierde energie) și cea neelastică (care are rolul cel mai important).

Difracția are loc prin interferență pozitivă a radiației reflectate numai atunci când undele, împrăștiate de planele paralele, se amplifică între ele. Adică atunci când sunt îndeplinite condițiile date de formula lui Bragg [129]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.1)$$

unde:  $n$  - ordinul fazei,  $\lambda$  - lungimea de undă,  $d$  - distanța interplanară,  $hkl$  - indici Miller pentru diferite plane de cristalizare,  $\theta$  - unghiul format de fasciculul incident cu planele reticulare.

Această metodă are numeroase avantaje: este nedistructivă, analizele se fac în condiții ambientale, probele nu necesită pregătire sau doar o pregătire minimă, se utilizează o cantitate mică de probă, oferă informații importante despre structura substanțelor, timp redus de achiziție a datelor, permite determinarea orientării preferențiale a fazelor, analiza cantitativă a conținutului fazelor cristaline [130].

Pentru analiza probelor obținute s-a folosit un difractometru cu raze X de tipul X'Pert Pro MPD (PANalytical) ce este prevăzut cu tub de raze X cu anod de Cupru, **Figura 2.3.**



**Figura 2.3.** Difractometru de raze X de tipu X'Pert Pro MPD

#### 2.2.4. Spectroscopia UV-Vis

Lungimea de undă vizibilă acoperă un domeniu de aproximativ 400-800 nm. Cea mai lungă undă vizibilă este de culoare violet, iar cea mai scurtă este roșie [131]. Spectrul vizibil reprezintă o mică parte din spectrul radiației electromagnetice. Cea mai mare parte a radiației care ne înconjoară nu poate fi văzută, dar poate fi detectată cu anumite instrumentele de detectare. **Spectrul electromagnetic** variază de la lungimi de undă foarte scurte (inclusiv gama și raze X) la lungimi de undă foarte lungi (microunde și unde radio).

Spectroscopia ultraviolet-vizibil (UV-Vis) este o tehnică analitică care investighează absorbția, reflexia sau transmisia în domeniul spectral ultraviolet-vizibil. Adică, folosește lumina vizibilă și pe cea din UV apropiat și infraroșu apropiat (NIR). Absorbția sau reflexia în spectrul vizibil afectează direct culoarea percepută [132].

Prin această metodă este comparată intensitatea luminii incidente cu cea a luminii ce traversează proba. Raportul dintre cele două intensități este numit transitanță și reprezintă opusul absorbției [133].

Când moleculele din probă sunt expuse la lumină având o energie care corespunde unei posibile tranziții electronice în moleculă, o parte din energia luminoasă este absorbită, iar electronul va ajunge pe un nivel energetic cu energie mai mare. Un spectrometru optic înregistrează lungimi de undă la care are loc absorbția, împreună cu gradul de absorbție la fiecare lungime de undă. Spectrul rezultat este prezentat ca un grafic de absorbție (A) față de lungime de undă.

Spectrele de absorbție pentru nanomaterialele oxidice studiate s-au obținut folosind spectrofotometrul UV-VIS Perkin Elmer Lambda 950 prevăzut cu sferă integratoare cu diametrul de 150 mm, **Figura 2.4.**, care măsoară reflectanța (nu transitanța) și astfel absorbția este obținută ca inversul reflectanței.



**Figura 2.4.** Spectrofotometrul UV-Vis- NIR de tip Lambda 950

Prin interpretarea spectrelor UV-VIS se obțin informații calitative și/sau cantitative despre structura chimică și compoziție. Este folosită pentru a identifica și verifica unele grupări funcționale din molecule [134].

### 2.2.5. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

Spectroscopia în infraroșu este o tehnică de măsurare precisă și non-distructivă folosită pentru a obține un spectru în infraroșu de absorbție, emisie, transmisie, fotoconductivitate sau împrăștierea Raman pentru a obține informații despre legături chimice, structură moleculară și calitatea unui eșantion [135].

Spectrometrul FT-IR utilizat colectează date de înaltă rezoluție spectrală pe un domeniu delimitat de numere de undă cuprinse între 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Aceasta conferă un avantaj semnificativ față de un spectrometrul dispersiv care măsoară intensitatea într-un interval îngust de lungimi de undă.

Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) (un proces matematic) permite convertirea datelor experimentale brute într-un spectru ușor de interpretat.

Spectrele FT-IR au fost obținute cu un spectrofotometru cu transformată Fourier, de tipul Vertex 70 Bruker Germany, **Figura 2.5**, folosind metoda de lucru în pastilă cu KBr.



**Figura 2.5.** Spectrometrul în infraroșu cu transformată Fourier de tip Vertex 70

Spectroscopia de absorbție (FT-IR, UV-VIS, etc.) măsoară intensitățile de absorbție a radiațiilor din domeniul respectiv în funcție de lungimea de undă (frecvență sau număr de undă). În spectroscopia infraroșu cu transformată Fourier radiația IR incidentă interacționează cu proba de studiat, după care o parte din radiația infraroșie este absorbită de aceasta, altă parte traversează proba (transparentă) sau se reflectă (opacă). Spectrul rezultat (de absorbție, transmisie etc.) reprezintă o amprentă moleculară a probei (nu există două molecule care să producă un spectru identic în infraroșu).

### 2.2.6. Spectroscopia de emisie luminescentă (PL)

Spectroscopia de emisie luminescentă este o metodă nedistructivă ce permite analizarea structurii electronice a materialelor ce au proprietăți de luminescență. Se poate vorbi despre luminescență atunci când apare emisia luminii după ce sistemul emisiv a fost iluminat sau iradiat cu radiații ultraviolete sau cu raze X.

Luminescența este un mecanism de emisie a energiei primite sub formă de fotoni. Acest proces duce la o stare de dezexcitare a moleculei impunând fluorescența moleculei (emisia se manifestă în timpul procesului de excitație) sau fosforescența

acesteia (emisia se manifestă când procesul de excitație s-a încheiat). Pentru nanostructuri de ZnO, potențialul de deformare ar putea influența intervalul îngust de interacțiune. Melvin John F. Empizo și colaboratorii. [136] au investigat proprietățile de luminescență ale microstructurilor de ZnO pentru posibile aplicații în domeniul scintilatorilor și au arătat că timpul de viață al luminescenței microstructurilor oxidului de zinc este foarte scurt, de ordinul a 40-150 ps (picosecunde), timp de degradare este comparativ cu cel al cristalului vrac, 440 ps – 2 ns. Nandini Roy și Asim Roy [137] folosind tehnici precum microscopia electronică de emisie și difracția de raze X au analizat proprietățile luminescente ale ZnO tetrapod, precum și dependența acestor proprietăți de temperatură. În spectrul UV au obținut un maxim de emisie la 380 nm ce corespunde emisiilor excitonilor liberi, iar la 506 nm un maxim de emisie datorat defectelor suprafeței nanocristalelor. Studiarea proprietăților luminescente ale ZnO permit evidențierea defectelor existente în structura cristalină.

În urma excitării, sistemul emisiv trece din starea fundamentală în cea excitată, iar revenirea în starea excitată are loc cu emisie luminoasă [138].

Probele de ZnO, TiO<sub>2</sub> dar și probele nanocompozite au fost caracterizate cu spectroflorimetrul de tipul Perkin-Elmer LS 55, prezentat în **Figura 2.6**.



**Figura 2.6.** Spectroflorimetrul de tipul Perkin-Elmer LS 55

Spectroflorimetrul lucrează la temperatură ambientală, umiditate sub 75% și este compus din:

- lampă de xenon (sursa);
- detector de referință – funcționează până la lungimi de undă de 900 nm;
- detector de probă (până la 900 nm);
- monocromator pentru emisie (200-900 nm);
- monocromator pentru excitație (200-800 nm)

Spectroscopia de emisie luminescentă este utilizată pe scară largă în tot mai multe domenii: biochimie, biofizică, citometrie, diagnostice medicale, secvențierea ADN-ului, criminalistică, analize genetice, imagistică moleculară, etc.

### **2.2.7. Metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET)**

Metoda de studiu a morfologiei materialelor se bazează pe interpretarea izotermelor de adsorbție-desorbție a azotului.

Stephen Brunauer, Emmet Paul și Edward Teller au publicat această metodă în anul 1938 și este astăzi cea mai utilizată metodă pentru a estima suprafața specifică a diferitelor materiale.

Suprafața specifică (raportul dintre masă și suprafață) a unei pulberi este determinată prin adsorbția unui gaz pe suprafața materialului și prin calcularea cantității de gaz adsorbit. Determinarea suprafeței specifice se efectuează de obicei la temperatura azotului lichid.

Această metodă dezvoltă teoria adsorbției în multistrat, unde forțele de adsorbție sunt mult mai mari pentru primul strat și constante pentru straturile ulterioare (deoarece căldura de adsorbție a primului strat este mai mare decât cea a celorlalte straturi).

Un dezavantaj major al acestei metode este că în timpul determinărilor proba vine în contact cu azotul lichid, la o temperatură de  $-196^{\circ}\text{C}$ . Acest lucru poate duce la distrugerea probei.

Metoda ads-des a azotului se bazează pe o serie de aproximări fiind însă metoda cea mai folosită în determinarea suprafeței specifice, distribuția porilor și pentru determinarea volumului total de pori în materialele solide poroase sub formă de granule, pulberi sau vrac.

### 3. METODE DE DEPUNERE ȘI CARACTERIZARE A FILMELOR SUBȚIRI

Filmul subțire este o peliculă sau un strat de material a cărui grosime variază de la câțiva nanometri (mai ales atunci când se depune un singur strat) la câțiva micrometri. Obținerea filmelor subțiri se realizează prin diferite tehnici de depunere prin care se poate controla grosimea stratului.

Dispozitivele semiconductoare electronice și acoperirile optice sunt principalele aplicații care utilizează filmele subțiri. Filmele subțiri sunt folosite în obținerea oglinzii obișnuite, acoperiri anti-reflectorizante, ambalaje precum foliile din polietilentereftalat (PET) acoperite cu aluminiu, obținerea unor produse farmaceutice, straturi de izolatori, semiconductori, baterii și celule solare cu film subțire [139]. Datorită durității și inerției, materialele ceramice sunt folosite ca film subțire pentru a proteja diferite materiale substrat împotriva oxidării, coroziunii și pentru creșterea duratei de viață a acestor materiale. Materialele oxidice anorganice reprezintă o nouă categorie de materiale depuse în filme subțiri ce pot fi folosite pentru realizarea tranzistorilor transparenti, care sunt ieftini, stabili și inofensivi pentru mediul înconjurător [140].

#### 3.1. Metode de depunere a filmelor subțiri

Filme subțiri se pot obține utilizând diferite metode de depunere, dar metoda ideală depinde de suprafața substratului și grosimea dorită; de fapt depinde de scopul depunerii și aplicația filmelor subțiri.

Astăzi, tehnologiile de depunere a filmelor subțiri permit depunerea straturilor de metale și alte materiale, obținându-se filme extrem de subțiri, de ordinul nanometrilor. Filmele subțiri au contribuit la dezvoltarea tehnologiilor de peste un secol, iar prin înțelegerea, cunoașterea și dezvoltarea metodelor de depunere se poate contribui în continuare la dezvoltarea nanotehnologiilor cu aplicații în tot mai multe domenii.

Metodele de depunere pot fi chimice sau fizice [141]:

a) *metodele chimice* - includ reacții chimice, substratul este complet scufundat într-un fluid chimic și apoi materialul este depus pe suprafață. Prin depunere chimică fiecare suprafață a substratului este la fel acoperită (material conform). Ca și metode chimice de depunere se pot aminti: electrodepunerea [142], depunerea chimică din faza de vapori (CVD) [143], acoperirea de spin sau Spin coating [144], oxidare termică [145].

b) *metodele fizice* de depunere - nu includ reacții chimice, folosesc metode mecanice sau termodinamice pentru a obține filme subțiri. În general, au nevoie de un mediu de presiune joasă pentru rezultate precise și funcționale. Astfel de metode sunt: pulverizarea, evaporarea termică, turnarea (Drop Castig), depunerea prin ablație laser (PLD) [146], electrohidrodinamica (EHD) [147], depunerea cu arc catodic (Arc-PVD) [148], *doctor blade* [149].

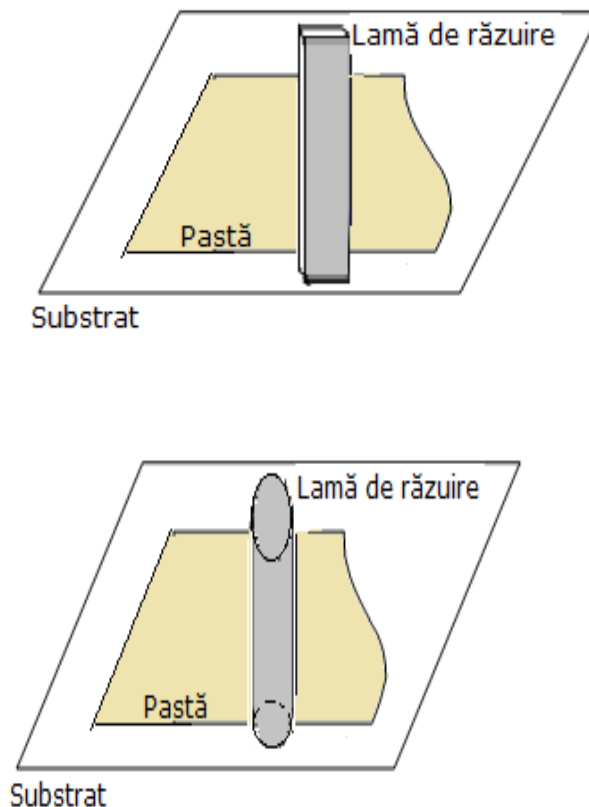


În realizarea celulelor solare sensibilizate cu colorant, filmele subțiri sunt în general depuse prin metoda **doctor blade**, așa cum au fost depuse și filmele subțiri de ZnO, TiO<sub>2</sub> și respectiv ale nanomaterialilor de tip core/shell prezentate în capitolul 8.

Această metoda a fost folosită în anii 1940 pentru obținerea filmelor subțiri ale materialelor piezoelectrice și condensatorilor [150], iar astăzi este considerată o metodă de acoperire de foarte bună precizie [151].

În acest proces, **Figura 3.1. (a,b).**, ilustrație inspirată din [152], se folosește o pastă fluidă (materialul de depunere) bine amestecată plasată pe un substrat și o lamă de răzuire pentru întinderea pastei (suspensiei). Distanța dintre lama de răzuire și substrat poate varia între 10 și 500 μm, în funcție de grosimea filmului dorit [153]. Lama de răzuire poate avea diferite forme, plane sau cilindrice. Placa de răzuire cilindrică este folosită în principal pentru folii de acoperire, piele, textile sau alte materiale flexibile cu suprafețe inegale.

Prin alegerea unei forme cilindrice ca aplicator, substratul întins este apăsător și aplatizat.

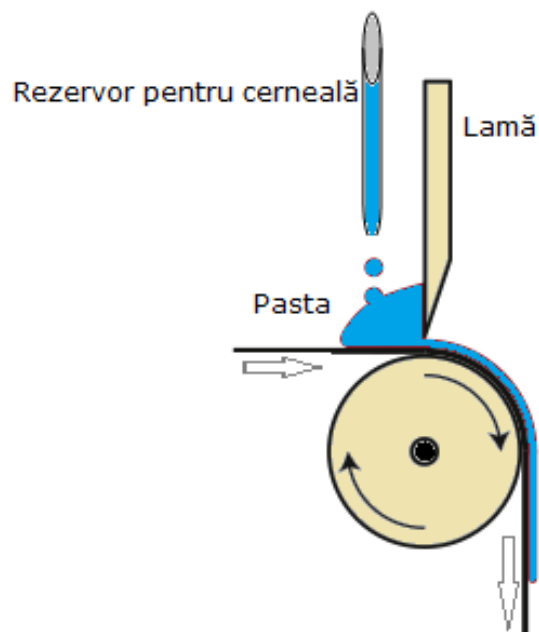


**Figura 3.1.** Principiul de funcționare al metodei *doctor blade* cu: (a) lamă de răzuire plană (b) lamă de răzuire cilindrică

Filmul subțire se poate obține prin două moduri de acoperire: substratul (sticlă, ceramică, etc.) este fix, iar lama de răzuire (aplicator paralelipipedic sau cilindric) se deplasează de-a lungul substratului pentru a întinde pasta; sau lama de răzuire este fixă, iar substratul mobil (plasat pe un cilindru).

Se pot utiliza și lame duble asigurând un controlul foarte precis al grosimii stratului final, iar distanța dintre lamele de răzuire poate fi ajustată. Grosimea filmului depinde nu doar de geometria dispozitivului de acoperire, ci și de umectarea și vâscozitatea fluidului de acoperire.

Metoda *doctor blade* este foarte mult utilizată în tipografia [154] pentru procesarea filmelor pe suprafețe mari utilizând substraturi rigide sau flexibile. Cerneala este plasată în partea din față a lamei fixe, iar grosimea stratului depus poate varia în funcție de viteza de acoperire și comportamentul de curgere, **Figura 3.2.**



**Figura 3.2.** Metoda *doctor blade* la scară industrială

Parametrii de acoperire suplimentari care influențează formarea filmului sunt energia superficială a substratului, tensiunea superficială a lichidului, vâscozitatea, geometria dispozitivului de acoperire și temperaturile de suprafață [153].

Metoda *doctor blade* este foarte simplă și astfel este tot mai des folosită și în realizarea dispozitivelor de mici dimensiuni, îndeosebi pentru straturi active și electrozi, în studierea morfologiei și a cineticii de uscare pentru straturile active depuse în film subțire.

### **3.2. Metode de caracterizare a filmelor subțiri**

Ca metodele de caracterizare a filmelor subțiri pot fi folosite microscopia electronică de baleiaj (SEM), spectroscopia UV-VIS.

(a) *Microscopia electronică de baleiaj (SEM)* - microscopul electronic folosește un fascicul de electroni ce permite analiza obiectelor de dimensiuni foarte mici. Se pot obține imagini mărite de peste 100.000 de ori a obiectului studiat oferind imagini de înaltă rezoluție în format digital.

(b) *Spectroscopia ultraviolet-vizibil (UV-Vis)* - este o tehnică analitică care folosește lumina vizibilă și pe cea din UV apropiat și infraroșu apropiat (NIR), investigând astfel absorbția, transmisia sau reflexia în domeniul spectral ultraviolet-vizibil. În această regiune a spectrului electromagnetic, molecule sunt supuse tranzițiilor electronice.

## **4. OXIDUL DE ZINC, DIOXIDUL DE TITAN ȘI SISTEME DE TIP CORE/SHELL – APLICAȚII. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND CELULELE SOLARE, RESPECTIV CELULE SOLARE SENSIBILIZATE CU COLORANT. CONSIDERAȚII METEOROLOGICE FAVORABILE PROPAGĂRII RADIAȚIEI SOLARE**

### **4.1. Considerații generale**

Oxidul de zinc, ZnO, și dioxidul de titan, TiO<sub>2</sub>, nanostructurați sunt utilizați în diverse domenii de foarte mulți de ani și au fost pe larg studiați ca urmare a aplicațiilor lor nanotehnologice importante. Potențialul ridicat și proprietățile remarcabile ale acestor oxizi au impulsivat cercetările legate de creșterea pulberilor de înaltă calitate și utilizarea lor în cât mai multe domenii precum: cosmetică și creme solare [155], pigmenți [156], în tratarea apelor uzate [157], degradarea pesticidelor [158], industria betonului [159-160], industria cauciucului [161], dispozitive ultrasonice, senzori, filtre [162-163], celule solare [164], etc.

Totodată, sistemele core/shell sunt importante datorită proprietăților unice ce permit utilizarea lor în multiplele domenii: în diagnosticarea precoce a diferitelor boli - precum cancerul, diabetul, accidentele vasculare cerebrale, boala Alzheimer [165], eliberare controlată a medicamentului [166], domeniul farmaceutic [167], cataliză [104], electronică [168], celule solare [169], etc.

Dintre numeroasele aplicații ale ZnO, TiO<sub>2</sub> nanostructurați și ale sistemelor de tip core/shell în sistemul TiO<sub>2</sub>-ZnO, celulele solare, mai precis celulele solare sensibilizate cu colorant, sunt cele care vor fi descrise în continuare. O parte dintre probele sintetizate și caracterizate în această teză au fost testate în realizarea stratului semiconductor al unor celulele solare sensibilizate cu colorant.

### **4.2. Celule solare**

Celulele solare sunt semiconductoare ce au rolul de a converti energia luminoasă provenită de la Soare în energie electrică necesară în activitățile oamenilor. O celulă solară este acea unitate care produce o anumită cantitate de energie electrică ce se caracterizează prin intensitatea și tensiunea curentului electric produs [170]. Celulele solare sunt conectate pentru a forma un panou solar, obținându-se o tensiune și intensitate a curentului suficiente pentru funcționarea dispozitivelor electrice. Energia solară se obține fără zgomot, fără emisii de gaze, ecologic, iar celulele solare au o durată de viață de până la 25-30 de ani, funcționând și în condiții de cer noros [169].

Nanomaterialele de ZnO, TiO<sub>2</sub>, respectiv cele de tip core/shell sunt utilizate în energia regenerabilă, ca semiconductori pentru celulele solare, fiind o alternativă

mai ieftină. Dezvoltarea și optimizarea acestor celule sunt de mare interes atât comercial cât și științific. Nanomaterialele de tip core/shell în sistemul  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$  sunt utilizate în scopul obținerii unor celule solare sensibilizate cu colorant ce au proprietăți îmbunătățite față de nanomaterialele simple  $\text{ZnO}$  și  $\text{TiO}_2$  [171].

#### 4.2.1 Tipuri de celule solare

În energia solară, radiația luminoasă provenită de la soare este folosită pentru a produce curent electric. Deși în trecut acestei surse alternative de energie i s-a acordat mai puțină atenție, astăzi se fac tot mai multe eforturi pentru a permite tranziția de la combustibilii fosili la surse de energie primară noninvasive.

Eficiența de conversie a radiației solare este tot mai mult studiată, astfel că astăzi, există numeroase tipuri de celule solare care sunt împărțite (cronologic) în trei categorii principale numite *generații*:

- ❖ *Celule solare din prima generație* - au în componența lor plachete de siliciucristalin (c-Si) dispuse sub formă de „napolitană” sau „sanvici”. Siliciul cristalin poate să fie mono-cristalin (sc-Si) sau multi-cristalin (mc-Si):
  - a) *Celule solare cu siliciu mono-cristalin* sunt cel mai frecvent utilizate, reprezentând aproximativ 80% din totalul celulelor solare de pe piață [172]. În condiții de laborator, eficiența maximă a unei celule solare cu siliciu mono-cristalin a ajuns la aproximativ 23%, iar eficiența industrială de conversie a radiației solare este între 15% și 17%, în funcție de procesul de fabricație și de calitatea siliciului [173]. Record pentru eficiența unui panou solar a fost de 21%, obținut de NREL [174]
  - b) *Celule solare cu Si multi-cristalin* - au un randament cuprins între 13 și 15% [175].
- ❖ *Celule solare din a doua generație* - cuprind celule solare cu film subțire:
  - a) *Celule solare cu siliciu amorf (a-Si)* - sunt unele din cele mai vechi tipuri de celule solare cu film subțire și au o eficiență maximă realizată în laborator de 12% [176].
  - b) *Celule solare cu cadmiu și telur (CdTe)* - au eficiență mai mare de 15% [177]
  - c) *Celule solare cu sulfură de cadmiu (CdS)* - eficiența de conversie este de aproximativ 5% [178]
  - d) *Celule solare cu CIS (CuInSe<sub>2</sub>)* - eficiența de conversie a energie solare este de 14%, iar durabilitatea este comparată cu cea a celulelor solare pe bază de siliciu [179].
  - e) *Celule solare cu CIGS (CuInGaSe<sub>2</sub>)* - cel mai bun randament al unei celule solare cu film subțire este de 20% și acesta este atribuit celulelor solare cu CIGS [180]

- f) *Celule solare cu materiale organice* – eficiența acestor celule variază între 1-10%, iar în 2013 compania germană Heliatek a raportat o eficiență de 12% [181].
- ❖ *Celule solare din a treia generație* - în această categorie întâlnim celule solare în curs de dezvoltare care se bazează pe tehnici foarte variate, utilizează puncte cuantice, fire, puțuri cuantice sau tehnologii ale parametrilor de rețea și se concentrează pe dezvoltarea de nanostructuri:
- a) *Sonda sau filmul cuantic*– pentru acest tip de celule a fost raportată cea mai mare eficiență față de toate tipurile de celule solare, de 40% [182], iar pentru celule solare *multi-quantum wells* eficiența teoretică este de peste 50% [183].
- b) *Nanofire cuantice* - chiar dacă acum performanța acestor celule este inferioară celei a celulelor pe bază de siliciu în stare masivă, introducerea nanofirelor cuantice într-o joncțiune p-n, obținându-se astfel o joncțiune p-i-n, duce la o creștere a eficienței celulei solare până la 5,1% [184]
- c) *Punctele cuantice (quantum dots)* – în anul 2014 eficiența celulelor solare cu quantum dots a fost de până la 8,7% [185]. Eficiența teoretică așteptată este de aproximativ 64% [186].
- d) *Nanotuburi de carbon și fulerene* –eficiența de conversie a acestor celule este de peste 8% pentru un singur dispozitiv [187] și până la 8,6% pentru celule tandem [188].
- e) *Celule solare sensibilizate cu colorant (DSSC)* – eficiența lor de conversie a luminii solare este în prezent de 12,3%, pentru o celulă solară cu Zn-porfirină și cu un electrolit bazat pe cobalt [189] și de 15% pentru celula solară cu TiO<sub>2</sub> ca semiconductor și electrolit solid [190].

*Altfel de celule solare* - cu GaAs - cu 25-30% eficiență de conversie a energiei, mai mare decât cea a Si cristalin, ele sunt utilizate în aplicații spațiale [191].

#### **4.2.2. Descrierea celulelor solare sensibilizate cu colorant (DSSCs)**

Cercetările în domeniul energiei regenerabile prezintă o gamă tot mai largă de materiale noi ce pot înlocui siliciul în realizarea de celule solare. O alternativă în acest domeniu o reprezintă celulele solare sensibilizate cu colorant (DSSCs), care sunt mai ieftine, ușor de fabricat și de asemenea, au o bună eficiență de conversie a energiei solare prin utilizarea nanomaterialelor [192]. Astfel se motivează alegerea acestor celule solare pentru a fi realizate ca testare a straturilor **semiconductoare nanostructurate pe bază de ZnO și TiO<sub>2</sub> obținute în laborator**.

**Celulele solare sensibilizate cu colorant (DSSCs)** aparțin generației a treia de celule solare și folosesc coloranții sintetici sau naturali ca pigmenți mențiți să capteze radiațiile luminoase solare. Un rol foarte important în celulele solare

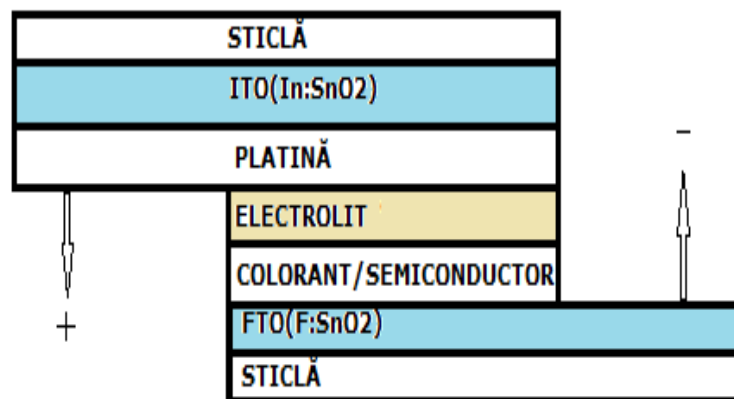
sensibilizate cu colorant (DSSCs) îl are **materialul semiconductor**, care este „cheia” unei bune performanțe fotocatalitice [193].

O celulă solară sensibilizată cu colorant, **Figura 4.1.**, un model adaptat din literatura [194], este compusă din doi electrozi transparenti pentru lumina din spectrul vizibil [195] (de exemplu sticla) acoperiți cu o peliculă de oxid transparent conductiv.

**Anodul** - Peste plăcuța de sticlă acoperită cu un oxid conductor transparent (TCO), care permite luminii să intre în celulă, se depune un film subțire de material semiconductor mezoporos de nanoparticule de oxid care sunt sinterizate împreună pentru a stabili un contact electric bun între particule. Atașat la suprafața oxidului există un strat de colorant, care este responsabil pentru captarea luminii, el trebuie să absoarbă lumina incidentă a soarelui și să inducă reacția de transfer de electroni.

**Catodul** - sau contraelectrodul [196] este construit de obicei dintr-o plăcuță de sticlă acoperită cu film subțire de platină.

**Electrolitul** - este un lichid și de obicei constă într-un solvent organic conținând un cuplu oxidant/reducător [197]. Electrolitul este în contact cu suprafața sensibilizată cu colorant a anodului și cu stratul de platină care conductibilizează catodul.



**Figura 4.1.** Schema structurală a unei celule solare sensibilizate cu colorant

#### ❖ Modul de funcționare

Prin expunerea celulei solare unei iluminări de tip AM 1,5 produsă de un simulator al luminii solare - (lampă cu arc de xenon)- are loc activarea celulei. Radiația luminoasă incidentă suprafeței semiconductorului sensibilizat cu colorant este absorbită. Fotonii incidenti excită molecula de colorant care tranzitează din starea electronică fundamentală (S) în starea excitată (S\*), prin saltul unui electron **Figura 4.2**, model adaptat din literatură[198].

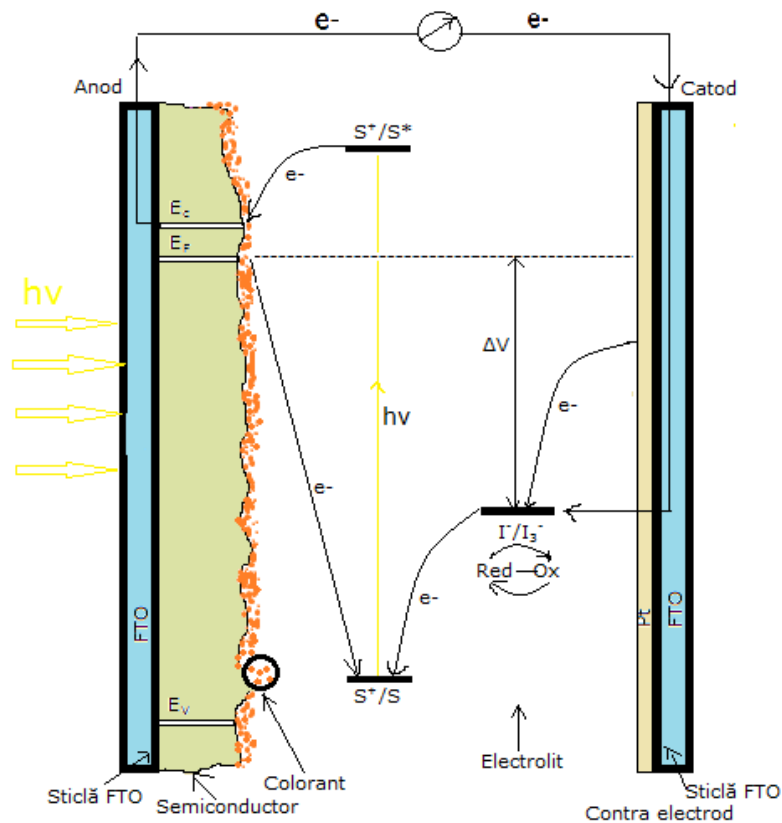
Molecula de colorant excitată injectează un electron (e<sup>-</sup>) în banda de conducție a semiconductorului. Molecula de colorant a pierdut, astfel, un electron, câștigând în același timp o vacanță de electron, respectiv, un așa numit „gol” care are o sarcină pozitivă, +1, egală și de semn contrar cu cea a electronului. Molecula de colorant devine (S<sup>+</sup>). Sarcina pozitivă generată în molecula de colorant poate fi transferată în electrolit, cu care este în contact. Golul este neutralizat de iodura (I<sup>-</sup>

)și colorantul este astfel regenerat în starea sa originală (S). Cu alte cuvinte, colorantul oxidat ( $S^+$ ) este redus de anionul iodura ( $I^-$ ) (4.1). Mai departe, iodura este regenerată, la rândul său, prin reducerea triiodurii la contraelectrod, care are rol de catalizator (Pt) pentru  $I^-$ , completând astfel ciclul (4.2). Ionii de triiodură care au fost produși din oxidarea iodurii sunt transferați prin intermediul electrolitului la catod (contraelectrod), unde electronii electrodului de platină reduc triiodură la iodură [199-200]:



Reacția electrochimică (4.2) decurge normal până când regenerarea iodurii se realizează prin schimbul cu un donor de electroni din electrolit.

Poate apărea, însă și fenomenul nedorit de regenerare a iodurii prin recombinarea cu *electronul injectat* din stratul de colorant. De asemenea, relaxarea colorantului excitat poate să apară înainte de injectare de electroni. Rezultă că se poate de clar că în aceste dispozitive, timpul de reacție în toate procesele este punctul cheie pentru obținerea unei eficiențe ridicate de conversie a energiei [201].



**Figura 4.2.** Procesele de transfer de sarcină într-o celulă solară sensibilizată cu colorant



Rezultatul global este conversia directă a luminii în electricitate, iar tensiunea maximă ( $\Delta V$ ), realizabilă cu o DSSC este definită ca diferență dintre potențialul cuplului redox de electrolit ( $I^-/I_3^-$ ) și nivelul Fermi al benzii de conducție a semiconductoului.  $\Delta V$  este egal cu tensiunea de circuit deschis ( $V_{oc}$ ) [202].

❖ **Materiale adecvate construcției componentelor unei celule solare sensibilizate cu colorant:**

a) **Electrozi** - o celulă solară sensibilizată cu colorant, **Figura 4.1**, este compusă din doi electrozi transparenti (de exemplu sticla) pentru lumină în spectrul vizibil [195] acoperiți cu o peliculă de oxid transparent conductiv (TCO). De obicei, ca peliculă conductoare se folosește oxid de staniu dopat cu indiu ( $In:SnO_2$ ), oxid de staniu dopat cu fluor ( $F:SnO_2$ ) sau oxid de indiu dopat cu staniu ( $In_2O_3:Sn$ ).

b) **Semiconductor** - anodul celulei este constituit dintr-un semiconductor poros nanostructurat depus în film subțire pe sticlă cu peliculă conductoare FTO. Ca semiconductori se folosesc cu precădere oxizii deoarece ei prezintă o stabilitate foarte bună față de fotocorozivitatea apărută în urma excitației optice. Pentru ca un material să fie folosit ca și semiconductor în realizarea celulelor solare sensibilizate cu colorant este necesar ca el să aibă dimensiunile particulelor de ordinul nanometrilor (1-100 nm) – îmbunătățește absorbția colorantului, o bandă interzisă largă - peste 3 eV, absorbție UV, să conțină electroni liberi în exces - un semiconductor negativ, adică de tip n. [203]. Materialele semiconductoare folosite la obținerea electrozilor nanostructurați pentru celulele solare sensibilizate cu colorant din aplicațiile descrise în **Capitolul 8** sunt pulberile nanocristaline de ZnO, proba Z5-H-220,  $TiO_2$ , proba T3-H-200, heterostructurile de tip core/shell  $TiO_2/ZnO$ , unde  $TiO_2$  este miez și ZnO este înveliș, proba TZ1-P-450 și heterostructurile de tip core/shell ZnO/ $TiO_2$ , unde ZnO este miez și  $TiO_2$  este înveliș, proba ZT2-H-220.

c) **Colorant** - are rolul de a absorbi energia solară, a fotonilor și de a genera perechi de electron-gol. Însă electronii și golurile în stratul de colorant au mobilități foarte mici, astfel că acest strat trebuie să fie foarte subțire. Recoltarea fotonilor solari este optimă pentru un colorant ce absoarbe lumina în regiunea ultraviolet (UV) – vizibil (VIS) – infraroșu apropiat (NIR). Colorantul sensibilizator ideal ar trebui să absoarbă toată lumina sub o lungime de undă de prag de 920 nm, ceea ce înseamnă că energia stării excitate a moleculei trebuie să fie mai mare cu aproximativ 1,35 eV față de cea a stării fundamentale [204].

d) **Electrolit** - joacă unul dintre cele mai importante roluri în regenerarea colorantului din starea sa oxidată fiind un mediator redox. Electrolitul trebuie să aibă stabilitate pe termen lung, stabilitate optică, electrochimică, termică, pentru a nu degrada colorantul absorbit pe suprafața oxidului. Are rolul de a reduce cât mai repede colorantul și pentru a fi posibilă difuzarea rapidă a purtătorilor de sarcină între stratul nanostructurat poros și contraelectrod, susținând astfel conversia energiei [205]. Electrolitul lichid este cel mai folosit - purtătorii de sarcină în această fază sunt separați rapid. Cel mai folosit electrolit în celulele solare sensibilizate cu colorant este cuplu redox iodură-triiodură ( $I_3^-/I^-$ ), care datorită dimensiunilor sale mici este foarte solubil într-o matrice de solvenți, are un coeficient ridicat de difuzie, o absorbție a luminii relativ scăzută comparativ cu colorantul și în plus este foarte stabil, nu se descompune în funcție de condițiile de lucru [206]. Însă, electrolitii lichizi reprezintă o provocare pentru aplicarea în arhitecturi tandem, probleme de

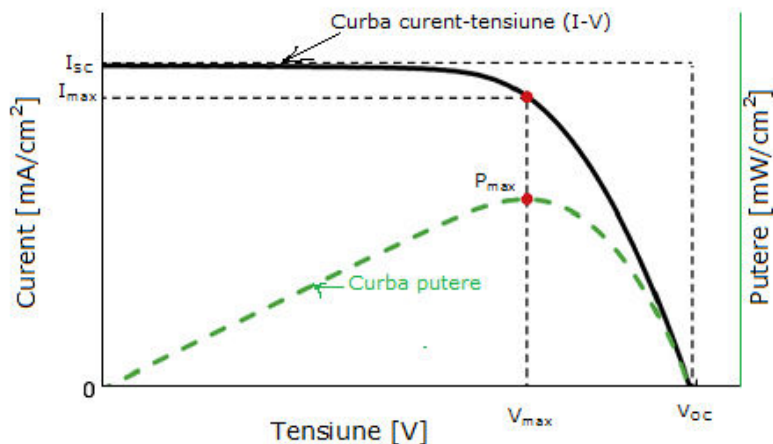
etanșare, fotodegradarea coloranților care duc la o performanță și un timp de viață mai scăzute pentru celulele solare. O alternativă sunt sărurile topite (sarea de imidazoliu alchil, trialchil, alchilpiridinium, etc.) care au o stabilitate chimică, termică mai bună și o conductivitate ionică mare. Dar și aceste săruri au dezavantajul de a fi lichide și ridică problema de a le immobiliza [207].

e) **Contraelectrod** - are un rol important în transferul electronilor, iar cei mai comuni contraelectrozi sunt platina, cărbune, materiale pe bază de polimeri, nitruri și sulfuri [208]. Platina (Pt) este contraelectrodul cel mai folosit datorită activității sale catalitice mari, capacități de transmisie mare, rezistență scăzută la transferul de sarcină, conductivitate electrică ridicată și rezistență la coroziune [209].

#### 4.2.3. Caracteristicile unei celule solare

Performanța unei celule solare este descrisă de patru parametri foarte importanți și anume  $I_{SC}$  - curent în condiții de scurt-circuit,  $V_{OC}$  - tensiunea în condiții de circuit deschis, FF - factorul de umplere și  $\eta$  - randamentul sau eficiența [210].

O celulă solară este un caz particular de diodă, descrisă de relația dintre tensiunea și intensitatea curentului aplicat. Această relație este cunoscută sub numele de curbă curent-tensiune sau *curbă I-V*, **Figura 4.3.**, model adaptat după [211], unde este reprezentat curentul (I) în funcție de creșterea tensiunii (V).



**Figura 4.3.** Curba curent- tensiune (I-V) pentru o celulă solară

Cea mai importantă informație ce se poate obține dintr-o curbă I-V este *puterea maximă* de ieșire a DSSC pe unitatea de suprafață,  $P_{max}$ , și se atinge atunci când produsul dintre curent și tensiune este maxim:

$$P_{max} = I_{max} * V_{max} \quad (4.3)$$

unde  $I_{max}$ - curentul la putere maximă, respectiv  $V_{max}$ - tensiunea la putere maximă. Atât pentru circuit deschis, cât și pentru scurt-circuit puterea celulei este zero.

Alți parametri importanți sunt [210]:

- a) **Curentul de scurt-circuit** ( $I_{SC}$ ) apare când tensiunea măsurată la borne este 0 V (nulă).
- b) **Tensiunea de circuit deschis** ( $V_{OC}$ ) apare când curentul este 0 A (nul). Degradarea tensiunii este o consecință a recombinării electronilor din filmul semiconductor.
- c) **Puterea maximă teoretică** a unei celule solare sensibilizate cu colorant poate fi calculată cu formula:

$$P_{\max \text{ teoretic}} = I_{SC} * V_{OC} \quad (4.4)$$

- c) **Factorul de umplere** este o valoare cuprinsă între 0 și 1, care descrie forma curbei I-V și se poate calcula cu ecuația [212].

$$FF = \frac{P_{\max}}{P_{\max \text{ teoretic}}} = \frac{I_{\max} * V_{\max}}{I_{SC} * V_{OC}} \quad (4.5)$$

Astfel că o valoare apropiată de 1 (celula ideală) indică o formă dreptunghiulară a curbei.

- d) **Eficiența** sau randamentul cuantic – o celulă solară este importantă datorită stabilității în timp și a eficienței sale de a converti lumina incidentă în electricitate. Eficiența de conversie a energiei solare în energie electrică este calculată cu următoarea ecuație [213].

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{I_{\max} * V_{\max}}{P_{in}} = \frac{I_{SC} * V_{OC}}{P_{in}} * FF \quad (4.6)$$

$$P_{in} = A * E, \quad (4.7)$$

unde  $P_{in}$  - puterea incidentă,  $A$  - aria celulei,  $E$  - iradianța solară incidentă pe suprafața celulei.

Parametrii unei celule solare sensibilizate cu colorant se măsoară în condiții standard, spectrul de lumină (AM 1.5) și iluminare incidentă la o iradianță de 100 mW/cm<sup>2</sup>, la temperatura de 23°C. [202].

### 4.3. Considerații meteorologice favorabile propagării radiației solare (iradierea)

Energia solară este considerată a fi „noua provocare” energetică ieftină și care implică mediul fără al distruge, iar dezvoltarea și utilizarea sistemelor de energie solară sunt foarte importante pentru dezvoltările economice viitoare. Radiația solară reprezintă o sursă inepuizabilă de energie pentru Pământ. Energia pe care planeta noastră o primește de la Soare în doar o oră este egală cu suma totală de energia necesară oamenilor într-un an [170].

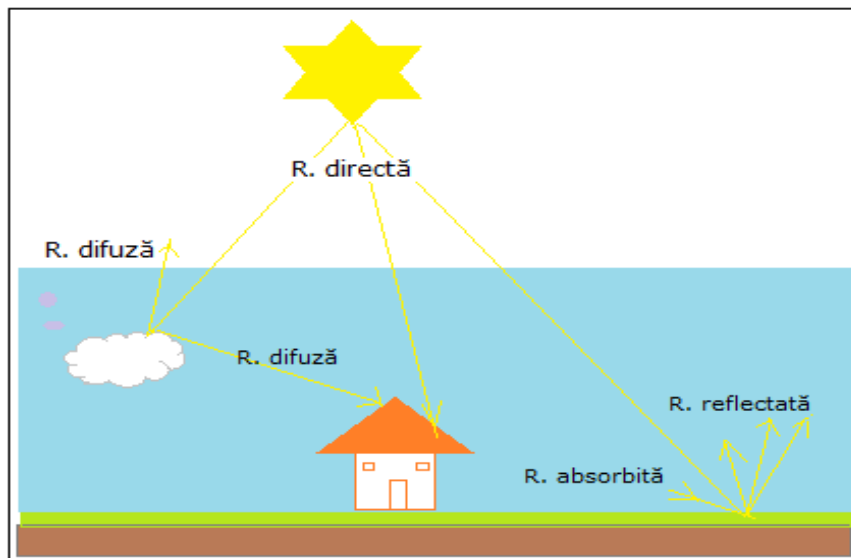
Soarele emite o densitate de flux totală a radiației solare ce ajunge la limita exterioară a atmosferei terestre cu o intensitate aproape constantă de aproximativ 1367 W/m<sup>2</sup> (constanta solară) sau 2 cal/m<sup>2</sup>min<sup>-1</sup> măsurată perpendicular pe raza

solară [214]. Ca urmare a distanței dintre Pământ - Soare (legată de circulația aparentă a Soarelui de-a lungul elipsei) și respectiv diferența dimensională dintre cele două astre, radiația totală transmisă de către Soare pe Pământ este de aproximativ  $1,74 \times 10^{17}$  W [215] (în timp ce consumul total de energie al lumii este de aproximativ  $1,84 \times 10^{13}$  W) [216].

Termenul de radiație solară descrie radiația emisă de Soare, iar termenul de energie solară definește energia emisă de Soare, sub formă de unde electromagnetice.

Radiația solară, înainte de a ajunge la suprafața limită a Pământului, este supusă la diferite interacțiuni ce pot duce și la atenuarea ei. Straturile exterioare ale atmosferei terestre, reflectă parțial radiația provenită de la Soare trimițând-o înapoi în spațiu. Apoi, atenuarea radiației continuă la trecerea acesteia prin atmosfera Pământului, aceasta fiind parțial absorbită și împrăștiată.

În urma pătrunderii în atmosferă, **Figura 4.4.**, radiația solară este parțial împrăștiată și astfel se modifică și direcția ei de propagare [217]. Împrăștierea depinde de distanța pe care o parcurge radiația solară prin atmosferă, umiditate, compoziția masei de aer, sistemele noroase, praf, etc. Traectoria radiației solare depinde de altitudinea locului și de unghiul zenital al radiației [218].



**Figura 4.4.** Descrierea traiectoriei radiației solare după pătrunderea în atmosfera terestră, în condiții meteorologice favorabile propagării

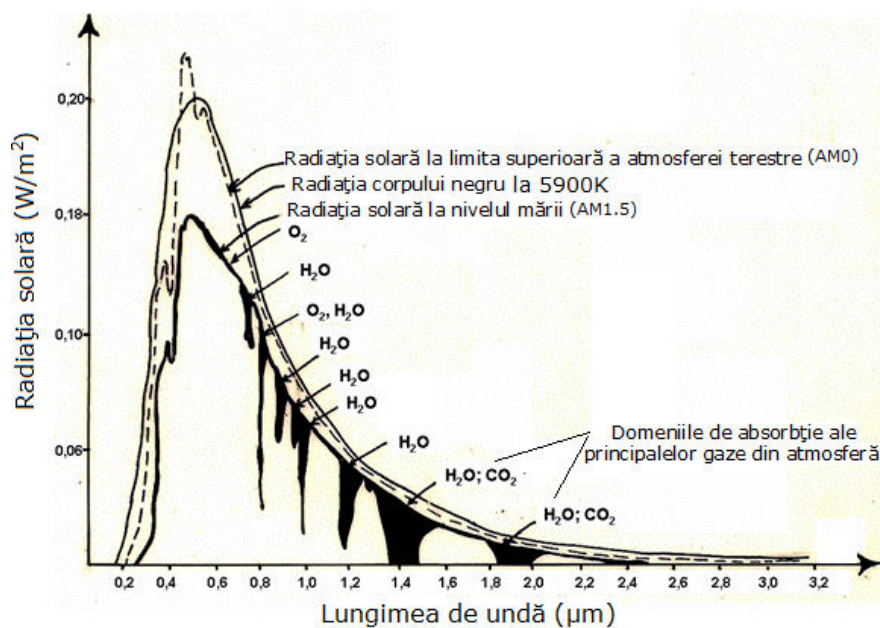
Parametrul care descrie cantitatea de radiație sau expunerea la radiații este *iradierea* și este definit ca energia incidentă pe unitatea de suprafață, într-o anumită perioadă de timp (într-o zi sau oră) [219].

Un alt termen utilizat în aplicațiile energiei solare este *durata de strălucire a soarelui* și reprezintă timpul (numărul de ore) în care soarele este vizibil pe cer.

Variații mari și frecvente ale radiației solare pot fi observate într-un interval scurt de timp, de la câteva secunde la câteva minute, în funcție de pozițiile geografice și de condițiile meteorologice locale.

Intensitatea radiației solare care ajunge la suprafața Pământului este redusă treptat datorită absorbției și difuziei atmosferei terestre. În **Figura 4.5.**, prelucrată după [220], este reprezentat spectrul de absorbție al radiației solare (în funcție de lungimea de undă) la limita dintre atmosferă și suprafața terestră, comparativ cu cel al radiației solare la nivelul mării, al unui corp negru absolut cu o temperatură de 5900K, respectiv cu al domeniilor de absorbție pentru principalele gaze din atmosferă.

Cea mai mare cantitate de radiație solară este absorbită în domeniul UV (400-800 nm).



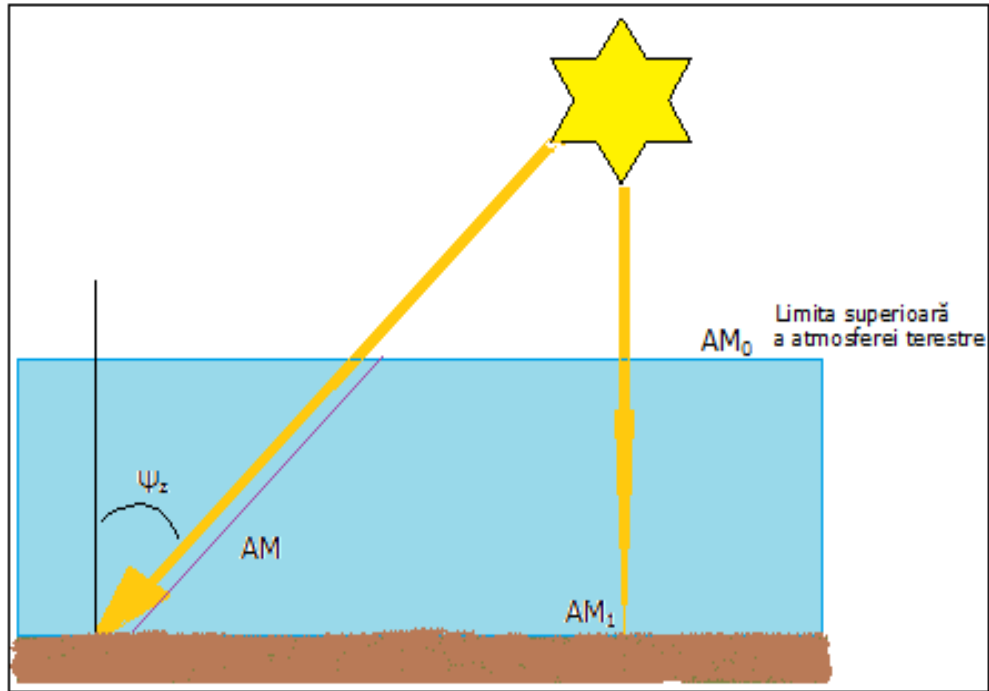
**Figura 4.5.** Spectrul radiației solare și interacțiunea sa cu atmosfera terestră

Acest lucru este luat în considerare prin introducerea termenului *AM* (*air mass*) definit ca raportul dintre masa atmosferică pe care radiația ar trebui să o traverseze până ajunge la observator și masa atmosferică ce trebuie traversată de către radiație dacă Soarele ar fi la zenit.

Termenul **air mass, AM**, poate lua diferite valori:

- 0** – în exteriorul atmosferei terestre,  $\Phi = k = 1367 \text{ W/m}^2$  (constanta solară);
- 1** – pentru nivelul mării sau când Soarele este la zenit,  $\psi_z = 0^\circ$ ,  $\Phi = 1000 \text{ W/m}^2$ ;
- 1,5** – radiația solară considerată ideală pentru evaluarea celulelor solare,  $\psi_z = 48.2^\circ$ ,  $\Phi = 827 \text{ W/m}^2$ ;
- 2** – dacă soarele se află la  $30^\circ$  deasupra orizontului,  $\psi_z = 60^\circ$ ,  $\Phi = 740 \text{ W/m}^2$ ;
- X** – poate lua și alte valori, AM crește odată cu creșterea unghiului zenital [221], unde  $\psi_z$  - unghiul zenital și  $\Phi$  - intensitatea radiației solare.

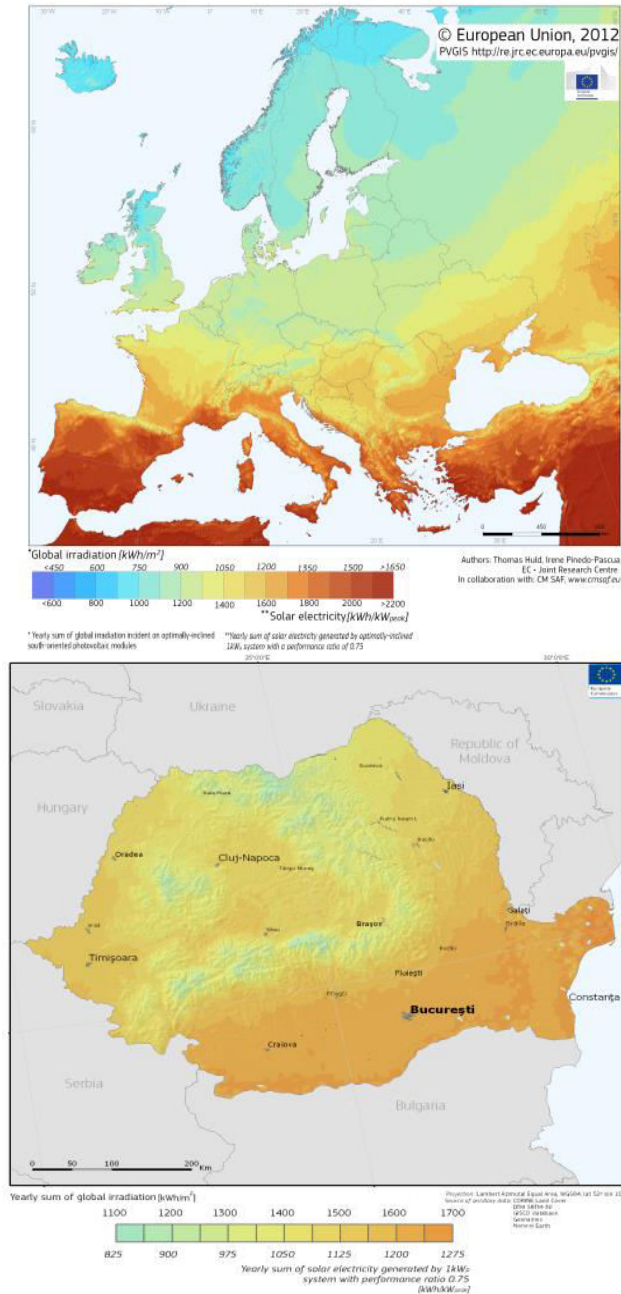
**Figura 4.6.** ilustrează cum se calculează acest important parametru utilizat la montarea și evaluarea panourilor solare.



**Figura 4.6.** Exemplu de calcul pentru determinarea valorii lui air mass (AM)

Acest secol „impune” societății confortul „3E”: Energie, Economie, Ecologie. Soarele are rolul nu doar de a întreține viața pe Pământ, dar și de a contribui la diversificarea surselor de energie menținându-se mediu cât mai curat.

Pentru a studia climatologic un anumit teritoriu este necesară elaborarea unui studiu al datelor meteorologice pe o perioadă cât mai lungă de timp. Acest studiu se poate realiza folosind date furnizate de o structură cu extindere națională, precum rețeaua de stații meteorologice din România, dotată cu instrumente omologate pentru realizarea de măsurători și observații meteorologice [222]. Din punct de vedere administrativ, în România rețeaua națională a stațiilor meteorologice intră în atribuția **Administrației Naționale de Meteorologie (ANM)**. Observațiile radiometrice sistematice permit cunoașterea repartiției radiației solare și a bilanțului termic și radiativ [223]. Rezultatele acestor observații sau ale măsurătorilor sunt foarte utile pentru aplicații ale energiilor regenerabile, **Figura 4.7.**



**Figura 4.7.** Date meteorologice, aspecte locale: iradierea globală și potențialul solar în Europa, respectiv România [224]

Stațiile radiometrice sunt așezate în localitățile: Timișoara, București, Cluj-Napoca, Iași, Constanța, Craiova, Deva, Galați, Poiana Brașov, la altitudini mici, sub 500 de metri (excepție face Poiana Brașov care este situată la 1026 metri) [225].

Observații pe o perioadă mai lungă de timp au fost efectuate la Timișoara, București, Cluj-Napoca, Constanța, acestea fiind și stațiile radiometrice de referință de la noi din țară.

Ca instrumente de măsură pot fi folosite diferite tipuri de radiometre precum: *piranometru* [226] – măsoară iluminarea pe o suprafață orizontală; *siranometru special* [227] – măsoară distribuția spectrală a radiației solare totale; *solarimetrul* [228] – măsoară iradierea suprafeței pentru un fascicol perpendicular pe direcția razei solare; *piradiometru* [229] – măsoară suma radiațiilor solare; *heliografu* [230] – măsoară durata de strălucire a soarelui.

Eficiența unei celule solare poate fi influențată de numeroși factori externi, care nu țin de procesul de construcție al acesteia: latitudinea, altitudinea, formele de relief, dispunerea lanțurilor montane, vegetație, opacitatea atmosferei, temperatura aerului, vântul, nebulozitatea cerului, sistemele noroase, precipitațiile, etc.

Energia solară poate fi considerată ca fiind cea mai potrivită sursă de energie alternativă pentru a satisface necesarul energetic nu doar în mediul urban, ci mai cu seamă în cel rural și chiar în zonele izolate sau greu accesibile montării rețelei energetice naționale.

#### **4.4. Materiale și instrumente folosite în obținerea, caracterizarea și testarea structurilor cu dimensiuni nanometrice obținute în cadrul tezei**

##### ***Reactanții folosiți pentru sinteza probelor sunt:***

- $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (azotat de zinc hexahidrat) de puritate 99%, achiziționat de la firma Merck
- $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$  (izopropoxidul de titan) de puritate 97%, achiziționat de la firma Sigma-Aldrich

##### ***Pulberile sintetizate au fost caracterizate cu:***

- Difractometru de raze X de tipu X'Pert Pro MPD
- Microscopul electronic de baleiaj de tip Inspect S
- Microscopul electronic cu transmisie de tip Tecnai Twin XT G2/200 kV
- Spectrofotometrul UV-Vis- NIR de tip Lambda 950
- Spectrometrul în infraroșu cu transformată Fourier de tip Vertex 70
- Spectrofluorimetrul de tipul Perkin-Elmer LS 55

##### ***Metoda de depunere a filmelor subțiri:***

- *doctor blade*

##### ***Ca electrod în realizarea celulelor solare sensibilizate cu colorants-a folosit:***

- sticla FTO -achiziționată de la Sigma-Aldrich, acoperită cu peliculă conductoare de oxid de staniu ( $SnO_2$ ) dopat cu fluor (F), cu o grosime de 2 mm, rezistență  $7 \Omega/cm^2$  și transmisie 80-82% (vizibil)



***Celulele solare au fost sensibilizate cu 3 coloranți organici ale căror costuri sunt reduse:***

- C343
- N719
- Ru620

***Catodul celulelor solare sensibilizate cu colorant a fost:***

- substrat de sticlă acoperită cu peliculă conductoare de oxid de staniu dopat cu fluor,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , (lamelă de sticlă FTO), peste care s-a depus platină prin descompunerea termică a soluției de acid hexacloroplatinic ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) în isopropanol calcinat la  $450^\circ\text{C}$ , timp de 15 minute

***Electrolitul lichid, cu rol de mediator, folosit în realizarea celulelor solare sensibilizate cu colorant:***

- cuplul redox iodură-triiodură ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) - soluția compusă din 0,5 M iodură de litiu (LiI), 0,05 M iod molecular ( $\text{I}_2$ ), 5 ml acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) și opțional polietilenglicol 20% (PEG).

***Ca sursă de iluminare a celulelor solare sensibilizate cu colorant s-a folosit:***

- lampă cu arc de xenon - măsurarea a fost realizată sub o iluminare AM 1.5, simulator al luminii solare cu o densitate de putere de  $100 \text{ mW/cm}^2$  aplicată la o tensiune de circuit deschis.

***Valoarea tensiunii și a intensității curentului celulelor solare sensibilizate cu colorant au fost obținut utilizând:***

- multimetru, de tip ADCMT 7352E Digital Multimeter, conectat direct la un PC

## PARTEA II

### 5. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA PULBERILOR NANOCRISTALINE DE OXID DE ZINC

Materialele nanostructurate prezintă un interes tot mai mare datorită proprietăților și aplicațiilor multiple [231].

Oxidul de zinc este un material semiconductor nanostructurat (de tip II-VI) ce poate fi aplicat în conversia energiei solare datorită stabilității ridicate și a proprietăților sale fotochimice [232].

În acest capitol, sunt prezentate rezultatele obținute prin sinteza oxidului de zinc folosind diferite metode precum: precipitare, sol-gel și metoda hidrotermală. Gradul de cristalinitate, morfologia, dimensiunea, proprietățile optice și electrice, forma nanopulberilor obținute au fost studiate prin diferite metode de caracterizare.

#### 5.1. Sinteza pulberii nanocrystaline de ZnO prin precipitare

Pentru sinteza probei de oxid de zinc, prin metoda precipitării [233], s-au folosit precursorii:  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (azotat de zinc hexahidrat) și  $NH_4OH$  (hidroxid de amoniu ca agent de precipitare.)

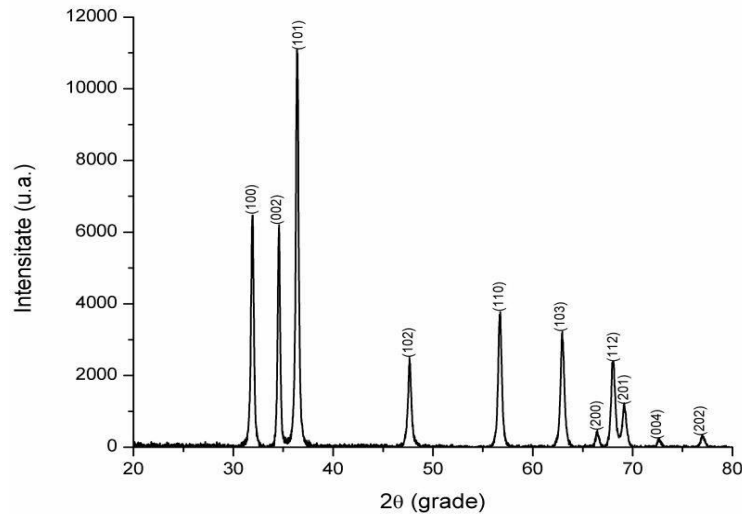
##### **Mod de lucru:**

S-a preparat o soluție de azotat de zinc, de concentrație  $5 \times 10^{-3}$  M, prin dizolvarea a 1,49 g azotat de zinc hexahidrat în 40 g de apă distilată.

Pentru omogenizare, soluția obținută a fost agitată timp de 15 minute pe agitatorul magnetic, la temperatura camerei. S-a adăugat soluția 25%  $NH_3$  în picături, până la atingerea pH-ului final al soluției de 10.5. Pentru definitivarea reacției s-a continuat agitarea timp de 2 ore, la temperatura de 65°C. Precipitatul obținut, de culoare albă, a fost decantat și filtrat prin hârtie de filtru, spălat cu apă distilată de mai multe ori și în final cu alcool etilic. Precipitatul obținut a fost uscat în etuvă la temperatura de 80°C, timp de 4 ore, rezultând o pulbere albă care apoi a fost tratată termic la temperatura de 500°C timp de 4 ore.

Pulberea obținută, simbolizată Z1-500, a fost caracterizată prin difracție de raze X, XRD, microscopie electronică de baleiaj (SEM și EDAX), spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) și spectroscopie UV-VIS-NIR.

Caracterizarea structurală, prin **difracție de raze X**, a probei de ZnO, Z1-500, **Figura 5.1**, pune în evidență doar liniile de difracție care pot fi indexate fazei wurtzita, structura hexagonală a oxidului de zinc, pe baza fișei standard, JCPDS nr. 75-0576 [234], iar maximele de difracție de raze X sunt indexate grupului spațial P63 mc [235].



**Figura 5.1.** Spectrul XRD pentru ZnO obținut prin metoda precipitării, proba Z1-500

Poziția și intensitatea relativă ale maximelor de difracție, distanța interplanară,  $d$ , pentru pulberea nanocristalină de ZnO, proba Z1-500, obținută prin metoda precipitării sunt prezentate în **Tabelul 5.1**.

**Tabelul 5.1.** Parametrii XRD ai probei Z1-500

No.	hkl	(ZnO) Z1-500		
		$2\theta(\text{grade})$	$d (\text{\AA})$	Intensitate relativă (%)
1	100	31.9002	2.80	57.80
2	002	34.5771	2.59	56.08
3	101	36.4006	2.46	100
4	102	47.6700	1.90	21.59
5	110	56.6314	1.62	31.52
6	103	62.9119	1.47	27.90
7	200	66.4279	1.40	3.61
8	112	67.9941	1.37	21.23
9	201	69.1410	1.35	10.68
10	004	72.6284	1.30	1.72
11	202	77.0012	1.23	2.82

Din ecuația Sherrer (5.1) [236], a fost calculată dimensiunea (diametrul) medie a cristalitelor pentru proba de ZnO obținută prin metoda precipitării, proba Z1-500, din lățimea picurilor de difracție la jumătatea înălțimii acestora (FWHM).

$$\varphi = \frac{K\lambda}{(\beta^2 - \beta_0^2)^{1/2}} \cos\theta, \quad (5.1)$$

unde  $\varphi$  - dimensiunea medie a cristalitelor,  $\lambda$  - lungimea de undă a radiației,  $K$  - factorul de corecție pentru forma particulelor,  $\beta$  - lățimea maximă la jumătate (FWHM), corectată cu precizia aparatului,  $\beta^2 = \beta_a^2 - \beta_b^2$  ( $\beta_a$  - lățimea experimentală,  $\beta_b$  - lățimea introdusă de aparat),  $\Theta$  - unghiul de difracție Bragg.

Cu ajutorul softului *X'Pert HighScore* s-a calculat volumul ( $V$ ) și parametrii caracteristici ai celulei elementare. Aceste valori sunt prezentate în **Tabelul 5.2**.

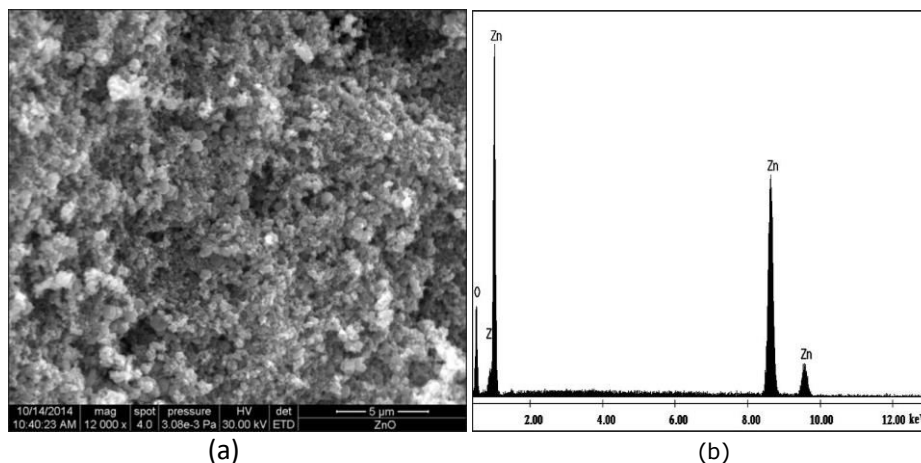
**Tabelul 5.2.** Parametrii de rețea ai celulei unitare a wurtzitei pentru proba nanocristalină Z1-500

ZnO Z1-500	a=b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	$\varphi$ (nm)
	3.312	5.202	49.16	64

Din **Tabelul 5.2.** se observă că dimensiunea medie a cristalitelor a fost estimată la valoarea medie de 64 nm, iar volumul rezultat al celulei elementare de 49.16 Å<sup>3</sup>.

Trăsăturile texturale și morfologice ale pulberii nanocristaline de ZnO, proba Z1-500, obținută prin metoda precipitării sunt ilustrate în **imaginea SEM, Figura 5.2. (a)**. Se observă că proba Z1-500 prezintă particule cu formă sferică, aglomerate frecvent în agregate de dimensiuni diferite cuprinse între 1 și 2 μm.

Cu ajutorul analizei elementale, EDAX, s-a determinat compoziția calitativă a pulberii nanocristaline de ZnO obținută prin metoda precipitării. Din **Figura 5.2.(b)** spectrul EDAX al materialului obținut pune în evidență elementele constituente ale ZnO.

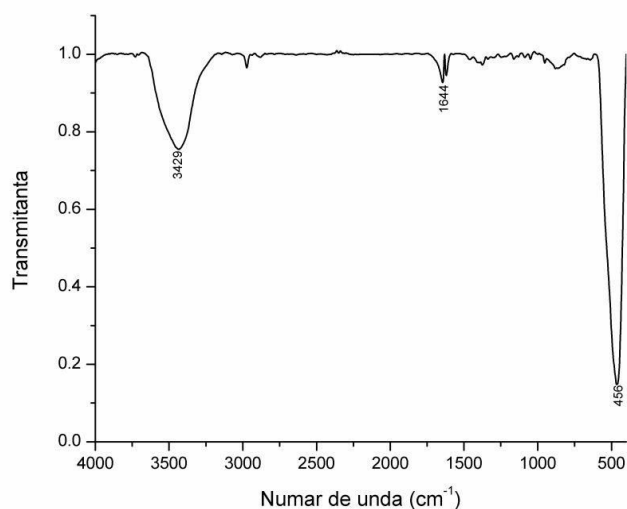


**Figura 5.2.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru proba Z1-500

Analiza imaginii SEM permite o evaluare grosieră a distribuției dimensiunii particulelor aparente. Lățimea intervalului este relativ mare dar ceea ce este de

remarcat, este zona dimensională căreia îi aparțin cele mai mici particule decelabile din imaginea SEM, care se situează între limitele 100-200 nm. Luând în considerare dimensiunea medie a cristalitelor, derivată din ecuația Scherrer, se poate afirma că gradul de aglomerare al cristalitelor este diferit, dar cu o probabilitate mare se poate presupune că nu există monocristale neasociate.

În **Figura 5.3.** se prezintă **spectrul FT-IR** al pulberii nanocristaline de ZnO, Z1-500. S-a folosit metoda de lucru în pastilă, utilizând bromură de potasiu (KBr). Spectrele FT-IR au fost înregistrate la temperatura camerei în intervalul de numere de undă 4000 - 250  $\text{cm}^{-1}$ , utilizând spectrometrul *Vertex 70 Bruker Germany*, la o rezoluție de 4  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 5.3.** Spectrul FT-IR al probei Z1-500

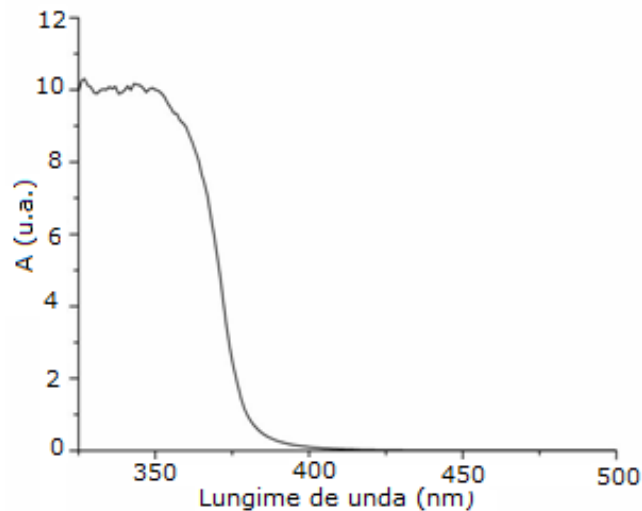
Banda de absorbție ce apare la 456  $\text{cm}^{-1}$  a fost atribuită modului de vibrație specifice legăturii Zn-O [237]. Benzile ce apar la 3429, respectiv, la 1644  $\text{cm}^{-1}$  pot fi atribuite benzilor de vibrație caracteristice moleculelor de apă [238] și ale grupării -OH adsorbite pe suprafață [239]. Spectrul FTIR confirmă rezultatele EDAX, cu alte cuvinte, pune în evidență prezența oxidului de zinc cu puritate ridicată (cu excepția prezenței apei adsorbite la suprafața pulberii nanometrice și/sau a unor grupări OH).

**Spectrele de reflexie difuză** au fost înregistrate cu ajutorul spectrofotometrului, pentru probe solide sub formă de pulberi, *Perkin Elmer (precisely) Lambda 950 UV/VIS Spectrometer* dotat cu o sferă integratoare. Apoi spectrele de absorbție s-au obținut în urma convertirii spectrelor de reflexie difuză, de către soft-ul aparatului, *Perkin Elmer UV WinLab*, folosind relația Kubelka-Munk [240-241].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (5.2.)$$

unde R este reflectanța, iar F(R)- absorbția .

În **figura 5.4.** este prezentat **spectrul de absorbție**, UV-VIZ-NIR al pulberii nanocristaline de ZnO, Z1-500, în intervalul de lungimi de undă 325 – 500 nm. Se observă prezența unui maxim de absorbție situat în jurul valorii de 350 nm, în domeniul apropiat tranziției UV-VIZ . După cum se observă din **Figura 5.4.** intensitatea absorbției probei de oxid de zinc, Z1-500, în întreg domeniul vizibil, cuprins între 400 nm și 800 nm, este  $\sim 0$ . Cu alte cuvinte reflectanța este  $\sim 100\%$ , pulberea prezentând un aspect alb mat.



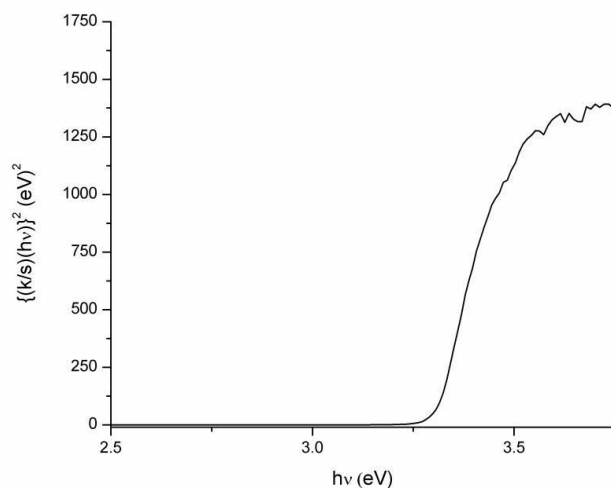
**Figura 5.4.** Spectrul de absorbție al probei Z1-500

Lărgimea benzii interzise,  $E_g$ , a fost determinată din spectrul de absorbție, cu ajutorul ecuației Kubelka-Munk [240-241]:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (5.3.)$$

unde  $h\nu$  - energia fotonului (eV),  $a$  - coeficientul de absorbție al materialului ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $A$  - constantă,  $E_g$  - lărgimea benzii interzise.

S-a determinat că **banda interzisă**, **Figura 5.5**, a pulberii nanocristaline de ZnO, Z1-500, este  $\sim 3.30$  eV, demonstrând caracterul semiconductor al nanomaterialului.



**Figura 5.5.** Banda interzisă  $\{(k/s)(hv)\}^2$  (eV)<sup>2</sup> vs. hv a probei Z1-500

## 5.2. Sinteza pulberii nanocristaline ZnO prin precipitare în prezență de polietilenglicol

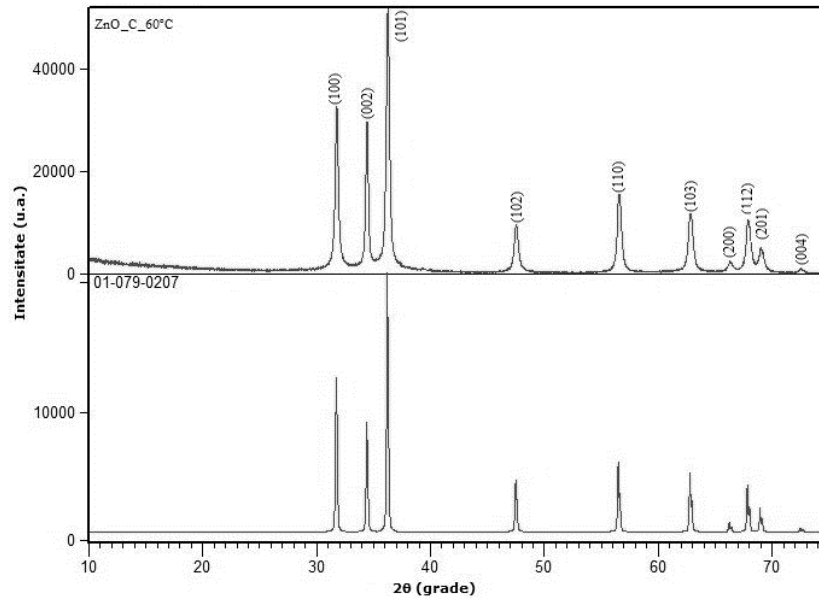
Precursori:  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (azotat de zinc hexahidrat),  $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$  (polietilenglicol) și NaOH (hidroxid de sodiu), rețetă adaptată după [242].

### **Mod de lucru:**

Soluția de azotat de zinc de concentrație  $5 \times 10^{-3}$  M a fost preparată ca la secțiunea 5.1. Aceleași cantități de soluție i s-au adăugat 2g polietilenglicol (PEG – cu grad de polimerizare 20000) dizolvat în 20 ml apă distilată. Separat NaOH a fost dizolvat în apă distilată la o concentrație 0,5 M. Soluția a fost adăugată în picături peste azotatul de zinc. Pentru definitivarea reacției s-a continuat agitarea la temperatura de 60°C, timp de 1 oră. Precipitatul obținut, de culoare albă, a fost decantat și filtrat prin hârtie de filtru, spălat cu apă distilată de mai multe ori, apoi a fost uscat la temperatura camerei.

Proba obținută prin precipitare în polietilenglicol a fost simbolizată Z2-PEG și caracterizată prin XRD, SEM și EDX, FT-IR și UV-VIS NIR.

**Spectrul de difracție RX, Figura 5.6.,** evidențiază liniile caracteristice ZnO bine cristalizat, care au fost indexate fazei wurtzita, forma alotropă hexagonală a oxidului de zinc [234] și grupului spațial P63 mc [235].



**Figura 5.6.** Spectrul de difracție de raze X al probei ZnO obținută prin metoda precipitării în prezență de polietilenglicol

Poziția și distanțele interplanare precum și intensitatea relativă a maximelor de difracție, pentru proba Z2-PEG sunt prezentate în **Tabelul 5.3.**

**Tabelul 5.3.** Parametrii celulei elementare cristaline pentru proba Z2-PEG

No.	hkl	(ZnO) Z2-PEG		
		2θ (grade)	d (Å)	Intensitate relativă (%)
1	100	31.766	2.81	56.5
2	002	34.419	2.60	41.5
3	101	36.251	2.47	100.0
4	102	47.536	1.91	21.1
5	110	56.591	1.62	30.5
6	103	62.852	1.47	26.8
7	200	66.371	1.40	4.0
8	112	67.942	1.37	21.7
9	201	69.080	1.35	10.6
10	004	72.56	1.30	1.7

S-au calculat parametrii și volumul (V) celulei elementare precum și dimensiunea medie a cristalitelor derivate din ecuația Sherrer [236], pentru proba Z2-PEG, **Tabelul 5.4.**



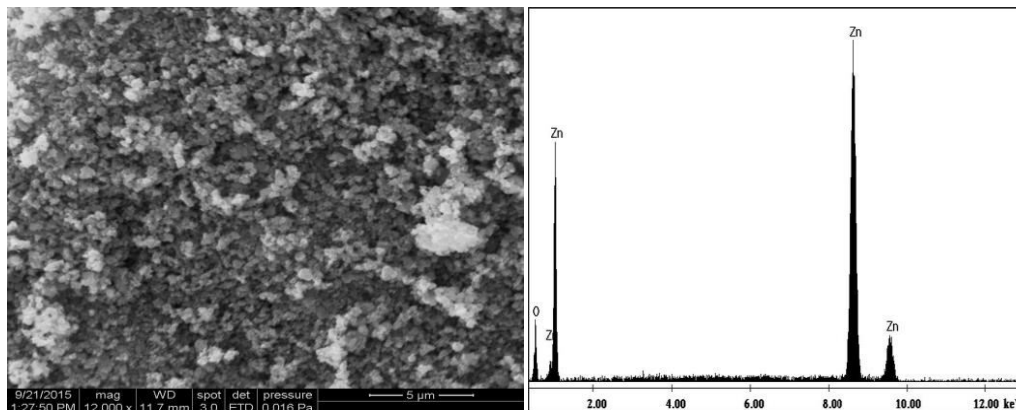
**Tabelul 5.4.** Parametrii de rețea ai celei unitare pentru proba Z2-PEG

Z2-PEG	a=b (Å)	c (Å)	v (Å <sup>3</sup> )	φ (nm)
	3.2501	5.2071	47.63	47

Pulberile nanocristaline de ZnO obținute prin metoda precipitării în sinteza cărora s-a folosit polietilenglicol, ca aditiv în mediul de reacție, au o dimensiune mai mică (47 nm) față de cele obținute prin aceeași metodă (64 nm) fără adăugarea acestui aditiv. Polietilenglicolul joacă rol de surfactant, influențând proprietățile mediului de reacție (reologie, tensiune superficială) și implicit forma particulelor, dimensiunea, inclusiv distribuția dimensiunii particulelor, încetinește creșterea acestora.

**Imaginea SEM** ilustrează aceste observații, privind efectul adausului de PEG, punând în evidență morfologia pulberilor nanocristaline de ZnO, proba Z2-PEG. Se observă o apropiere semnificativă de forma sferică a particulelor.

Analiza elementală, **spectrul EDAX** certifică prezența zincului și a oxigenului.

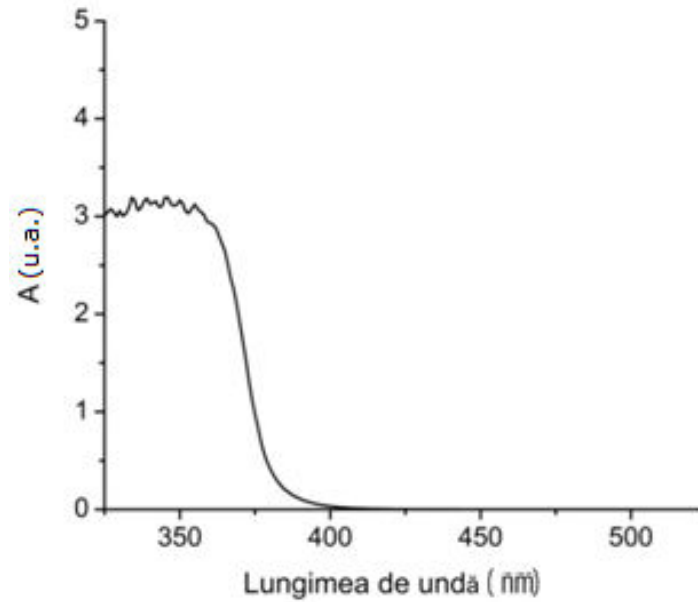


(a)

(b)

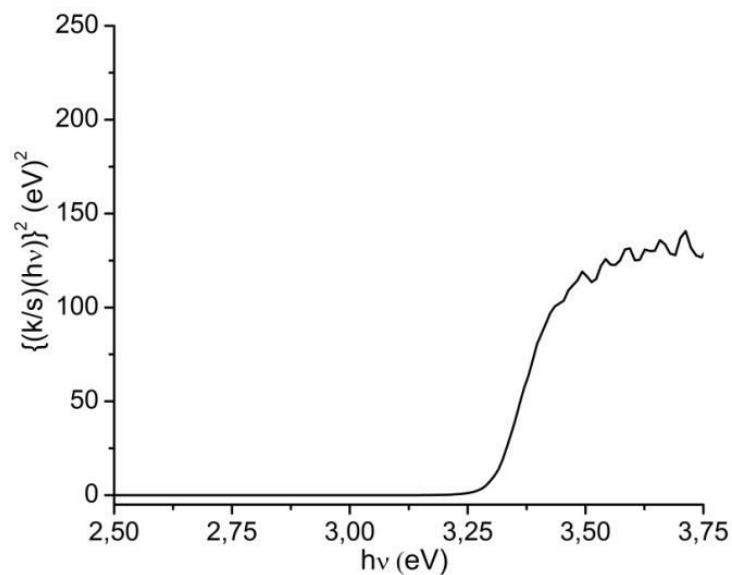
**Figura 5.7.** Imagine SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru proba Z2-PEG

Proprietățile optice ale pulberii nanocristaline de ZnO, Z2-PEG, au fost studiate prin spectroscopie UV-VIS, **spectrul de absorbție** fiind prezentat în **Figura 5.8**. Se observă prezența benzii de absorbție în intervalul 325-360 nm. Limita domeniului de absorbție (360 nm), a probei Z2-PEG este foarte aproape de banda interzisă a ZnO (3.36 eV). Se observă gradul total de reflexie, ceea ce pune în evidență nuanța alb pur a materialului sintetizat.



**Figura 5.8.** Spectrul de absorbție al probei Z2-PEG

Valoarea **benzii interzise** a probei Z2-PEG a fost estimată aplicând ecuația lui Tauc [243], ZnO având o bandă directă cu  $n = 1/2$ . Valoarea acestei benzi a fost determinată la intersecția dintre  $(\alpha h\nu)^2$  și  $h\nu$ , ca în **Figura 5.9**. Valoarea obținută este de 3.26 eV, în acord cu literatura de specialitate [14].



**Figura 5.9.** Banda interzisă  $\{(k/s)(h\nu)\}^2$  (eV)<sup>2</sup> vs.  $h\nu$  a probei Z2-PEG

### 5.3. Sinteza pulberii nanocristaline de ZnO prin metoda sol-gel modificată (Pechini), urmată de descompunerea termică a xerogelului la 500°C

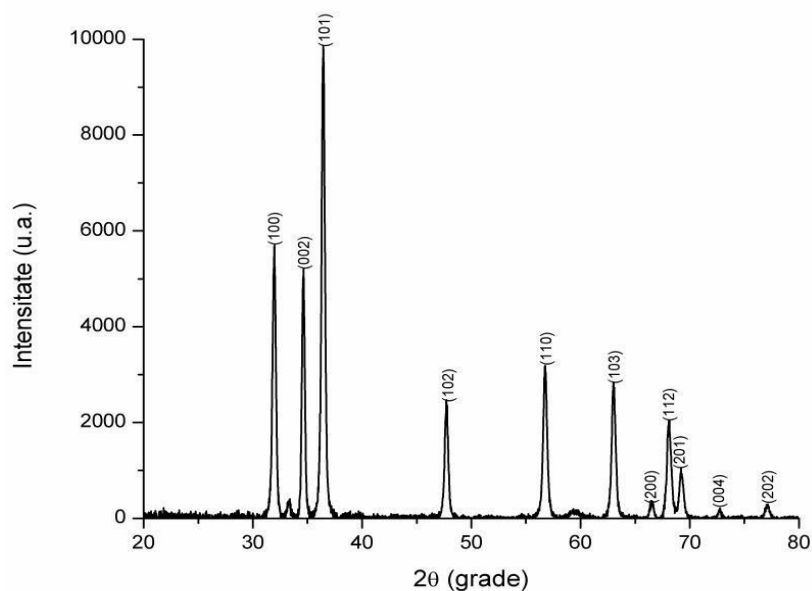
La sinteza pulberii nanocristaline de ZnO prin metoda sol-gel modificată, adaptată după literatură [111, 244], s-au folosit  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (azotat de zinc hexahidrat),  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (alcool izopropilic): apă distilată,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5\text{COOH}$  (acid citric) și  $\text{NH}_4\text{OH}$  (hidroxid de amoniu).

#### Mod de lucru

1,49 g de azotat de zinc hexahidrat a fost dizolvat în amestecul de solvenți, 1:1 alcool izopropilic: apă distilată, la temperatura camerei prin agitare pe agitatorul magnetic. S-a adăugat apoi 0,5g acid citric soluție de 1%, iar precipitarea a fost făcută prin adăugarea, în picături, a  $\text{NH}_4\text{OH}$  soluție 25%. S-a continuat agitarea amestecului pe agitatorul magnetic prevăzut cu plită de încălzire, la temperatura de 95°C, timp de 2 ore. Gelul format s-a uscat în etuva la 80°C timp de 4 ore. În final s-a obținut o pulbere care a fost tratată termic la 500°C, timp de 4 ore [245]. Proba nanocristalină de oxid de zinc obținută a fost simbolizată, Z3-SG-500.

Pulberea obținută prin metoda sol-gel modificată, Z3-SG-500 a fost caracterizată prin difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj (SEM-EDX), spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) și spectroscopie UV-VIS NIR.

Maximele de difracție identificate în **spectrul de difracție RX, Figura 5.10.**, au fost indexate fazei hexagonale a oxidului de zinc (JCPDS nr. 75-0576) [234].



**Figura 5.10.** Spectrul de difracție de raze X al probei ZnO obținută prin metoda sol-gel modificată [246]

Poziția maximelor de difracție, distanța dintre planele cristalografice și intensitatea liniilor de difracție sunt prezentate în **Tabelul 5.5**.

**Tabelul 5.5.** Parametrii celulei cristaline ai ZnO, proba Z3-SG-500

No.	hkl	Z3-SG-500		
		2 $\theta$ (grade)	d (Å)	Intensitate relativă (%)
1	100	31.9798	2.79	57.97
2	002	34.6097	2.59	51.44
3	101	36.4271	2.46	100.00
4	102	47.7420	1.90	24.23
5	110	56.7592	1.62	32.73
6	103	63.0092	1.47	29.16
7	200	66.6211	1.40	3.12
8	112	68.0507	1.37	20.23
9	201	69.1763	1.35	9.71
10	004	72.6913	1.30	1.62
11	202	77.1256	1.23	2.88

Cu ajutorul ecuației Scherrer [236] din difracția de raze X s-a calculat dimensiunea medie a cristalitelor pentru pulberea de ZnO obținute prin metoda sol-gel, proba Z3-SG-500. De asemenea, cu ajutorul softului X'Pert HighScore s-au determinat volumul (V) și parametrii celulei elementare. Aceste valori sunt prezentate în **Tabelul 5.6**.

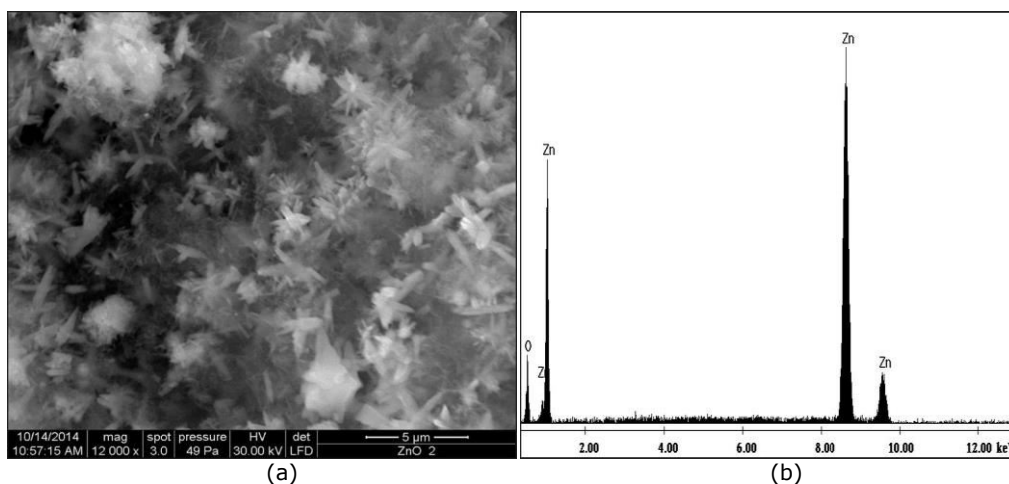
Dimensiunea medie calculată a cristalitelor a fost de 43 nm, iar volumul celulei elementare de 48.95 Å<sup>3</sup>.

**Tabelul 5.6.** Parametrii de rețea ai celulei unitare a ZnO pentru proba Z3-SG-500

Z3-SG-500	a=b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	$\phi$ (nm)
	3.302	5.192	48.95	43

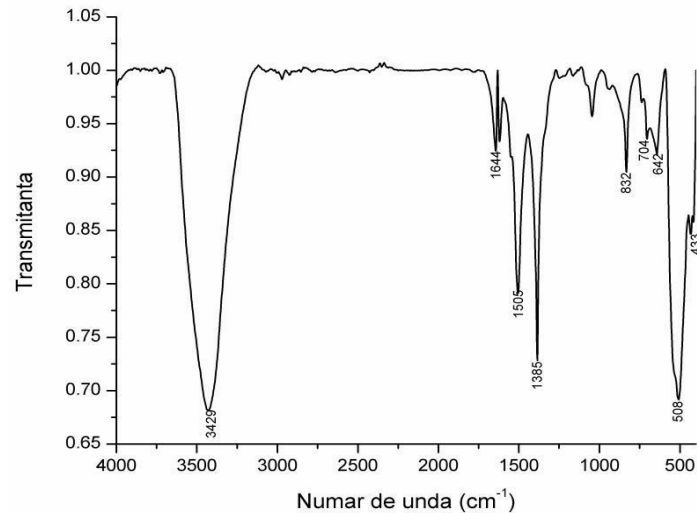
În **Figura 5.11. (a)** este prezentată **imaginea SEM** pentru pulberile nanocristaline de ZnO obținute prin metoda sol-gel, proba Z3-SG-500. Proba este compusă din particule cristaline de formă aciculară asociate în rozete dimensiuni și orientări diferite. Din imaginea SEM s-a determinat că lungimea formațiunilor aciculare este , în general cuprinsă între 2 și 4  $\mu\text{m}$  iar diametrul acestora având dimensiuni mult mai reduse, de ordinul 150-200 nm, cu raportul lungime/diametru (*aspect ratio*) aproximativ =10. Întrucât valorile dimensiunilor particulelor observate la SEM sunt cu mult mai mari decât în cazul celor determinate din difracția de raze X, înseamnă că particulele vizibile în imaginile SEM sunt de natură policristalină.

Cu ajutorul analizei elementare, semicantitative, EDAX s-a determinat compoziția chimică a probei de ZnO, Z3-SG-500, **Figura 5.11.(b)**. **Spectrul EDAX** prezintă elementele constitutive ale pulberile nanocristaline de ZnO.



**Figura 5.11.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru proba Z3-SG-500

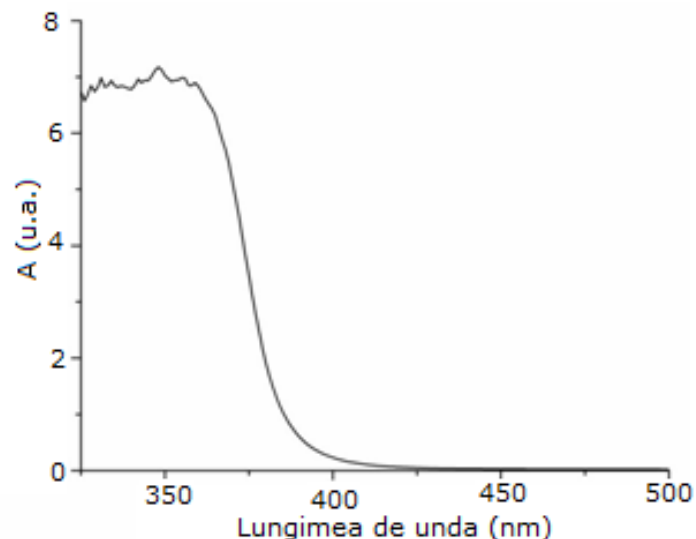
**Spectrul FT-IR** al probei de ZnO, Z3-SG-500, este reprezentat în **Figura 5.12**. Benzile de absorbție ce apar la 642, 508, respectiv la 433  $\text{cm}^{-1}$  sunt reprezentative pentru legătura Zn-O [237]. Celelalte benzi de absorbție ce apar la 3429, 1644 au fost atribuite modurilor de vibrație ale grupării -OH [239] și vibrațiilor ce corespund moleculei de apă legată pe suprafața probei [247]. Banda de absorbție 1385  $\text{cm}^{-1}$  este caracteristică ionului  $\text{NO}_3^-$ . Banda de absorbție care apare la 1505  $\text{cm}^{-1}$  este atribuită vibrației asimetrice  $\text{COO}^-$  [238]. Spectrul IR al probei de ZnO, Z3-SG-500, obținută prin sol-gel se deosebește de cel al probei de ZnO, Z1-500 obținută prin precipitare (din precursori și fără aditivi) întrucât organicele, impurități prezente în urme, în xerogel își fac simțită prezența, semn că nu au fost complet îndepărtate la temperatura de tratament termic (500°C). Aparent prezența acestor impurități, în urme, nu împiedică asupra purității cristalografice a ZnO, după cum se observă din XRD. Nu poate fi neglijat rolul jucat de aceste impurități, aditivi, în procesul de cristalizare. Diametrul mediu al cristalitelor probei Z3-SG-500 este 43 nm comparativ cu 64 nm, dimensiunea cristalitelor din proba Z1-500 obținută prin precipitare. Forma cristalelor și maniera de aglomerare este de asemenea net diferită (SEM) la probele menționate.



**Figura 5.12.** Spectrul FT-IR pentru proba Z3-SG-500

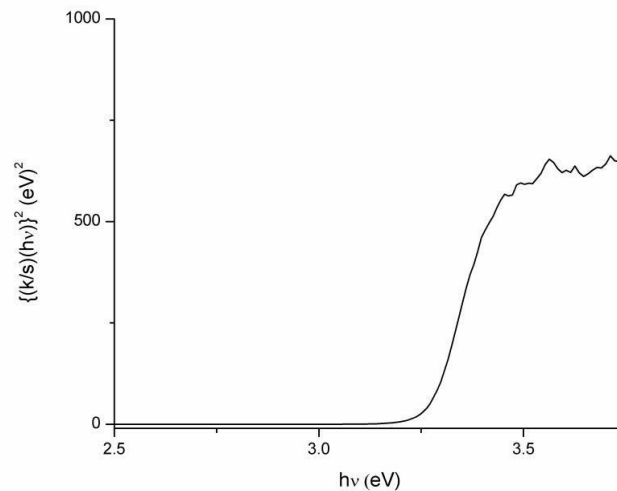
Proprietățile optice ale probei nanocristaline de ZnO, Z3-SG-500, obținută prin metoda sol-gel au fost investigate prin spectroscopie UV-VIS-NIR. Pentru a obține spectrele de absorbție ale pulberilor nanocristaline de ZnO s-a folosit modulul de reflectanță difuză.

În **Figura 5.13.** este prezentat **spectrul de absorbție** al pulberilor nanocristaline de ZnO obținut în intervalul de lungimi de undă 325 – 500 nm. Se observă că maximul de absorbție în cazul pulberilor nanocristaline de ZnO obținute prin metoda sol-gel, proba Z3-SG-500, este situat, tot la limita domeniului UV, la lungimea de undă de aproximativ 350 nm. Reflectanța, pe domeniul vizibil este totală, corespunzătoare unei absorbții zero.



**Figura 5.13.** Spectrul de absorbție al probei Z3-SG-500

Cu ajutorul ecuației Kubelka-Munk [240], din spectrul de absorbție s-a determinat **banda interzisă**, **Figura 5.14.**, pentru pulberea nanocristalină ZnO, proba Z3-SG-500, obținută prin metoda sol-gel. Lărgimea benzii interzise pentru proba Z3-SG-500 se situează la valoarea de cca. 3.27 eV. Această valoare este în conformitate cu datele din literatura de specialitate [248].



**Figura 5.14.** Banda interzisă ( $\{(k/s)(hv)\}^2$  (eV)<sup>2</sup> vs. hv) a pulberii nanocristaline de ZnO, proba Z3-SG-500

#### 5.4. Sinteza pulberilor nanocristaline de ZnO prin metoda sol-gel. Studiul termostabilității xerogelului

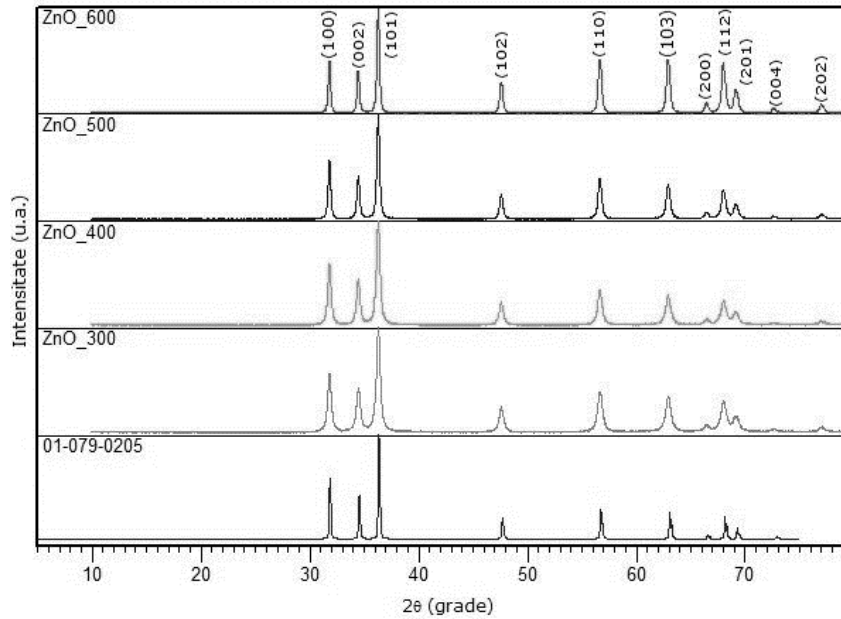
Pentru sinteza unei pulberi nanocristaline de ZnO s-a utilizat metoda sol-gel modificată (Pechini), similar procedurii aplicate la secțiunea 5.3 cu mențiunea că termostabilitatea xerogelului obținut a fost testată în intervalul 140-600 °C. Precursorii folosiți au fost aceiași: Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (azotat de zinc hexahidrat), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH (alcool izopropilic), C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>COOH (acid citric) și NH<sub>4</sub>OH (hidroxid de amoniu).

##### **Mod de lucru**

Azotatul de zinc hexahidrat a fost dizolvat în alcool izopropilic prin agitare continuă, la temperatura camerei. S-a adăugat apoi acid citric 1%, iar precipitarea a fost făcută cu hidroxid de amoniu (soluție 25%). Amestecul a fost agitat timp de 30 de minute, la temperatura de 80°C, iar după acest timp s-a ridicat temperatura la 140°C până când s-a evaporat tot solventul și a rezultat un gel ce apoi a fost tratat termic la temperatura de 300, 400, 500, respectiv 600°C. S-au obținut 4 probe calcinate, ale căror simboluri țin cont de temperatura de tratament termic, respectiv: Z4-SG-300, Z4-SG-400, Z4-SG-500 și Z4-SG-600.

În **Figura 5.15.** sunt reprezentate **spectrele de difracție** ale probelor obținute prin metoda sol-gel urmată de descompunerea termică la temperaturile menționate. Toate spectrele de difracție obținute pot fi atribuite fazei de cristalizare

hexagonale ale oxidului de zinc, wurtzita, indicând o cristalinitate relativ ridicată. Maximele de difracție RX sunt indexate grupului spațial P63 mc. Maximele de difracție, deși comparabile, devin totuși mai înguste și mai intense odată cu creșterea temperaturii de calcinare, ceea ce dovedește sensul evoluției cristalinității probelor cu creșterea temperaturii.



**Figura 5.15.** Spectrele XRD ale pulberilor nanocristaline de ZnO, obținute prin metoda sol-gel  
Tratată termic la 300, 400, 500, respectiv 600°C

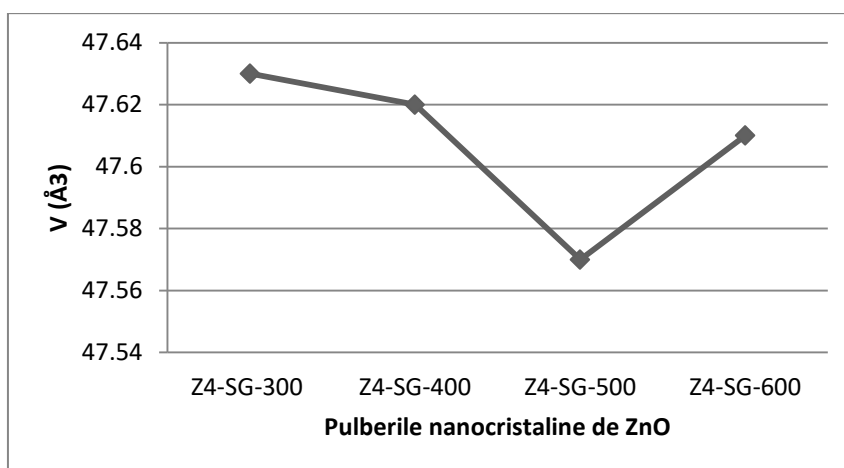
Tratamentul termic duce la o purificare din punct de vedere compozițional, creșterea cristalinității pulberilor nanocristaline de ZnO, dar totodată duce la o creștere a dimensiunii cristalitelor. În **Tabelul 5.7.** sunt reprezentați parametrii de rețea pentru pulberile de ZnO, probele Z4-SG-300, Z4-SG-400, Z4-SG-500, Z4-SG-600,  $a=b \neq c$ , care nu variază la temperaturile analizate.

**Tabelul 5.7.** Parametrii de rețea ai celulei unitare pentru probele Z4-SG-300, Z4-SG-400, Z4-SG-500, Z4-SG-600

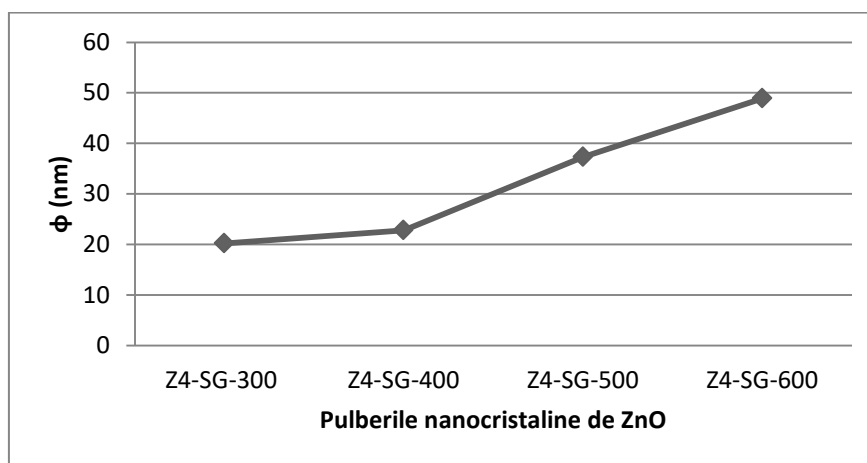
ZnO	$a=b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$\phi$ (nm)
Z4-SG-300	3,2500	5,2070	47,63	20,2
Z4-SG-400	3,2498	5,2068	47,62	22,8
Z4-SG-500	3,2489	5,2050	47,57	37,3
Z4-SG-600	3,2498	5,2063	47,61	48,9



În **Figura.5.16** s-au reprezentat valorile volumelor ( $V$ ) celei elementare, la diferite temperaturi, valori determinate cu ajutorul softului X'Pert HighScore. S-au reprezentat de asemenea, **Figura 5.17**. dimensiunile medii ale cristalitelor pentru probele Z4-SG-300, Z4-SG-400, Z4-SG-500, Z4-SG-600 derivate din ecuația Scherrer [236].



**Figura 5.16.** Evoluția volumului ( $V$ ) celei elementare a ZnO cu temperatura pentru probele Z4-SG-300, Z4-SG-400, Z4-SG-500, Z4-SG-600



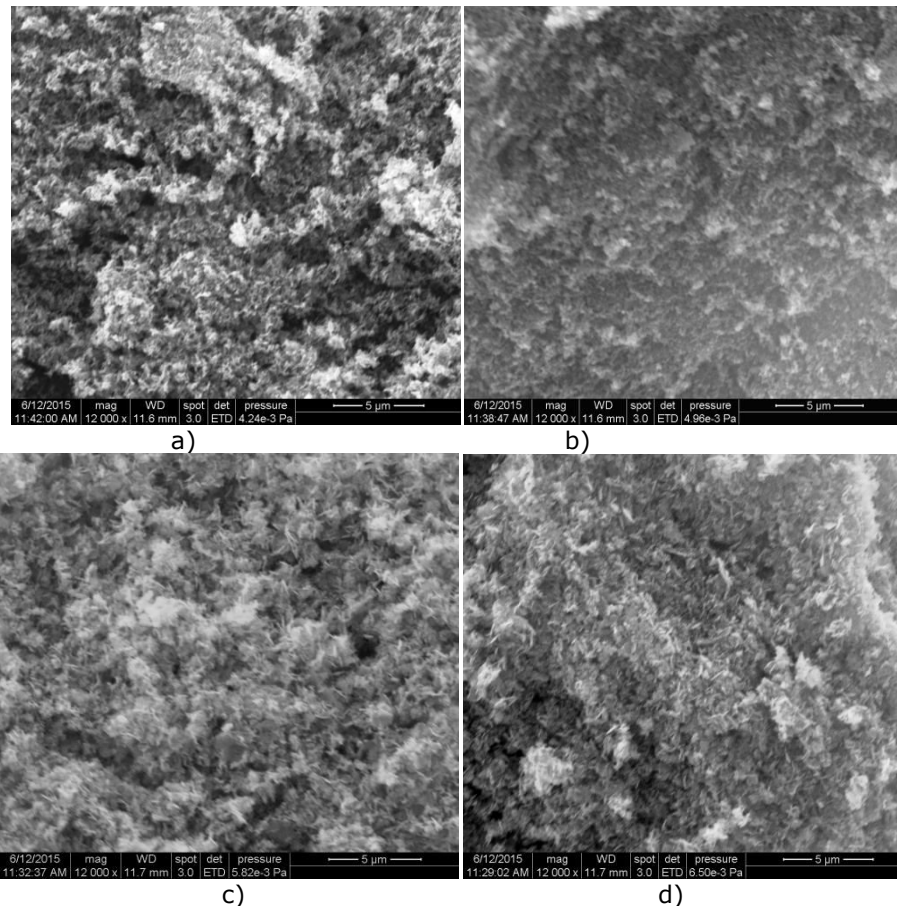
**Figura 5.17.** Evoluția dimensiunilor medii ale cristalitelor pentru probele Z4-SG-300, Z4-SG-400, Z4-SG-500, Z4-SG-600

Cunoașterea procesului de creștere a dimensiunii medii a cristalitelor cu temperatura este importantă întrucât prezintă implicații în transportul de electroni în electrodul format din oxid de zinc. Mobilitatea electronilor afectează major

proprietățile celulelor solare sensibilizate cu colorant. Acest aspect va fi discutat și aprofundat în capitolul 8.

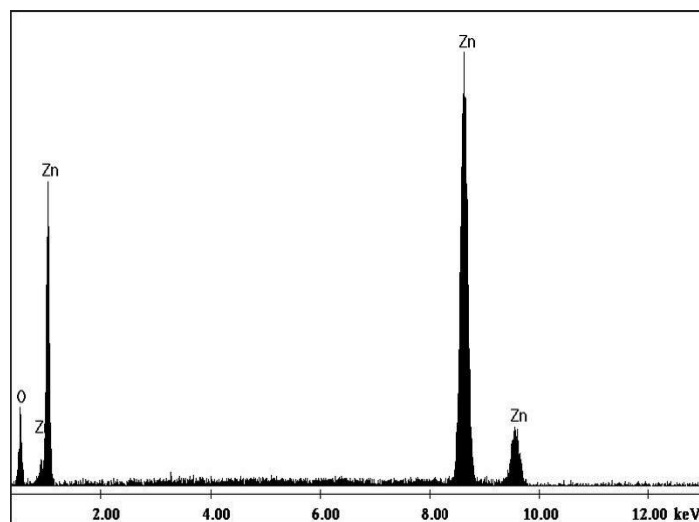
Din **imaginile SEM, Figura 5.18.(a-d)**, se observă că morfologia particulelor se schimbă odată cu creșterea temperaturii. Aglomerarea este o caracteristică generală, dimensiunile particulelor observate în imaginile SEM aparent cresc în ansamblu, însă o comparație de acest fel este dificil de susținut întrucât forma particulelor se modifică. Particulele quasisferice observabile pentru probele Z4-SG-300 și Z4-SG-400 evoluează la forma aciculară, pentru probele Z4-SG-500 și Z4-SG-600. Aparent, pentru ultimele 2 probe, parametrul *aspect ratio*, crește ușor cu temperatura. De menționat este faptul că proba Z4-SG-500 care, practic este reproducerea probei Z3-SG-500 (**s.cap. 5.3, Figura 5.11. (a)**), prezintă proprietăți similare, ceea ce dovedește că metoda de sinteză utilizată în acest caz este optimă, iar probele reproductibile.

Particulele pot fi definite chiar ca nanofire, având în vedere creșterea aparent continuă a parametrului „*aspect ratio*”, cu orientare și lungime diferită. Lungimea particulelor este cuprinsă între 1 și 3  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.18.** Imagini SEM pentru probele (a) Z4-SG-300, (b) Z4-SG-400, (c) Z4-SG-500, (d) Z4-SG-600

Din **analiza EDAX** a Z4-SG-300 se observă prezența în sistem a elementelor constitutive ale ZnO, **Figura 5.19**.



**Figura 5.19.** Spectrul EDAX pentru proba Z4-SG-300

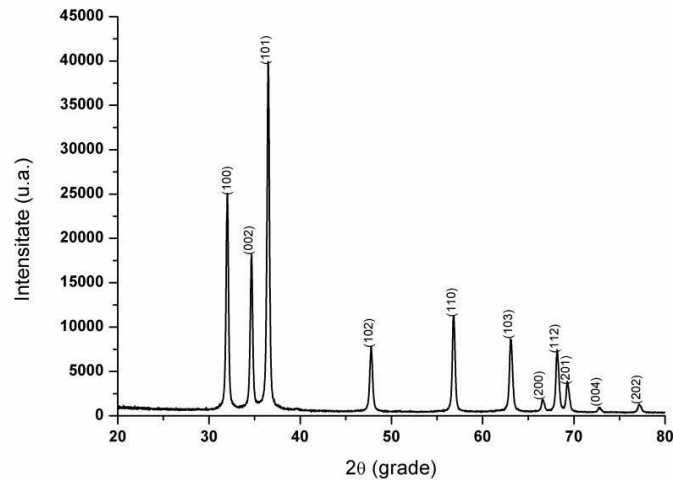
### 5.5. Sinteza pulberii nanocristaline de ZnO prin metoda hidrotermală

Pentru sinteza hidrotermală a pulberii nanocristaline de ZnO s-au folosit ca precursori:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (azotat de zinc hexahidrat) și NaOH (hidroxid de sodiu).

#### **Mod de lucru**

1,49 g azotat de zinc hexahidrat s-a dizolvat în 40 ml apă distilată și apoi s-a adăugat 2g de NaOH sub formă de soluție de concentrație 1M. Acest amestec s-a agitat continuu pe agitatorul magnetic. Suspensia, cu un pH-ul final de 9, a fost transferată într-o autoclavă de teflon prevăzută cu manta de oțel pentru o mai bună etanșare. Autoclava a fost introdusă în etuvă la temperatura de 220°C, timp de 5 ore. Precipitatul obținut a fost filtrat și spălat de mai multe ori cu apă distilată și alcool etilic pe hârtia de filtru, apoi uscat în etuvă la temperatura de 80°C timp de 2 ore. Proba obținută a fost simbolizată Z5-H-220.

Din **spectrul de difracție RX, Figura 5.20.**, se observă că liniile de difracție identificate pot fi indexate fazei hexagonale a oxidului de zinc (JCPDS nr. 75-0576) [234].



**Figura 5.20.** Spectrul de difracție de raze X al pulberii de ZnO obținute prin metoda hidrotermală

Poziția și intensitatea relativă a liniilor de difracție, distanța interplanară pentru proba de ZnO, Z5-H-220, sunt prezentate în **Tabelul 5.8**. Se observă o asemănare semnificativă a trăsăturilor specifice ale oxidului de zinc obținut prin metoda hidrotermală cu cel obținut prin metoda sol-gel sau precipitare, atât sub aspectul purității cât și al cristalinității.

Pentru a calcula dimensiunea medie a cristalitelor s-a folosit ecuația Scherrer [236]. De asemenea, cu ajutorul softului *X'Pert HighScore* s-a calculat volumul ( $V$ ) și parametrii celulei elementare. Aceste valori sunt prezentate în **Tabelul 5.8**.

**Tabelul 5.8.** Parametrii XRD pentru pulberea de ZnO, proba Z5-H-220

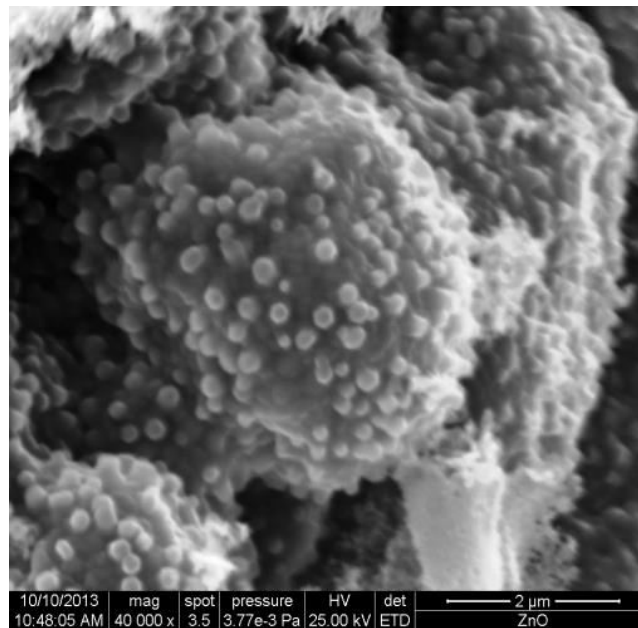
No.	hkl	(ZnO) Z5-H-220		
		2θ (grade)	d (Å)	Intensitatea relativă (%)
1	100	32.0061	2.79	63.81
2	002	34.6468	2.58	44.44
3	101	36.4684	2.46	100
4	102	47.7724	1.90	18.53
5	110	56.7744	1.62	27.01
6	103	63.0307	1.47	19.88
7	200	66.5718	1.40	3.48
8	112	68.1354	1.37	17.78
9	201	69.2465	1.35	8.49
10	004	72.8213	1.29	1.25
11	202	77.1946	1.23	2.28

Din **Tabelul 5.9.** se observă totuși că în acest caz, atât dimensiunea medie a cristalitelor (37 nm) cât și volumul celulei elementare ( $50,82 \text{ \AA}^3$ ) sunt comparabile față de probele de oxid de zinc obținute prin metodele enumerate.

**Tabelul 5.9.** Parametrii de rețea ai celulei unitare pentru proba Z5-H-220

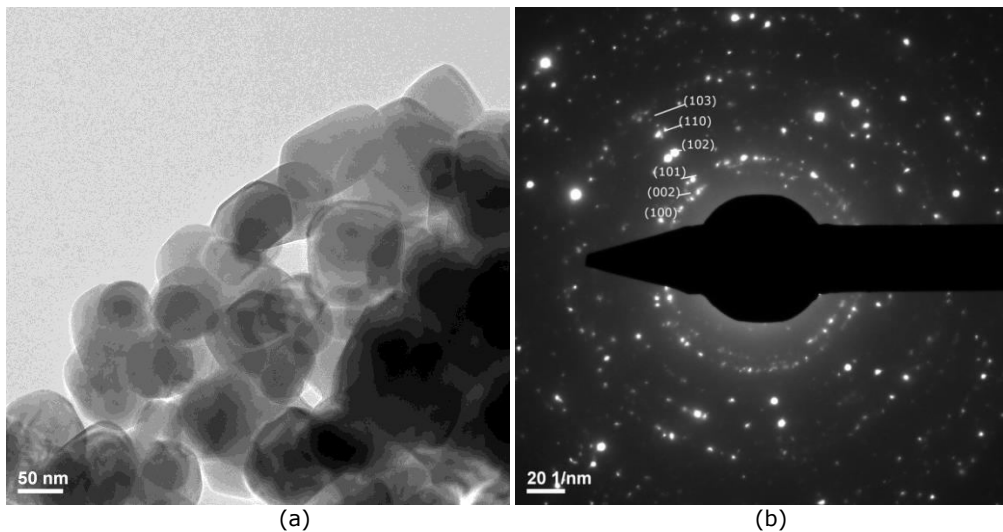
ZnO Z5-H-220	a=b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	φ (nm)
	3.351	5.226	50.82	37

**Imaginea SEM, Figura 5.21.** arată că pulberea nanocristalină de ZnO, proba Z5-H-220, obținută prin metoda hidrotermală prezintă particule cu o formă sferică, formate prin aglomerări ale nanocristalitelor iar distribuția mărimii particulelor, este aparent îngustă.



**Figura 5.21.** Imaginea SEM pentru proba Z5-H-220

**Imaginile TEM, Figura 5.22.(a),** pentru pulberea nanocristalină de ZnO obținută prin metoda hidrotermală, Z5-H-220, prezintă cu mai mare acuratețe habitusul hexagonal al cristalitelor. Dimensiunea medie a cristalitelor, prin prelucrarea imaginii TEM a fost estimată la aproximativ 100 nm. În ce privește distribuția mărimii cristalitelor, din imagine, se poate aproxima un domeniu cuprins între 30 și 150 nm.

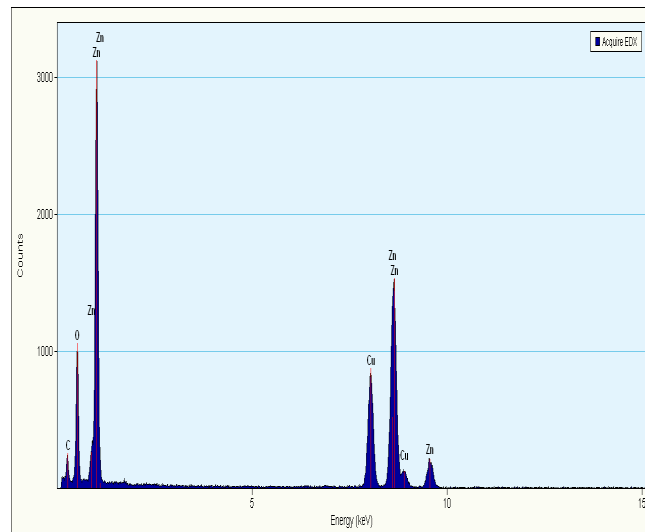


**Figura 5.22.** Imagini (a) TEM și (b) SAED pentru proba Z5-H-220 [249]

În privința corelării rezultatului ecuației Scherrer și informațiile furnizate de TEM privind dimensiunea medie a cristalitelor, se poate observa că datele XRD se încadrează în intervalul conturat de TEM.

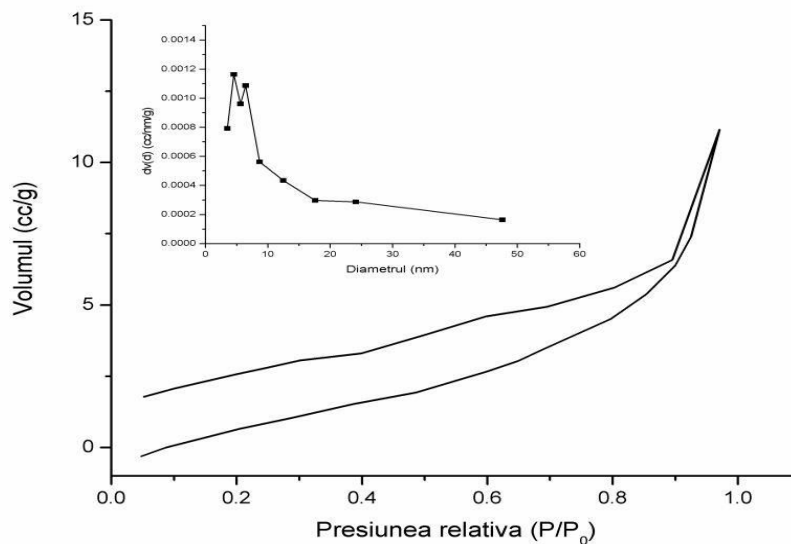
Spectrul de difracție electronică al probei Z5-H-220, **Figura 5.22.b**, pune în evidență destul de clar cercurile de difracție, făcând posibilă precizarea poziției planelor de difracție, coincidente cu rezultatele investigației XRD. Totuși, se observă un oarecare grad de dispersie al punctelor care marchează poziția planelor de difracție ceea ce arată o cristalinitate mai redusă. Aceasta ar putea fi pusă pe seama temperaturii relativ scăzute de calcinare (220°C), dar s-ar putea datora și gradului de dispersie avansat al pulberii de ZnO, Z5-H-220, (37nm).

Cu ajutorul analizei elementale semicantitative, **EDAX, Figura 5.23**, s-a determinat compoziția pulberii nanocristaline de ZnO obținute prin metoda hidrotermală, Z5-H-220, iar din spectrul obținut se observă doar elementele constituențe ale materialului ZnO (Cu este derivat din grila de lucru TEM). În grafic se observă și existența carbonului care ar putea proveni din descompunerea incompletă a organicelor, întrucât proba a fost tratată termic doar până la 220°C.



**Figura 5.23.** Imaginea EDAX pentru proba Z5-H-220 [249]

Pulberea obținută a fost caracterizată prin metode specifice de determinare a proprietăților morfologice, porozitate( BJH), suprafață specifică (BET) prin ridicarea **izotermei de adsorbție-desorbție** a azotului și prelucrarea datelor experimentale obținute. Izoterma de adsorbție-desorbție este ilustrată în **Figura 5.24.**, iar inset este prezentată diagrama de distribuție a diametrului porilor. Inițial, proba a fost supusă unei degazări, în vid, la temperatura camerei timp de 4 ore. Conform clasificării IUPAC, izoterma caracteristică probei Z5-H-220 este de tipul IV, specifică pulberilor nanocristaline.



**Figura 5.24.** Izoterma de adsorbție-desorbție a N<sub>2</sub> la 77K pentru proba Z5-H-220

**Suprafața specifică** s-a calculat din izoterma de adsorbție-desorbție în intervalul 0.05 - 0,3 P/P<sub>0</sub> prin metoda BET (*Brunauer-Emmett-Teller*). **Dimensiunea medie a porilor** s-a determinat cu metoda BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*). De asemenea, din ultimul punct al curbei s-a determinat **volumul total al porilor** [249]. Aceste valori sunt prezentate în **Tabelul 5.10**.

**Tabelul 5.10.** Valoarea suprafeței specifice pentru proba Z5-H-220

Proba	Distribuția dimensională a porilor BJH adsorbție (nm)	Distribuția dimensională a porilor BJH desorbție (nm)	Suprafața specifică multiBET (m <sup>2</sup> /g)	Volumul total al porilor ×10 <sup>-1</sup> (cc/g)
Z5-H-220	3,63	4,57	29,68	1,7

**Caracteristicile principale ale pulberii nanocristaline de ZnO, proba Z5-H-220** sunt: formă cristalină - wurtzita; dimensiunea medie a cristalitelor calculată cu ecuația Scherrer → 37nm; dimensiunea medie a cristalitelor din imaginea TEM → între 30 și 150 nm; dimensiunea medie a particulelor calculată din imaginile TEM → între 15 și 50 nm; prezintă forma particulelor → sferică; izotermă de adsorbție-desorbție de tipul IV → specifică pulberilor nanocristaline; suprafața specifică → 29,68 m<sup>2</sup>/g; volumul total al porilor → 1,7 × 10<sup>-1</sup> cc/g; distribuția dimensională a porilor, BJH desorbție → 4,57 nm; distribuția dimensională a porilor, BJH adsorbție → 3,63 nm.

## 5.6. Sinteza pulberii nanocristaline de ZnO prin metoda hidrotermală cu adăug de polietilenglicol (PEG)

Pentru sinteza pulberilor nanocristaline de ZnO prin metoda hidrotermală s-au folosit următorii precursori: Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (azotat de zinc hidroxilat), C<sub>2n</sub>H<sub>4n+2</sub>O<sub>n+1</sub> (polietilenglicol) și NH<sub>4</sub>OH (hidroxid de amoniu).

### Mod de lucru

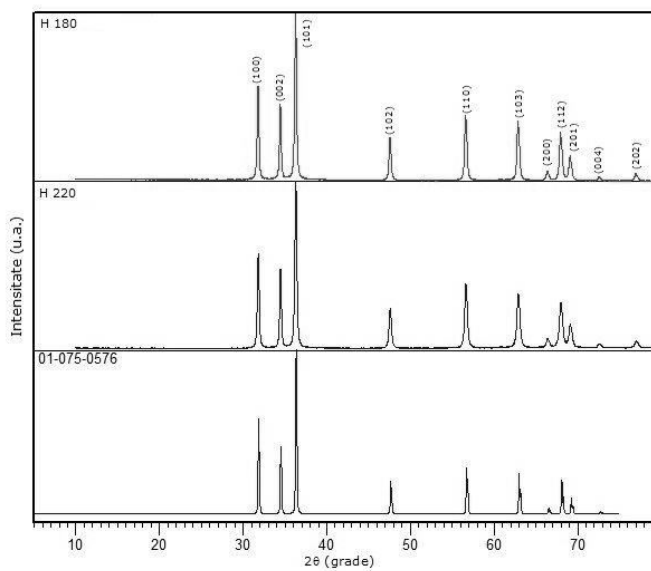
1,49 g azotat de zinc hexahidrat s-au dizolvat în 40 ml apă distilată, apoi s-au adăugat 0,2g polietilenglicol (PEG – 20000). S-a continuat agitarea amestecului pe agitatorul magnetic până la dizolvarea completă a PEG. S-a adăugat în picătură hidroxid de amoniu (soluție 25%) până la pH de 9.5, formându-se un precipitat alb. Suspensia obținută a fost transferată în două autoclave de teflon prevăzute cu manta de oțel pentru o mai bună etanșare. Autoclavele au fost introduse în etuvă la temperatura de 180°C, respectiv 220°C, timp de 4 ore. Precipitatele obținute au fost filtrate și spălate de mai multe ori cu apă distilată și alcool etilic, apoi uscate în etuvă la temperatura de 80°C timp de 2 ore.

Pulberile obținute au fost simbolizate, în funcție de temperatura de autoclavare, Z6-H-PEG-180 și Z6-H-PEG-220. Au fost caracterizate prin difracție de raze X și prin microscopie electronică de baleiaj (SEM-EDAX).

În **Figura 5.25**, sunt prezentate **spectrele de difracție de raze X** ale pulberilor obținute prin metoda hidrotermală la temperatura de 180°C, respectiv la



220°C. Maximele de difracție, în cazul ambelor probe, corespund structurii hexagonale a ZnO (wurtzita) confirmând faptul că ambele probe obținute prin metoda hidrotermală sunt bine cristalizate. Totuși, intensitatea liniilor de difracție pentru ZnO obținut la 220°C este ușor mai accentuată, după cum era de așteptat.



**Figura 5.25.** Spectrul de difracție de raze X al ZnO obținut prin metoda hidrotermală la 180°C, respectiv la 220°C

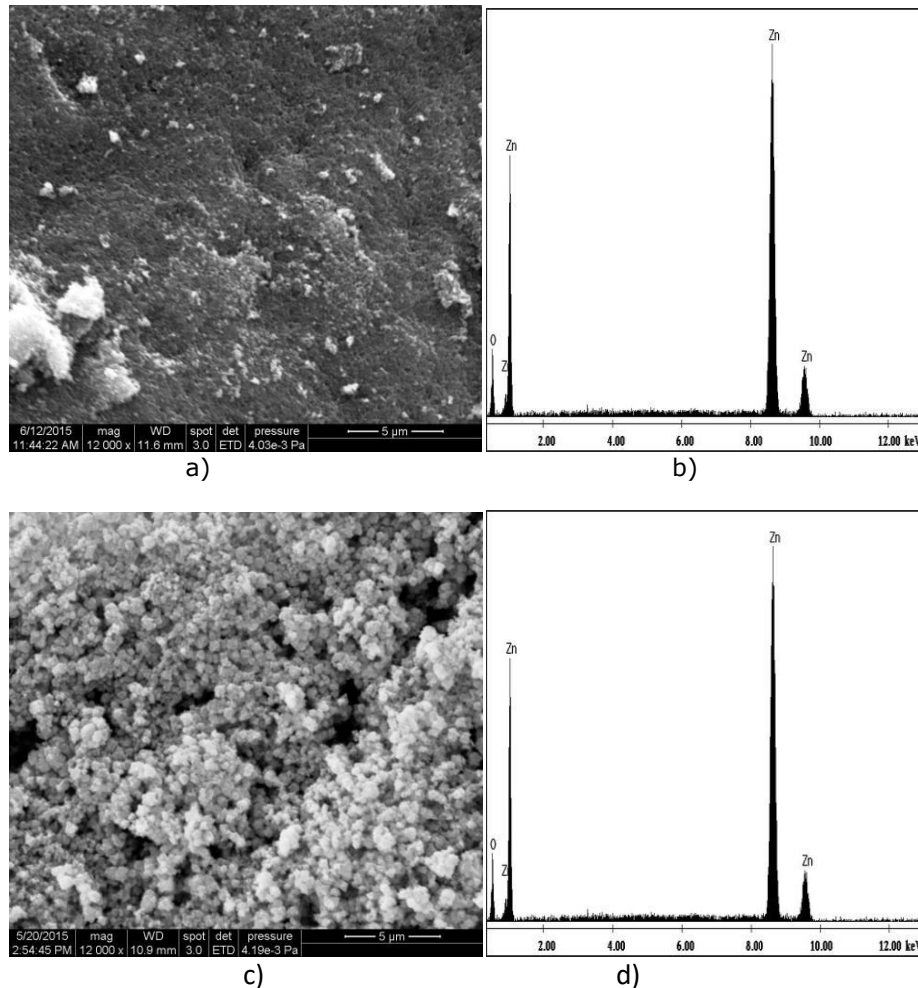
Creșterea temperaturii, de la 180°C la 220°C, la același interval de timp, în procesul hidrotermal de obținere a pulberilor nanocristalite de ZnO a condus la creșterea valorii parametrilor de rețea ai probei Z6-HP-EG-220. Aceștia au fost calculați folosind indicii Miller. Valorile mai mici pentru parametrii de rețea pot fi atribuite condensării incomplete la temperatură hidrotermală scăzută. Creșterea temperaturii în timpul procesului hidrotermal conduce la o creștere a dimensiunii particulelor, așa cum este arătat în **Tabelul 5.11**.

**Tabelul 5.11.** Parametrii de rețea ai celei unitare pentru probele Z6-H-PEG-180 și Z6-H-PEG-220

ZnO	a=b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	φ (nm)
Z6-H-PEG-180	3,2488	5,2054	47,58	35,7
Z6-H-PEG-220	3,2499	5,2066	47,62	38,6

Mărimea cristalitelor a fost calculată cu ecuația Scherrer [236]. Mărimea acestora crește atunci când temperatura de lucru este mai ridicată. Temperatura a jucat un rol important în reglarea dimensiunilor cristalitelor.

**Imaginile SEM** pun în evidență forma apropiată de cea sferică a particulelor, care sunt puternic aglomerate, **Figura 5.26. (a) și (c)**, iar **spectrele EDAX** arată maximele atribuite zincului și oxigenului, **Figura 5.26. (b) și (d)**.



**Figura 5.26.** (a) - Imaginea SEM pentru proba Z6-H-PEG-180, (b) - spectrul EDAX pentru proba Z6-H-PEG-180, (c) - imaginea SEM pentru proba Z6-H-PEG-220, (d) - spectrul EDAX pentru proba Z6-H-PEG-220

În imaginile SEM se observă influența temperaturii de autoclavare asupra dimensiunii particulelor celor două probe. La 180 particulele cu aspect sferic, sunt de dimensiuni reduse și aglomerate, făcând dificilă evaluarea dimensiunilor, acestea fiind reliefate sub forma rugozității suprafeței observate. La 220 particulele au diametrul mediu crescut, sunt individualizate și se observă o distribuție relativ îngustă, în jurul intervalului de  $\sim 100\text{-}150$  nm.

## 5.7. Concluzii

În acest capitol, au fost prezentate rezultatele obținute în urma sintezei oxidului de zinc nanostructurat, prin (3) metode de sinteză: precipitare, sol-gel și hidrotermală. În același timp în cadrul aceleași metode s-au utilizat diferite variabile de sinteză, concentrații ale reactivilor, temperaturi diferite de tratament termic, etc. Probele obținute au fost caracterizate prin difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj (SEM și EDAX), spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) și spectroscopie UV-VIS-NIR.

## 6. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA PULBERILOR NANOCRISTALINE DE DIOXID DE TITAN, TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> aparține familiei de oxizi ai metalelor tranzitionale și este folosit în tot mai multe aplicații datorită proprietăților sale fotocatalitice și electrochimice. TiO<sub>2</sub> este un semiconductor cu bandă directă largă, cu valori ale energiei benzii interzise de 3,2 eV pentru anatas, 3,02 eV pentru rutil, și respectiv de 2,96 eV pentru brookit [61]. În acest capitol sunt prezentate concret probele de dioxid de titan preparate, în cadrul tezei, prin diverse metode de sinteză, parte din acestea fiind metode neconvenționale de sinteză. Totodată s-au caracterizat pulberile oxidice nanocristaline obținute, urmărind efectele variabilelor de sinteză asupra proprietăților, cum sunt structura cristalină și compoziția fazală, textura și morfologia lor. Am acordat atenție acelor proprietăți, din cele menționate, care prezintă implicații directe în activitatea fotocatalitică.

### 6.1. Sinteza pulberilor nanocristaline de TiO<sub>2</sub> prin metoda sol-gel

Precursorii folosiți sunt: Ti{OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub> (izopropoxid de titan), C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>COOH (acid citric), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (alcool etilic)

#### **Mod de lucru**

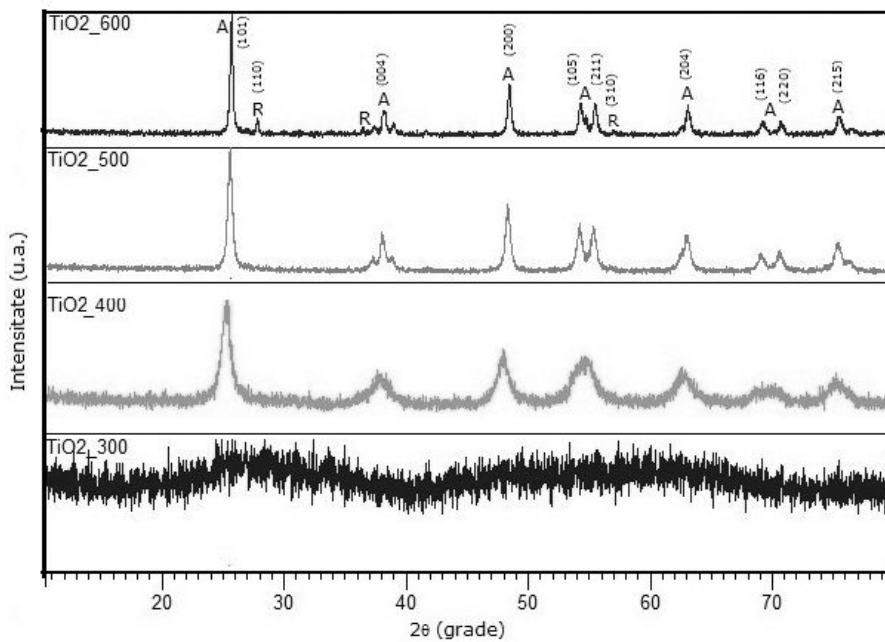
0,96 g acid citric au fost dizolvate în 50 ml apă distilată apoi s-a adăugat 50 ml alcool etilic, raportul fiind de 1:1 și s-a agitat pe agitatorul magnetic prevăzut cu plită de încălzire. După care s-a adăugat în picături 2 ml izopropoxid de titan, soluție alcoolică 0.1 M, continuând agitarea la temperatura de 50°C, pentru încă 30 de minute. Amestecul a fost apoi încălzit la 140°C până a rezultat un gel vâscos. Acesta a fost uscat în etuvă la 105°C, timp de 4 ore, după care s-a calcinat la diferite temperaturi (300, 400, 500, 600°C), timp de 2 ore pentru a studia condițiile optime de temperatură de obținere a fazei cristaline anatas.

Probele obținute au fost simbolizate T1-SG-300, T1-SG-400, T1-SG-500, T1-SG-600 și caracterizate prin difracție RX, respectiv prin microscopie electronică de baleiaj SEM-EDAX și spectroscopie UV-Vis.

În **Figura 6.1.** sunt reprezentate **spectrele de difracție RX** ale TiO<sub>2</sub> obținut prin metoda sol-gel, folosind diferite tratamente termice. Maximele de difracție identificate pot fi indexate fazei tetragonale anatas, respectiv rutil, aparținând grupului spațial I41 amd [250], pentru anatas și grupului spațial P42 mnm pentru rutil [251].

La 300°C, spectrul de difracție evidențiază gradul scăzut de cristalizare al TiO<sub>2</sub>, sugerând prezența predominantă a fazei amorfe. După 2 ore de tratament termic la temperatura de 400°C și 500°C este prezentă faza anatas ca fază unică, cu structură tetragonală. Din lărgimea maximelor de difracție s-au tras concluzii privind gradul de cristalinitate și s-au calculat dimensiunile cristalitelor. Cu creșterea temperaturii de tratament termic, cristalinitatea probelor crește (**Figura 6.1.**), iar

dimensiunea medie a cristalitelor crește de asemenea cu temperatura **Tabelul 6.1.** Crescând temperatura la 600°C (palier 2h), faza anatas încă este prezentă ca fază cristalină principală. O fracțiune din faza anatas a suferit reacția de tranziție la rutil, acesta este reprezentat în spectrul XRD, ca fază secundară, prin semnalele specifice. Intensitatea liniilor de difracție evidențiază o cristalinitate mai bună, în special a fazei anatas. Din ecuația Scherrer rezultă o dimensiune medie a cristalitelor de anatas crescută, față de treapta anterioara de calcinare. Creșterea dimensiunii cristalelor de anatas este unul din factorii favorizanți ai tranziției anatas→rutil.



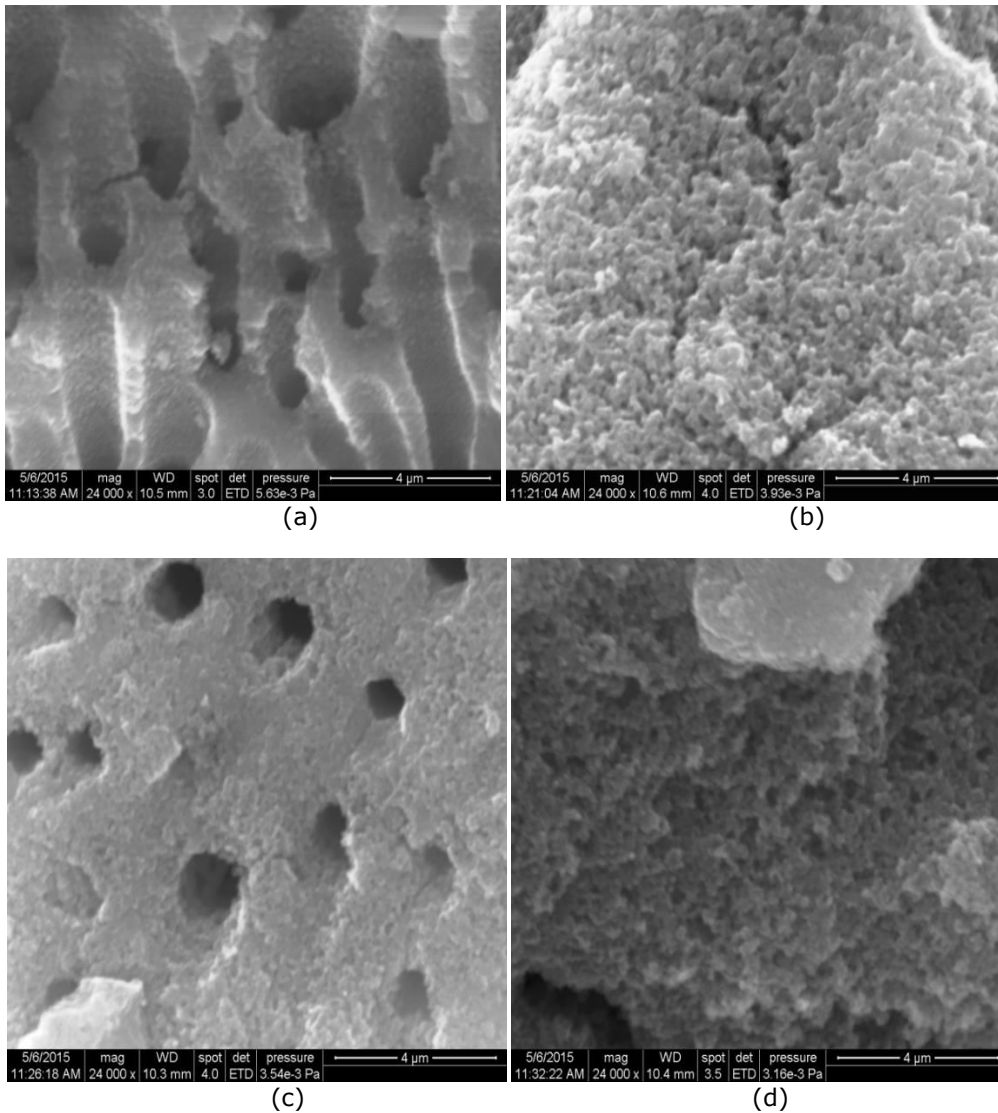
**Figura 6.1.** Spectrele de difracție RX ale pulberilor nanocristaline de TiO<sub>2</sub>, obținute prin metoda sol-gel și tratate termic la 300, 400, 500, 600°C

Dimensiunile medii ale cristalitelor pentru pulberile nanocristaline de TiO<sub>2</sub>, probele T1-SG-300, T1-SG-400, T1-SG-500 și T1-SG-600, au fost calculate cu ecuația Sherrer [236] și sunt cuprinse între 11 nm și 40 nm, acestea crescând cu temperatura.

**Tabelul 6.1.** Dimensiunea cristalitelor pentru probele T1-SG-300, T1-SG-400, T1-SG-500 și T1-SG-600

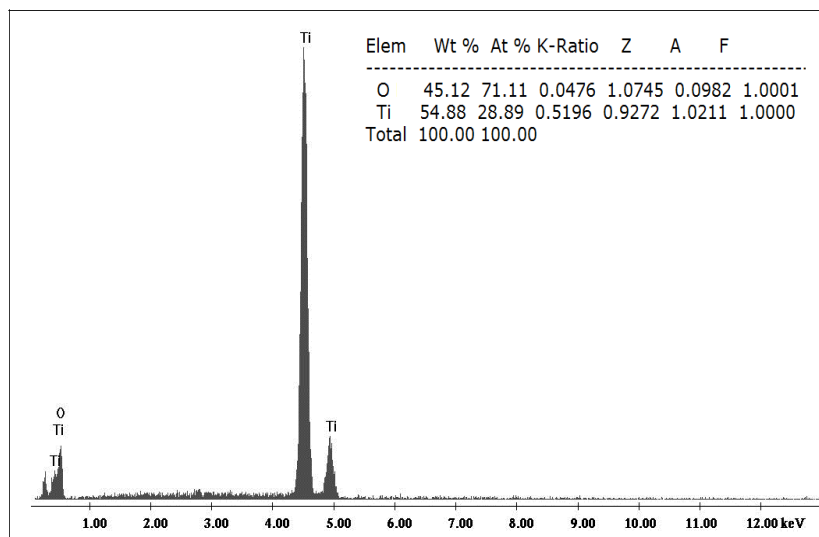
TiO <sub>2</sub>	φ (nm)
T1-SG-300	-
T1-SG-400	11
T1-SG-500	22
T1-SG-600	40

**Imaginile SEM** pentru pulberile nanocristaline de TiO<sub>2</sub>, probele T1-SG-300, T1-SG-400, T1-SG-500 și T1-SG-600, sunt ilustrate în **Figura 6.2.(a-d)**. Se observă că aceste nanopulberi sunt constituite din particule ce au formă sferoidală, cu dimensiuni reduse.



**Figura 6.2.** Imagini SEM pentru probele (a) T1-SG-300, (b) T1-SG-400, (c) T1-SG-500, (d) T1-SG-600

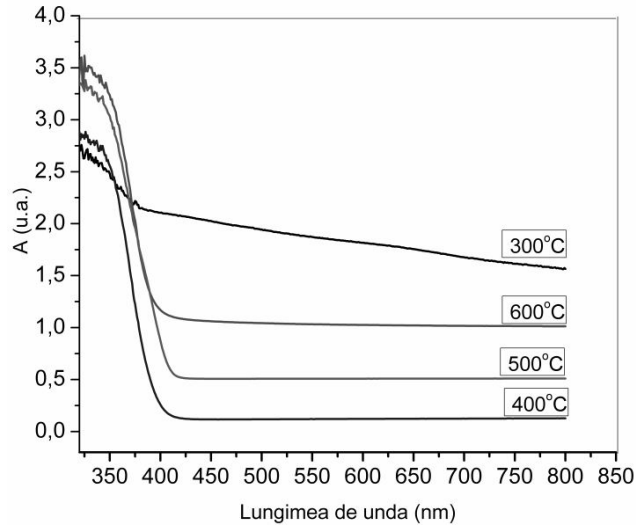
Prin **analiză elementală EDAX**, **Figura 6.3.**, s-a obținut compoziția pulberilor nanocristaline de TiO<sub>2</sub>, proba T1-SG-300, sintetizată prin metoda sol-gel, se observă elementele constituente ale TiO<sub>2</sub>.



**Figura 6.3.** Spectrul EDAX pentru proba T1-SG-300

Proprietățile optice ale pulberilor nanocristaline tratate termic au fost studiate prin spectroscopie UV-Vis, utilizând spectrofotometrul de tipul *Perkin Elmer (precisely) Lambda 950 UV/VIS Spectrometer* dotat cu o sferă integratoare. Absorbția luminii este reprezentată de o linie paralelă cu abscisa, la o valoare a ordonatei extrem de mică, ceea ce demonstrează reflexia totală a luminii pe întreg domeniul vizibil, în special în cazul probelor de anatas. În cazul apariției rutilului se observă o ușoară creștere a intensității de absorbție ceea ce dovedește reflectarea culorii ușor gălbuie a rutilului. În zona UV se disting cele 2 probe, în care anatasul este prezent ca fază unică, (T1-SG-400 și T1-SG-500) cu absorbția cea mai mare în UV, **Figura 6.4.**

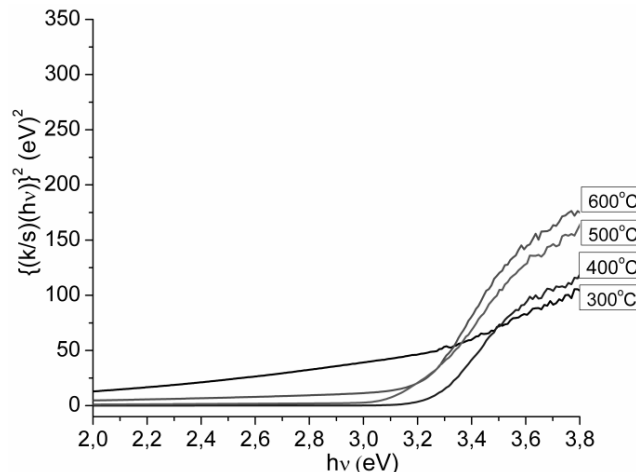
**Spectrul de absorbție** în vizibil (400-800nm) pentru pulberile nanocristaline de TiO<sub>2</sub>, probele T1-SG-300, T1-SG-400, T1-SG-500, T1-SG-600, arată că odată cu creșterea temperaturii intensitatea de absorbție crește diferențiat. Dacă la 300°C absorbția este la nivel maxim, cum este de așteptat, întrucât la această temperatură relativ joasă sunt posibile inserții de carbon rezultat din descompunerea incompletă a organicelor, la celelalte probe se observă o evoluție oarecum neașteptată. Temperatura de tratament termic nu este singurul factor care influențează gradul de absorbție, respectiv reflectanță (gradul de alb) al nanopulberilor de TiO<sub>2</sub>. Apariția rutilului, ca faza secundară, odată cu creșterea temperaturii induce o diminuare a gradului de alb, cunoscută fiind nuanța ușor gălbuie a rutilului față de anatas. În regiunea UV, absorbția crește semnificativ în comparație cu regiunea VIS [252].



**Figura 6.4.** Spectrele de absorbție pentru probele T1-SG-300, T1-SG-400, T1-SG-500, T1-SG-600

**Lărgimea benzii interzise** directe pentru fiecare din pulberile nanocristaline de TiO<sub>2</sub>, probele T1-SG-300, T1-SG-400, T1-SG-500 și T1-SG-600, **Figura 6.5.**, a fost calculată folosind ecuația Kubelka-Munk [240]. Spectrul de absorbție pentru pulberile nanocristaline de TiO<sub>2</sub> tratate termic la 400 și 500°C indică debutul absorbției la aproximativ 391 nm, care este în acord cu banda energetică pentru fază anatas.

Crescând temperatura de calcinare, valoarea benzii interzise, **Figura 6.5.**, a scăzut treptat de la 3.16 eV până la 3.01 eV. La temperatura de calcinare de 600°C, banda interzisă a înregistrat cea mai mică valoare, deoarece mărimea cristalitelor crește și apare faza rutil.



**Figura 6.5.** Banda interzisă ( $\{(k/s)(hv)\}^2$  (eV)<sup>2</sup> vs.  $h\nu$ ) pentru probele T1-SG-300, T1-SG-400, T1-SG-500 și T1-SG-600



## 6.2. Sinteza pulberilor nanocristaline de $\text{TiO}_2$ prin metoda sol-gel (Pechini) cu adaus de polietilenglicol (PEG)

Pulberile nanocristaline de  $\text{TiO}_2$  au fost preparate folosind:  $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$  (izopropoxid de titan),  $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$  (polietilenglicol),  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5\text{COOH}$  (acid citric),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (alcool etilic) [252].

### Mod de lucru

Ca și în sinteza precedentă, 0,96 g acid citric au fost dizolvate în 50 ml polietilenglicol și s-a agitat pe agitatorul magnetic prevăzut cu plită de încălzire. Apoi s-au adăugat în picătură 2 ml izopropoxid de titan (0.01 moli/l), continuând agitarea la temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , pentru încă 30 de minute. Suspensia astfel obținută a fost apoi încălzită la  $140^\circ\text{C}$  până a rezultat un gel vâscos. Acesta a fost uscat în etuvă la  $105^\circ\text{C}$ , timp de 4 ore. Pulberea obținută a fost tratată la diferite temperaturi ( $300, 400, 500, 600^\circ\text{C}$ ), timp de 2 ore și caracterizată prin difracție de raze X, SEM-EDAX și spectroscopie UV-Vis.

Pulberile obținute au fost simbolizate, în funcție de temperatura de tratament termic T2-SG-PEG-300, T2-SG-PEG-400, T2-SG-PEG-500, T2-SG-PEG-600.

Figura 6.6. reprezintă **spectrele de raze X** ale nanopulberilor de dioxidul de titan, calcinate.  $\text{TiO}_2$  tratat termic la temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , a căpătat o nuanță gri închis, ne reprezentând ordina structurală detectabilă prin XRD. La temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , materialul obținut este cristalizat în fază anatas. Probele calcinate la  $500^\circ\text{C}$  și  $600^\circ\text{C}$  prezintă faza de cristalizare principală anatas și rutil ca fază secundară. Se observă că prin introducerea polietilenglicolul în sinteza  $\text{TiO}_2$ , acesta favorizează formarea fazei rutil conducând la reducerea semnificativă a temperaturii ( $\approx 500^\circ\text{C}$ ) la care începe tranziția de fază. La această temperatură se observă o îmbunătățire a gradului de cristalizare și al cristalinității.

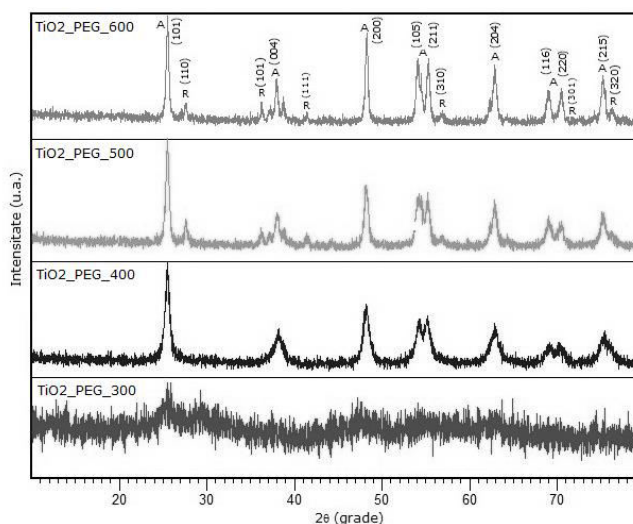


Figura 6.6. Spectrul de difracție de raze X al  $\text{TiO}_2$  obținut prin metoda sol-gel (Pechini) utilizând polietilenglicol și tratat termic la  $300, 400, 500, 600^\circ\text{C}$

La 500°C, cristalinitatea TiO<sub>2</sub> a fost îmbunătățită, apare ca fază secundară de cristalizare, rutilul în proporție de cca. 28%. Faza rutil se îmbogățește prin creșterea temperaturii la 600°C, la cca. 39%. Din date raportate în literatura, [254] temperatura de ≈700°C este indicată ca fiind specifică apariției fazei rutil. În cazul prezent se observă o diferență importantă în ce privește temperatura de transformare a anatasului în rutil (≈500°C).

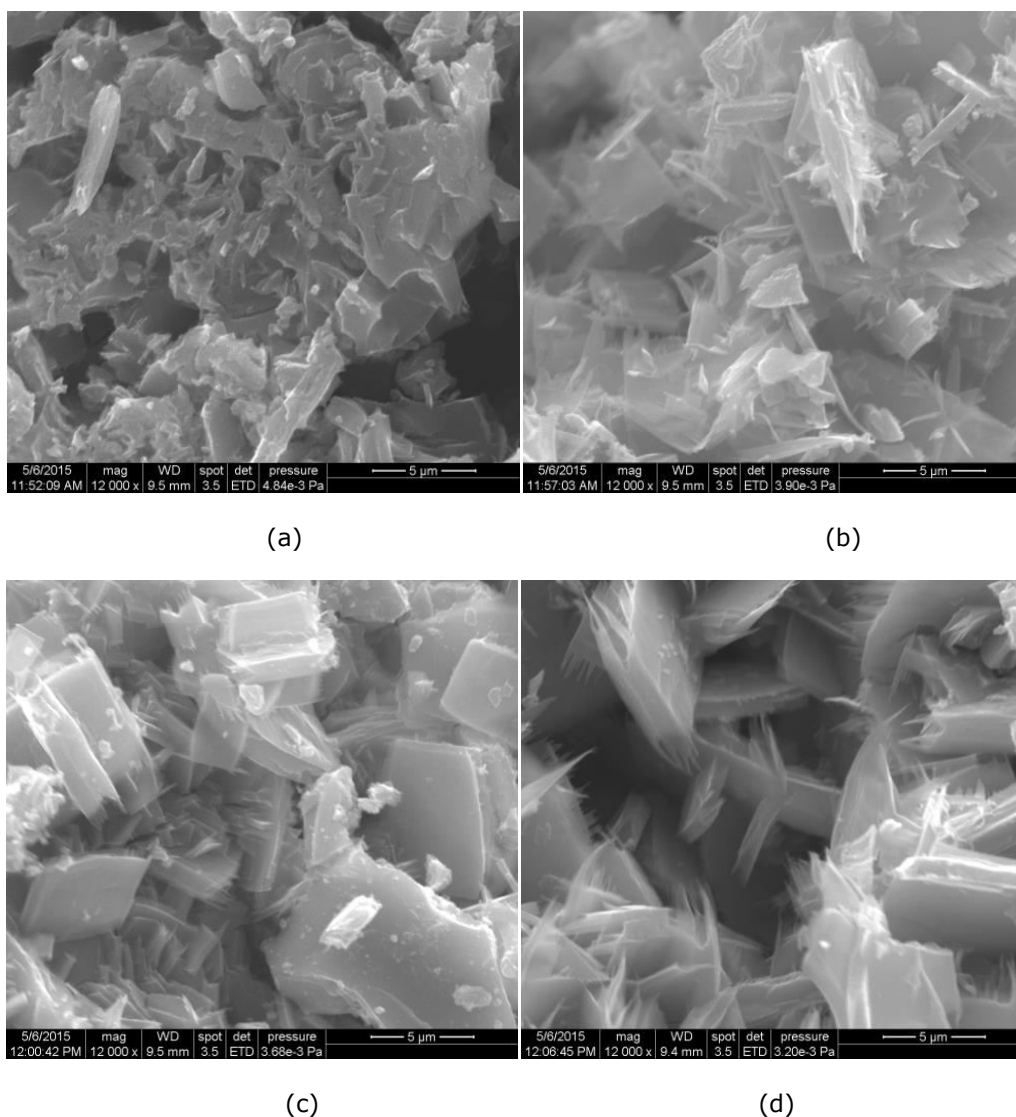
Pentru pulberile nanocristaline de TiO<sub>2</sub> fără polietilenglicol, prezența fazei rutil a fost evidențiată la 600°C. Și acidul citric este favorizant formării fazei rutil, prezența lui în sistem ducând la reducerea temperaturii de tranziție, față de cea raportată în literatură. Molecula de acid citric poate juca rolul unui ligand polidentat, care are o grupare α-hidroxiol, una α-carboxil și două grupări β-carboxil, la care se adaugă șapte poziții donatoare, care pot forma legături coordinative cu ionii metalici [255]. Astfel, acțiunea combinată a acidului citric și a polietilenglicolului a facilitat și mai mult scăderea temperaturii de debut al formării fazei rutil din anatas.

Prin difracția de raze X s-a evaluat compoziția de fază și dimensiunea cristalitelor de TiO<sub>2</sub> simbolizate T2-SG-PEG-300, T2-SG-PEG-400, T2-SG-PEG-500, T2-SG-PEG-600. Polietilenglicolul influențează creșterea dimensiunii particulelor nanocristaline de TiO<sub>2</sub> [256], **Tabelul 6.2.**

**Tabelul 6.2.** Compoziția fazală și dimensiunea cristalitelor pentru probele T2-SG-PEG-300, T2-SG-PEG-400, T2-SG-PEG-500, T2-SG-PEG-600

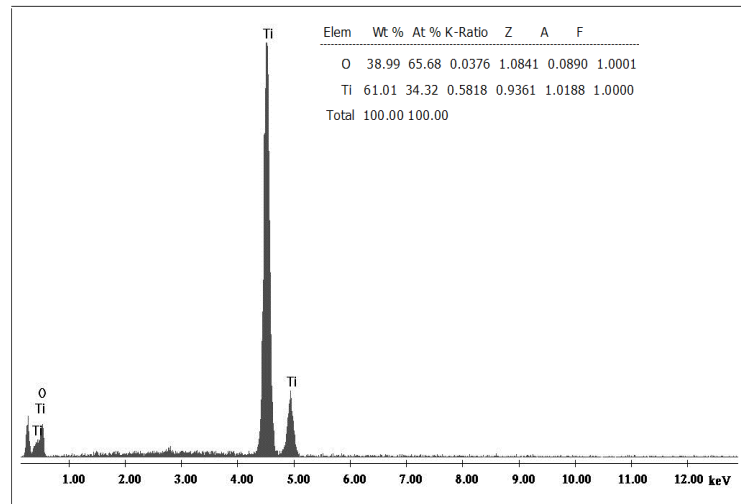
TiO <sub>2</sub>	φ(nm)	Anatas %	Rutil %
T2-SG-PEG-300	-	100	-
T2-SG-PEG-400	17	100	-
T2-SG-PEG-500	31	72	28
T2-SG-PEG-600	57	61	39

**Imaginile SEM, Figura 6.7. (a-d),** arată morfologia pulberilor nanocristaline de TiO<sub>2</sub> obținute prin metoda sol-gel (Pechini), probele T2-SG-PEG-300, T2-SG-PEG-400, T2-SG-PEG-500, T2-SG-PEG-600, și confirmă creșterea dimensională a particulelor odată cu creșterea temperaturii, explicând astfel efectele tratamentului termic asupra dimensiunii pulberilor nanocristaline de TiO<sub>2</sub>, în condițiile date. Se observă, de asemenea, că particulele nanocristaline de TiO<sub>2</sub> tind să se configureze în formațiuni de tip 2D cu contururi variate.



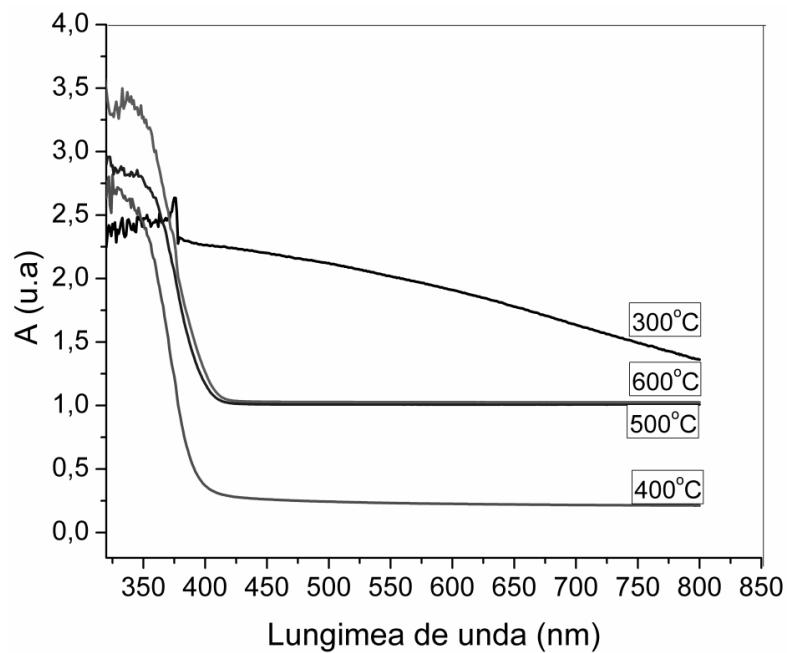
**Figura 6.7.** Imagini SEM pentru probele T2-SG-PEG-300, T2-SG-PEG-400, T2-SG-PEG-500, T2-SG-PEG-600

**Analiza EDAX** pentru  $\text{TiO}_2$  proba T2-SG-PEG-300, prezintă semnale specifice elementelor componente pentru titan și oxigen, **Figura 6.8.**



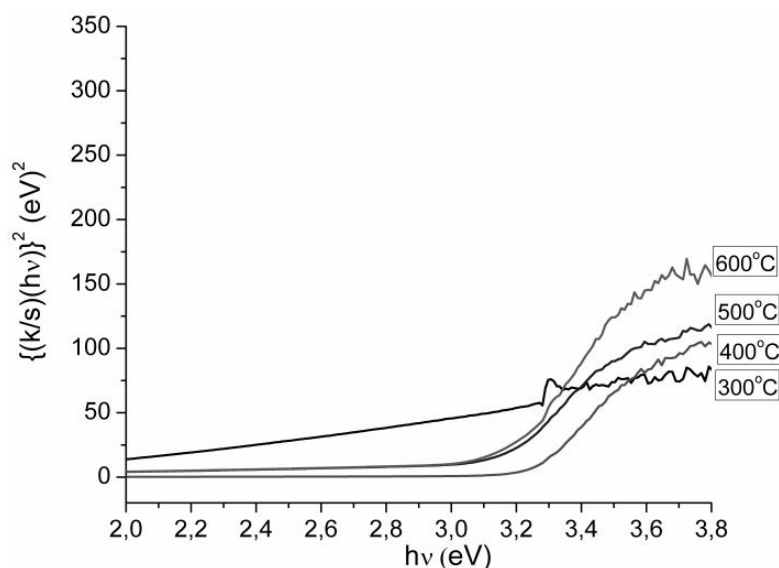
**Figura 6.8.** Spectrul EDAX pentru proba T2-SG-PEG-300

**Spectrele de absorbție, Figura 6.9.,** ale pulberilor nanocristaline de TiO<sub>2</sub> tratate termic la cele patru temperaturi, probele T2-SG-PEG-300, T2-SG-PEG-400, T2-SG-PEG-500, T2-SG-PEG-600, prezintă o absorbție net mai mare în domeniul de lungimi de undă sub 400 nm.



**Figura 6.9.** Spectrele de absorbție pentru probele T2-SG-PEG-300, T2-SG-PEG-400, T2-SG-PEG-500, T2-SG-PEG-600

**Valorile benzii interzise**, pentru pulberile nanocristaline de TiO<sub>2</sub> au fost măsurate prin extrapolarea liniară a curbei de absorbție egală cu zero, așa cum se observă în **Figura 6.10**. Când temperatura crește, banda interzisă scade. La temperatura de 300°C, valoarea benzii interzise a fost de 3.3 eV. Această valoare ridicată poate fi datorată absenței unei forme de cristalizare. Pentru pulberile nanocristaline de TiO<sub>2</sub> calcinate la 400°C, banda interzisă are valoare de 3.14 eV caracteristică fazei de cristalizare anatas. La temperaturi de 500°C și 600°C, lărgimea benzii interzise este de 3.1, respectiv 3.09 eV, evoluții puse pe seama apariției fazei secundare rutil și creșterii dimensionale a particulelor.



**Figura 6.10.** Banda interzisă  $\{(k/s)(h\nu)\}^2$  (eV)<sup>2</sup> vs.  $h\nu$  pentru probele T2-SG-PEG-300, T2-SG-PEG-400, T2-SG-PEG-500, T2-SG-PEG-600

### 6.3. Sinteza pulberii nanocristaline de TiO<sub>2</sub> prin metoda sol-gel-hidrotermală

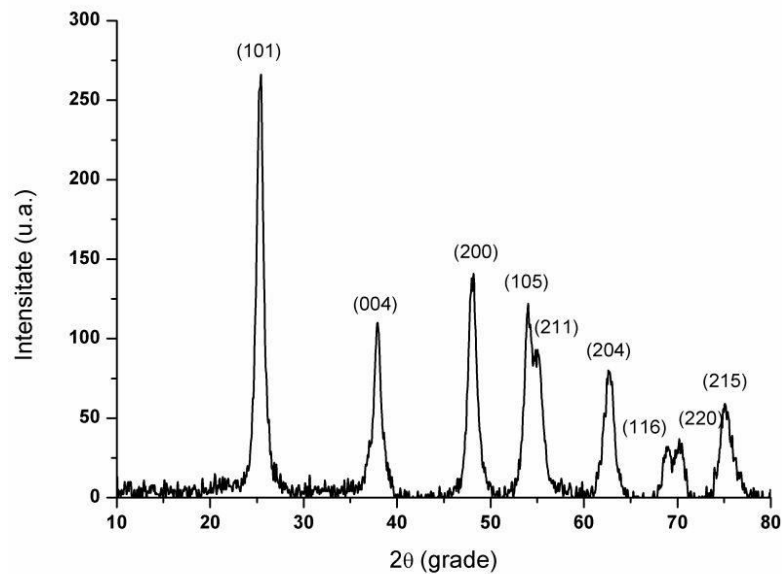
Precursorii folosiți sunt: Ti{OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub> (izopropoxid de titan), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (alcool etilic), (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OH)<sub>x</sub> (alcool polivinilic), C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>COOH (acid citric)

#### Mod de lucru

0,2 g alcool polivinilic (PVA) au fost dizolvate în 25 ml apă distilată sub agitare continuă pe agitatorul magnetic la temperatura camerei. S-au adăugat 0,5 g acid citric (în concentrație de 1%), iar după dizolvarea acestuia a fost introdus 25 ml alcool etilic absolut și 2 ml izopropoxid de titan (0,01 moli/l) în picături. S-a continuat agitarea timp de 30 de minute, pH-ul final al soluției a fost de 4.5. Suspensia obținută s-a introdus într-o autoclavă de teflon prevăzută cu manta de oțel pentru o mai bună etanșare. Aceasta a fost introdusă în etuvă la temperatura de 220°C, timp de 4 ore. Precipitatul obținut a fost filtrat, spălat cu apă distilată și alcool etilic și uscat în etuvă la 80°C, timp de 2 ore.

Pulberea obținută au fost simbolizată T3-H-220 și caracterizate prin metode fizico-chimice precum: difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj (SEM și EADX), TEM, spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) și spectroscopie UV-VIS NIR.

Din **Figura 6.11.**, se observă că **maximele de difracție** pot fi indexate fazei cristaline anatas (JCPDS nr. 04-0477), ca fază unică de cristalizare.



**Figura 6.11.** Spectrul de difracție de raze X al TiO<sub>2</sub> obținut prin metoda hidrotermală

Poziția maximelor de difracție a razelor X, distanța dintre planele cristalografice și intensitatea relativă a maximelor de difracție pentru pulberea de TiO<sub>2</sub>, T3-H-220, obținută sunt prezentate în **Tabelul 6.3.**

**Tabelul 6.3.** Parametrii XRD ai celei unitare pentru proba T3-H-220

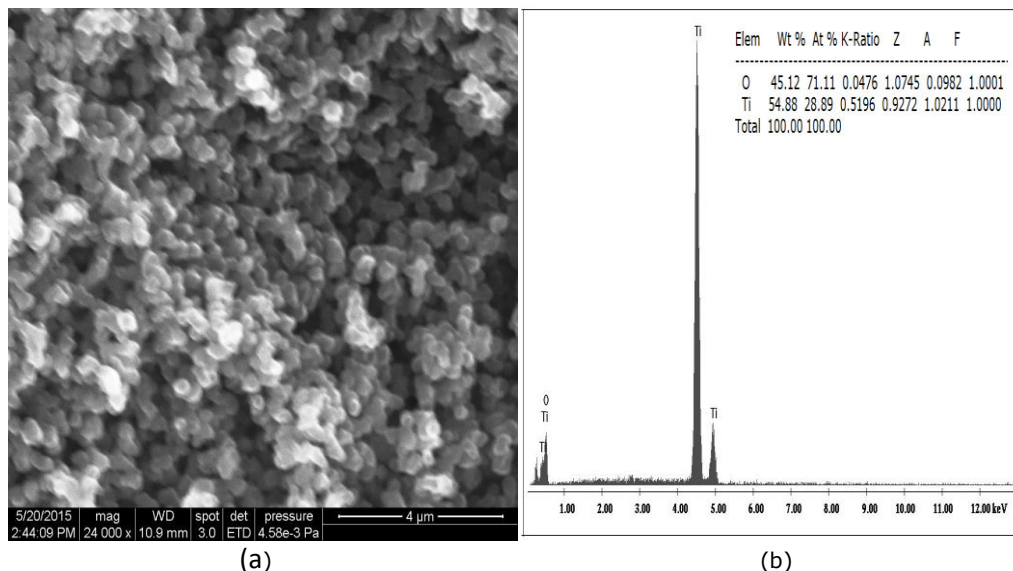
No.	hkl	TiO <sub>2</sub>		
		2θ (grade)	d (Å)	Intensitate relativă (%)
1	101	25.325	3.51407	100.0
2	103	36.989	2.42836	6.2
3	004	37.841	2.37558	19.0
4	112	38.601	2.33056	7.2
5	200	48.074	1.89110	24.9
6	105	53.952	1.69814	15,8
7	211	55.106	1.66527	15.5
8	213	62.165	1.4904	2.7
9	204	62.750	1.47954	11.8

Pentru a calcula dimensiunea medie a cristalitelor s-a folosit ecuația Scherrer [236]. De asemenea, cu ajutorul softului *X'Pert HighScore* s-a determinat volumul ( $V$ ) și parametrii celulei elementare. Aceste valori sunt prezentate în **Tabelul 6.4**, de unde se observă că în acest caz, dimensiunea medie a cristalitelor este de 18 nm, iar volumul celulei elementare este de 135.93 Å<sup>3</sup>.

**Tabelul 6.4.** Parametrii de rețea ai celulei unitare pentru proba T3-H-220

T3-H-200	a=b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	φ (nm)
	3.7822	9.5023	135.93	18

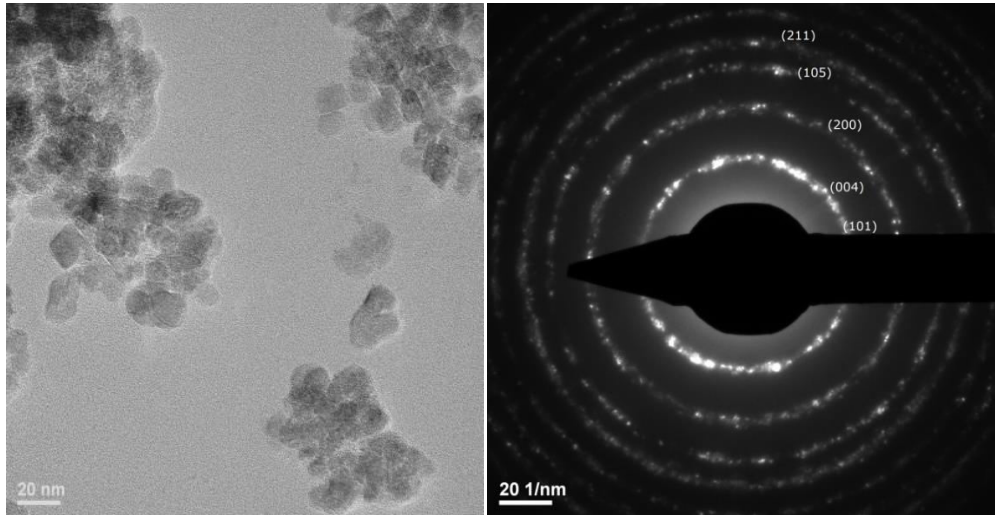
Pentru a studia morfologia pulberii nanocrystaline de TiO<sub>2</sub>, T3-H-220, s-a folosit **microscopia electronică de baleiaj, SEM (Figura 6.12.(a))**, ce indică prezența particulelor aproape sferice de diferite dimensiuni, dar cu o distribuție aparent îngustă. Analiza EDAX arată prezența elementelor constitutive, **Figura 6.12.(b)**.



**Figura 6.12.** Imaginea SEM (a) și spectrul EDAX (b) pentru proba T3-H-220

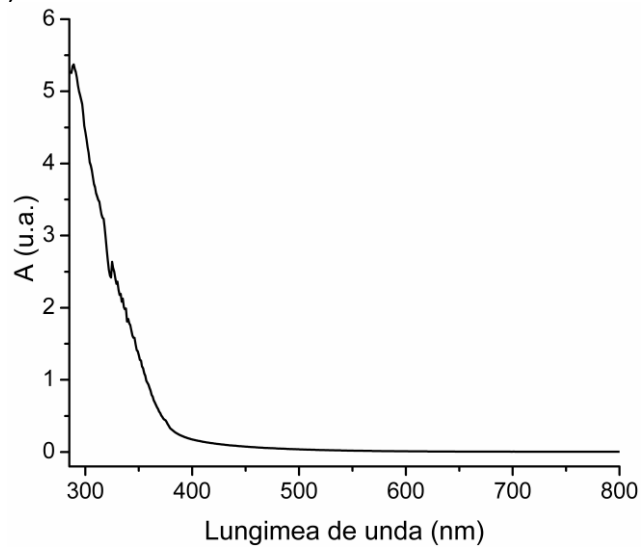
**Analiză TEM, Figura 6.13.(a)**, arată cu mai mare acuratețe structura pulberii nanocrystaline de TiO<sub>2</sub>, T3-H-220. În ce privește distribuția mărimii particulelor, din imagine, se poate aproxima un domeniu cuprins între 15 și 50 nm. Se poate observa că datele obținute din difracția de raze X se încadrează în intervalul conturat de TEM.

Spectrul de difracție electronică al probei T3-H-220, **Figura 6.13.(b)**, pune în evidență destul de clar cercurile de difracție, făcând posibilă precizarea poziției planelor de difracție, coincidente cu rezultatele investigației XRD. Punctele care marchează poziția planelor de difracție sunt bine determinate ceea ce arată o cristalinitate ridicată a pulberii nanocrystaline de TiO<sub>2</sub>, T3-H-220.



**Figura 6.13.** Imaginea TEM pentru proba, T3-H-220, (a) forma particulelor, (b) imagini SAED [249]

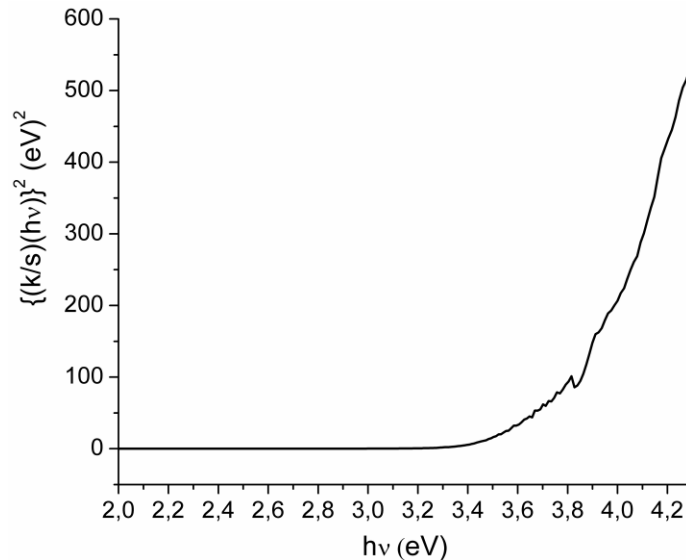
În **Figura 6.14.** este prezentat **spectrul de absorbție** al pulberii nanocristaline de TiO<sub>2</sub>, T3-H-220. Benzile de absorbție au fost estimate în jurul valorilor de 349 nm și 377 nm.



**Figura 6.14.** Spectrul de absorbție pentru proba, T3-H-220

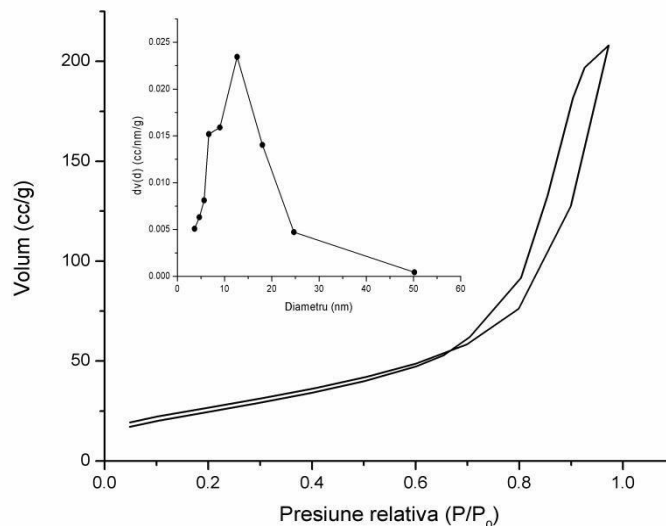
**Energia benzii interzise, Figura 6.15.,** a pulberii nanocristaline de TiO<sub>2</sub>, T3-H-220 este de 3,28 eV, valoare ușor mai ridicată decât valoarea teoretică pentru TiO<sub>2</sub> în vrac de 3.2 eV [61]. Acest lucru poate fi explicat prin dependența benzii interzise a semiconductorilor de dimensiunea particulelor. Valoarea benzii interzise crește odată cu scăderea dimensiunii particulelor.





**Figura 6.15.** Banda interzisă ( $\{(k/s)(hv)\}^2$  (eV)<sup>2</sup> vs. hv) pentru proba T3-H-220

Pulberea obținută a fost caracterizată prin metode specifice de determinare a proprietăților morfologice, porozitate (BJH), suprafață specifică (BET) prin ridicarea **izotermei de adsorbție-desorbție** a azotului și prelucrarea datelor experimentale obținute. Izoterma de adsorbție-desorbție este ilustrată în **Figura 6.16**, iar inset este prezentată diagrama de distribuție a diametrului porilor. Se observă că pulberea nanocristalină de TiO<sub>2</sub>, T3-H-220, prezintă o izotermă de tipul IV, iar în cazul pulberilor nanocristaline de TiO<sub>2</sub> s-a obținut o curbă de histereză de tipul H1, care conform clasificării IUPAC, este asociată materialelor poroase alcătuite din aglomerări compacte de particule sferice, ceea ce este confirmat și de rezultatele obținute prin analiza SEM.



**Figura 6.16.** Izoterma de adsorbție-desorbție a N<sub>2</sub> la 77K pentru proba T3-H-220

Valorile determinate pentru **suprafața specifică, dimensiunea porilor și volumul total de pori** sunt prezentate în **Tabelul 6.5**. Suprafața specifică s-a calculat din izoterma de adsorbție-desorbție prin metoda BET (*Brunauer-Emmett-Teller*), dimensiunea medie a porilor s-a determinat cu metoda BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*), iar din ultimul punct al curbei s-a determinat volumul total al porilor.

**Tabelul 6.5.** Valoarea suprafeței specifice pentru proba T3-H-220

ZnO	Distribuția dimensională a porilor BJH adsorbție (nm)	Distribuția dimensională a porilor BJH desorbție (nm)	Suprafața Specifică multiBET (m <sup>2</sup> /g)	Volumul total al porilor X10 <sup>-1</sup> (cc/g)
T3-H-200	15,61	12,65	98,25	3,22

**Caracteristicile principale ale pulberii nanocristaline de TiO<sub>2</sub>, proba T3-H-220** sunt: forma cristalină - anatas; dimensiunea medie a cristalitelor de anatas calculată cu ecuația Scherrer → 18 nm; dimensiunea medie a particulelor calculată din imaginile TEM → între 15 și 50 nm; forma particulelor → sferoidală; benzile de absorbție estimate în jurul valorilor de 349 nm și 377 nm; energia benzii interzise → 3,28 eV; suprafața specifică → 98,25 m<sup>2</sup>/g; volumul total al porilor → 3,22 X10<sup>-1</sup> cc/g; distribuția dimensională a porilor, BJH desorbție → 12,65 nm; distribuția dimensională a porilor, BJH adsorbție → 15,61 nm.

#### 6.4. Concluzii

Dioxid de titan a fost preparat prin diverse metode de sinteză, iar apoi s-au caracterizat pulberile oxidice nanocristaline obținute, urmărind efectele variabilelor de sinteză asupra proprietăților care prezintă implicații importante în activitatea fotocatalitică.

Pulberile nanocristaline de TiO<sub>2</sub> au fost obținute prin metoda sol-gel și prin tratament termic la diferite temperaturi, respectiv 300, 400, 500 și 600°C.

Utilizând aceiași reactanți, TiO<sub>2</sub> a fost obținut prin metoda sol-gel și cu adăugarea de polietilenglicol (PEG) după care i s-a aplicat tratamentul termic la 300, 400, 500 și 600°C.

S-a arătat că polietilenglicolul influențează creșterea dimensiunii particulelor nanocristaline de TiO<sub>2</sub>, acestea având valori mai ridicate (între 17 și 57 nm) comparativ cu cele ale particulelor nanocristaline de TiO<sub>2</sub> în sinteza cărora nu s-a adăugat PEG (între 11 și 40 nm). De asemenea și morfologia pulberilor nanocristaline de TiO<sub>2</sub> suferă modificări prin introducerea PEG în procesul de sinteză.

Pulberea nanocristalină de TiO<sub>2</sub> a fost obținută și prin metoda sol-gel combinată cu tratament hidrotermal, simbolizată T3-H-220. Temperatura de autoclavare a fost de 220°C. Prin această metodă s-au obținut cristalite cu cea mai mică dimensiune, 18 nm.

## **7. PREPARAREA, CONFIGURAREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR HETEROSTRUCTURI DE TIP CORE/SHELL, ÎN SISTEMUL TiO<sub>2</sub>-ZnO**

Prin heterostructură înțelegem asocierea (joncțiunea) dintre două materiale oxidice cristaline, care prezintă compoziții chimice diferite, pentru a obține un nanomaterial cu proprietăți semiconductoare.

Heterostructurile de tip core/shell sunt materiale funcționale cu proprietăți speciale diferite de cele ale fiecărui component structural, care pot fi utilizate în diferite domenii. Formarea heterostructurilor semiconductoare este un mod eficient de a spori randamentul fotocatalitic al materialelor [257].

Concret, ZnO semiconductor cuplat cu TiO<sub>2</sub> semiconductor (care are energia benzii interzise mai mică) excitat cu lumină vizibilă îmbunătățește semnificativ eficiența de conversie a energiei solare pe baza sinergismului absorbției celor doi semiconductori. Aceștia prezintă particularitatea de a avea valori diferite ale energiei benzilor interzise, fapt care permite extinderea domeniului de absorbție în întreg spectrul solar [258].

Orice schimbare în constituția materialului, cu alte cuvinte, oricare variație a raportului dintre miez și învelis, are ca urmare proprietăți semnificativ diferite. Învelișul poate influența proprietățile miezului ducând, de exemplu, la o mai bună stabilitate a particulei în ansamblu [80]. Pentru a îmbunătăți proprietățile structurale și optice ale TiO<sub>2</sub> acesta este acoperit cu un strat de ZnO, iar ZnO acoperit cu TiO<sub>2</sub> își mărește eficiența activității fotocatalitice.

Semiconductoarele heterostructurale de tip core/shell au o eficiență fotocatalitică mai ridicată atunci când material utilizat pentru straturile exterioare are banda interzisă mai mare față de cea a stratului interior. Această ipoteză, de exemplu, este una din cele verificate în cursul cercetărilor întreprinse în cadrul tezei.

În acest capitol vor fi descrise sinteze și caracterizări ale unor heterostructuri de tip II-VI, prin combinarea celor doi oxizi, TiO<sub>2</sub> și ZnO, prin metode de preparare menite să ducă la sisteme de tip core/shell. Fiecare din cei doi oxizi semiconductori prezintă importanță fotocatalitică, este caracterizat prin banda interzisă directă largă (3,2 eV, respectiv 3,37 eV) și nu prezintă toxicitate.

### **7.1. Sinteza și caracterizarea heterostructurilor de tip TiO<sub>2</sub> core și ZnO shell, TiO<sub>2</sub>/ZnO**

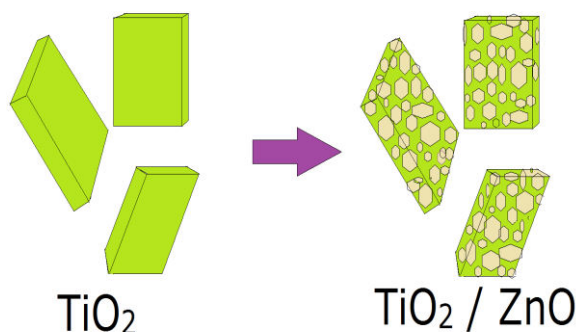
#### **7.1.1. Sinteza și caracterizarea heterostructurii de tip core/shell TiO<sub>2</sub>/ZnO prin precipitare**

Precursori folosiți pentru obținerea ZnO: Zn(NO)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (azotat de zinc hexahidrat), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (alcool etilic), NaOH (hidroxid de sodiu). Pentru obținerea nanocompozitului s-a folosit TiO<sub>2</sub> pulbere, proba T3-H-220, ale cărei condiții de

preparare și caracterizare au fost prezentate la **s.cap.6.3**. Proba de  $\text{TiO}_2$  nanocristalină a fost selectată pentru a face parte din compozitul sintetizat, pe baza caracteristicilor specifice determinate experimental și considerate potrivite scopului.

### **Mod de lucru**

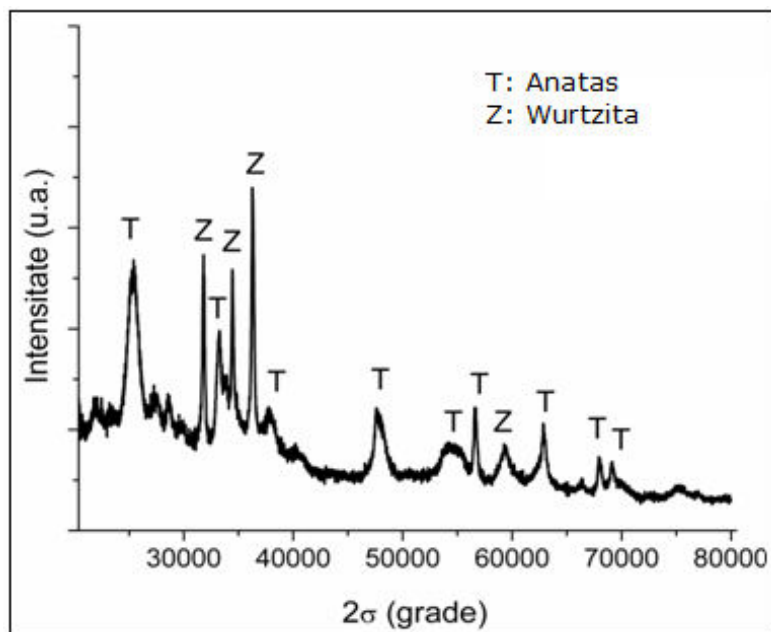
Într-un pahar Berzelius s-au cântărit 0,2 g de pulbere de T3-H-220, obținută anterior prin sinteză hidrotermală. Pulberea de  $\text{TiO}_2$ , T3-H-220, a fost suspendată în 50 ml apă distilată sub agitare continuă pe agitatorul magnetic. S-au adăugat 1,49 g azotat de zinc în amestec 1:1 apă distilată:alcool etilic, 20 ml apă distilată și 20 ml alcool etilic până la o concentrație de  $5 \times 10^{-3}$  M a soluției. pH-ul suspensiei a fost adus la 7.5 cu 25 ml soluție 1M NaOH. S-a continuat agitarea pe agitatorul magnetic la temperatura de  $60^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore, după care precipitatul obținut a fost filtrat, spălat de mai multe ori cu apă distilată și acetonă. Precipitatul a fost uscat în etuvă la temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore. Pulberea obținută a fost tratată termic la  $450^\circ\text{C}$ , timp de 2 ore. Proba obținută a fost simbolizată TZ1-P-450, **Figura 7.1**.



**Figura 7.1.** Ilustrarea schematică a obținerii heterostructurii de tip core/shell  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$

Structura cristalină a probei TZ1-P-450 a fost determinată prin difracție de raze X, Morfologia probei a fost evidențiată folosind microscopia electronică de baleiaj (SEM/(EDAX) și microscopia electronică de transmisie (TEM). Determinarea absorbției optice a fost efectuată la temperatura camerei, cu ajutorul Spectrofotometrului UV-VIS.

**Figura 7.2.** ilustrează **spectrele XRD** ale probei nanocompozite TZ1-P-450 obținută prin precipitare, [259]. Primul maxim de difracție este atribuit fazei anatas a  $\text{TiO}_2$ , cu orientare preferențială după planul reticular (101), corespunzător unghiului  $2\theta \sim 25.11^\circ$ . Rezultatele sunt în concordanță cu datele standard JCPDS nr.071-1169, indicând o bună cristalizare a materialului. Prezența ZnO este sugerată de maximele de difracție atribuite planelor reticulare definite de indicii hkl (100), (002) și (101) și arată că ZnO format are o structură hexagonală (wurtzita) (JCPDS nr . 079-2205). Nu au fost găsite alte linii de difracție. Temperatura scăzută din timpul procesului de sinteză și prezența  $\text{TiO}_2$  sub formă de anatas cu stabilitate considerabilă comparativ cu cea a sării de Zn, împiedică formarea altor compuși, precum  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  și  $\text{ZnTiO}_3$ , reacții care, pentru a avea loc, ar necesita temperaturi mai ridicate [260].



**Figura 7.2.** Spectrul de difracție RX pentru proba TZ1-P-450

Poziția maximelor de difracție a razelor X, distanțele interplanare, indicii Miller și intensitatea relativă a maximelor de difracție pentru proba nanocompozită TZ1-P-450, obținută prin precipitare sunt prezentate în **Tabelul 7.1.**, respectiv **Tabelul 7.2.**

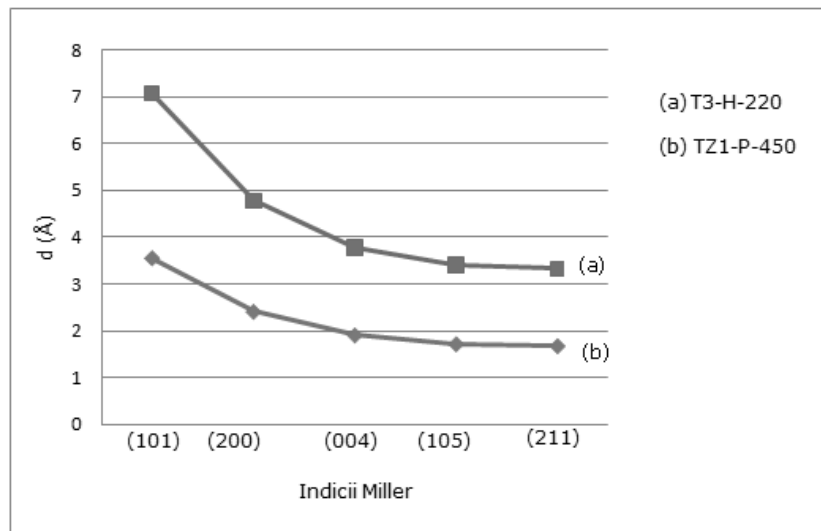
**Tabelul 7.1.** Parametrii XRD ai celei unitare pentru TiO<sub>2</sub> din proba nanocompozită TZ1-P-450

No.	hkl	TiO <sub>2</sub> -anatas din proba TZ1-P-450		
		2θ (grade)	d (Å)	Intensitate relativă (%)
1	101	25.156	3.53718	100.0
2	103	36.637	2.45087	5.9
3	004	37.385	2.40350	17.6
4	112	38.314	2.34733	6.9
5	200	47.782	1.90200	21.8
6	105	53.344	1.71604	13.3
7	211	54.752	1.67518	13.0
8	213	61.680	1.50261	2.3
9	204	62.191	1.49149	9.2

**Tabelul 7.2.** Parametrii XRD ai celulei unitare pentru ZnO din proba nanocompozită TZ1-P-450

No.	hkl	ZnO- wurtzita din proba TZ1-P-450		
		2 $\theta$ (grade)	d (Å)	Intensitate relativă (%)
1	100	31.766	2.81467	56,5
2	002	34.419	2.60355	41,5
3	101	36,251	2,47608	100
4	102	47.536	1.91127	21,1
5	110	56.591	1.62505	30,5
6	103	62.852	1.47738	26,8
7	200	66.371	1.40733	4,0
8	112	67.942	1.37856	21,7
9	201	69.080	1.35859	10,6

Comparând distanțele interplanare din difracția RX, ale probei anatas T3-H-220 (TiO<sub>2</sub> pur) cu cele proprii ale anatasului, component al heterostructurii de tip core/shell TiO<sub>2</sub>/ZnO, proba nanocompozită TZ1-P-450, în care TiO<sub>2</sub> joacă rol de miez, s-a observat că sunt poziționate astfel:  $d_A < d_{core}$ , **Figura 7.3**. Cu alte cuvinte, în combinație cu ZnO, când TiO<sub>2</sub> este miez liniile de difracție îi sunt deplasate spre valori mai mari ale distanțelor interplanare. Aparent este vorba de o deformare a celulei cristaline prin dilatare.

**Figura 7.3.** Interpretarea grafică a distanțelor interplanare pentru (a) proba T3-H-220 în raport cu (b) proba nanocompozită TZ1-P-450

Cu ajutorul softului *X'Pert HighScore* s-a determinat volumul ( $V$ ) și parametrii celulei elementare pentru TiO<sub>2</sub>, respectiv ZnO din proba nanocompozită TZ1-P-450. Aceste valori sunt prezentate în **Tabelul 7.3**.

**Tabelul 7.3.** Parametrii de rețea ai celulei unitare pentru TiO<sub>2</sub> din proba nanocompozită TZ1-P-450

TiO <sub>2</sub> din proba TZ1-P-450	a=b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
	3.8040	9.6140	139.12

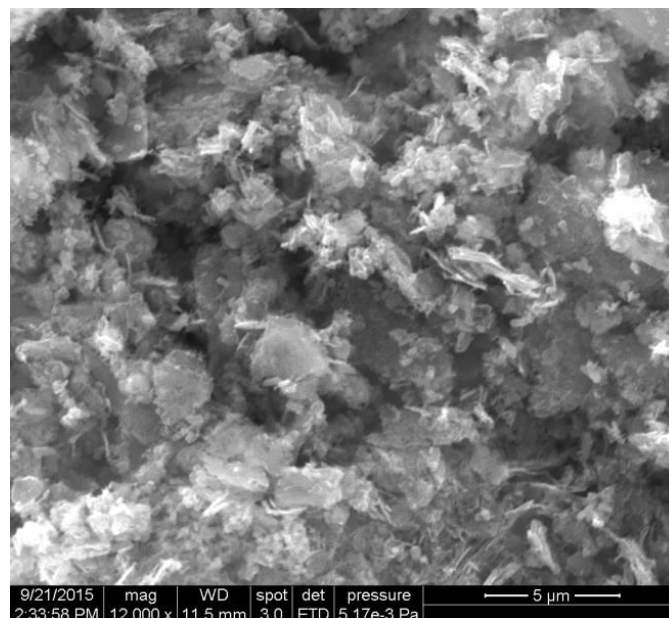
Observația privind aparenta dilatare a celulei elementare cristaline a anatasului este confirmată de datele din **Tabelul 7.3.**, comparate cu cele ale anatasului preparat, proba T3-H-220, **Tabelul 7.4.**

**Tabelul 7.4.** Parametrii de rețea ai celulei unitare pentru TiO<sub>2</sub>, proba T3-H-220

TiO <sub>2</sub> T3-H-220	a=b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
	3.7822	9.5023	135.93

Dimensiunea medie a cristalitelor pentru faza anatas, componentă a nanocompozitului TZ1-P-450 a fost calculată cu ecuația Scherrer [213] obținându-se valoarea de 60.2 nm. Pentru faza wurtzita componentă a nanocompozitului TZ1-P-450 s-a obținut valoarea de 43 nm.

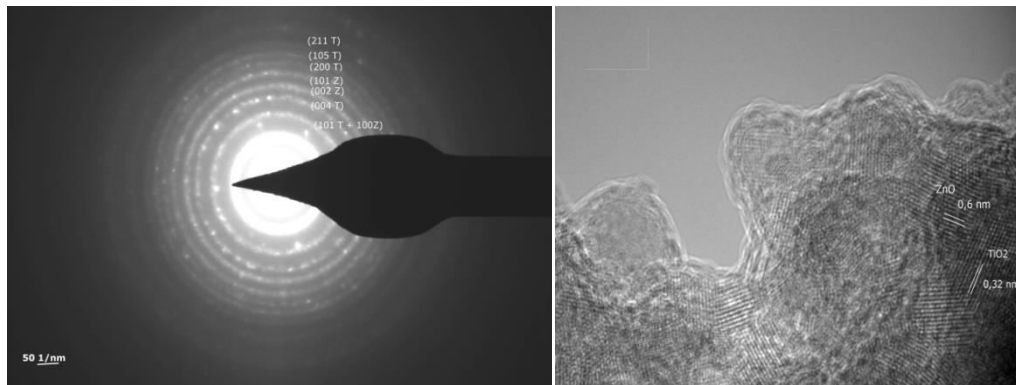
Morfologia heterostructurii de tip core/shell TiO<sub>2</sub>/ZnO, proba nanocompozită TZ1-P-450 a fost determinată cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM). **Imaginea SEM** este prezentată în **Figura 7.4.** unde se pot observa diferite forme ale particulelor, cele mai mici observabile în imaginea SEM prezintă o formă sferoidă, pe măsură ce particulele se aglomerează acestea tind spre forme aciculare sau de plachete neregulate. Lungimea particulelor este, în general, cuprinsă între 0,2 și 2 μm.

**Figura 7.4.** Imaginea SEM a probei nanocompozite TZ1-P-450

Prin **microscopia electronică de transmisie, TEM**, au fost studiate planele reticulare și morfologia probei nanocompozită TZ1-P-450. Difracția de electroni, imagini SAED, **Figura 7.5.(a)**, permite observarea planelor reticulare sub aspectul unor inele luminoase, ce pot fi atribuite fazei anatas a  $\text{TiO}_2$ , dar și fazei wurtzita a ZnO în acord cu spectrele XRD. Primul inel pare dublat deoarece planele reticulare sunt foarte apropiate. Forma clară a inelelor subliniază dimensiunile mici ale particulelor.

Pornind de la ideea că materialul care se constituie în nucleu, în acest caz  $\text{TiO}_2$ , se găsește în particula core/shell în proporție mai mare decât ZnO și de asemenea că diametrul particulei de  $\text{TiO}_2$  este clar mai mare față de grosimea stratului de ZnO, aparent structura cristalină a  $\text{TiO}_2$  ar fi de așteptat să fie majoritară ca fază cristalină, mai ordonată, apropiată de faza cristalină ideală a amestecului în comparație cu wurtzita ca fază minoritară, cu celula elementară mai mult sau mai puțin deplasată. Din imaginile SAED, **Figura 7.5 (a)**, se observă că cercurile de difracție atribuite anatasului sunt mai bine definite și în număr mai mare decât cele ale ZnO.

Distanțele interplanare sunt puse în evidență printr-o imagine HRTEM, **Figura 7.5.(b)**. și au fost calculate cu ajutorul soft-ului Image J, obținându-se o valoare în jur de 0,32 nm care poate fi atribuită  $\text{TiO}_2$  anatas indicând o direcție de creștere a particulelor după planul (101) [261] și o valoare de aproximativ 0,6 nm, care sugerează că axa c ( planul cristalografic (001)) este direcția de creștere a structurii pentru ZnO [262-263]. În această imagine se pot identifica cca. 6 particule ale căror diametre variază.



(a)

(b)

**Figura 7.5.** Imagini SAED (a), respectiv HRTEM (b) ale probei nanocompozite TZ1-P-450

Folosind imaginea SAED (difracție electronică), **Figura 7.5.**, s-a calculat valoarea razei unui inel din diametrul acestuia,  $2R$ , măsurat pe imagine. Din această valoare s-a calculat distanța interplanară,  $d$ , în spațiul real, exprimată în nm, utilizând relația **7.1**. Datele obținute sunt prezentate în **Tabelul 7.5**.

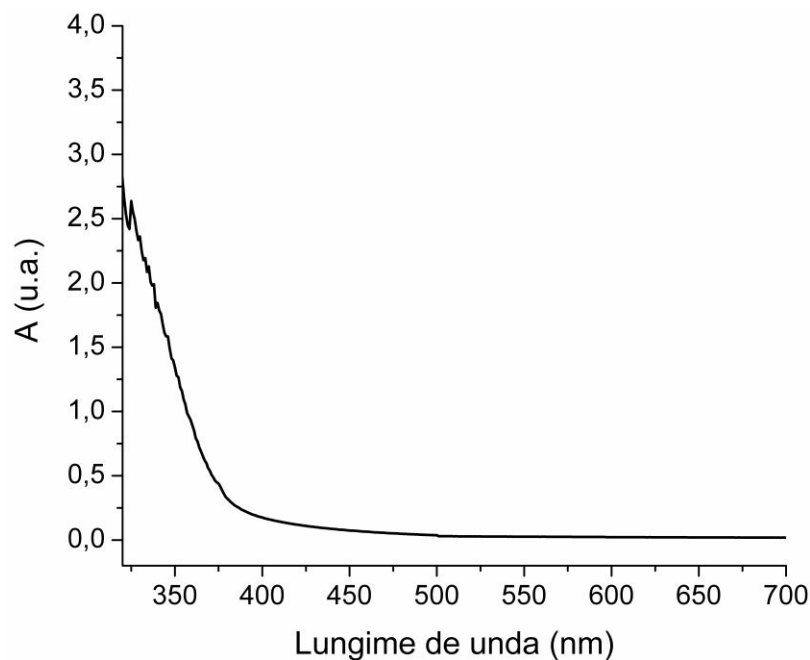


$$d = \frac{1}{R} \quad (7.1.)$$

**Tabelul 7.5.** Valorile distanțelor interplanare calculate în funcție de raza inelelor de difracție pentru proba nanocompozită TZ1-P-450

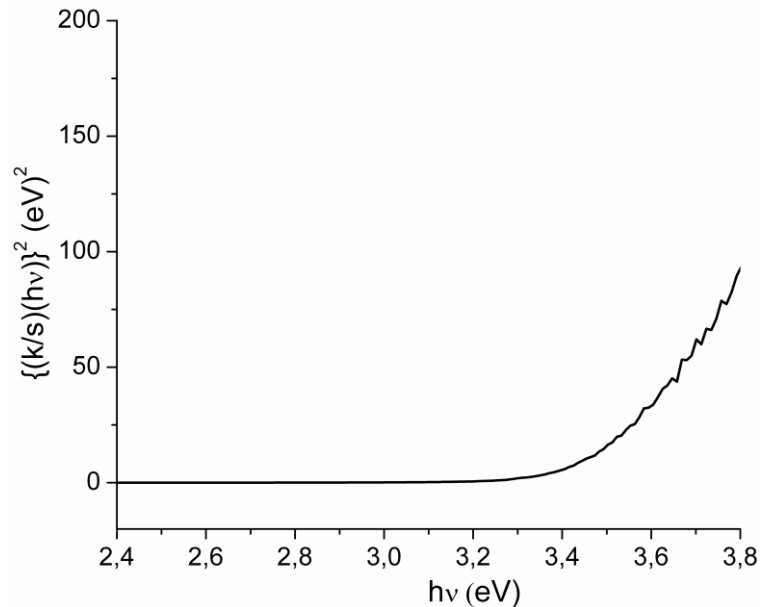
Raza (R) [nm]	Distanța interplanară(d) [nm]	Planele cristalografice hkl
2,3	0,43	101 T
2,8	0,35	004T
3,15	0,31	002Z
3,55	0,28	101 Z
3,8	0,25	200 Z

Valorile obținute converg, într-o mare măsură, cu datele obținute din imaginile TEM (**Figura 7.5.b**) și cu cele din literatură [262, 264]. În **Figura 7.6.** este ilustrat **spectrul de absorbție** al heterostructurii de tip core/shell TiO<sub>2</sub>/ZnO obținut prin precipitare, proba nanocompozită TZ1-P-450. Maximele de absorbție apar la lungimile de undă de 330 nm, valoare ce este în acord cu datele din literatura de specialitate [106]. Reflectanța, pe domeniul vizibil este totală, corespunzătoare unei absorbții zero.



**Figura 7.6.** Spectrul de absorbție al probei nanocompozită TZ1-P-450

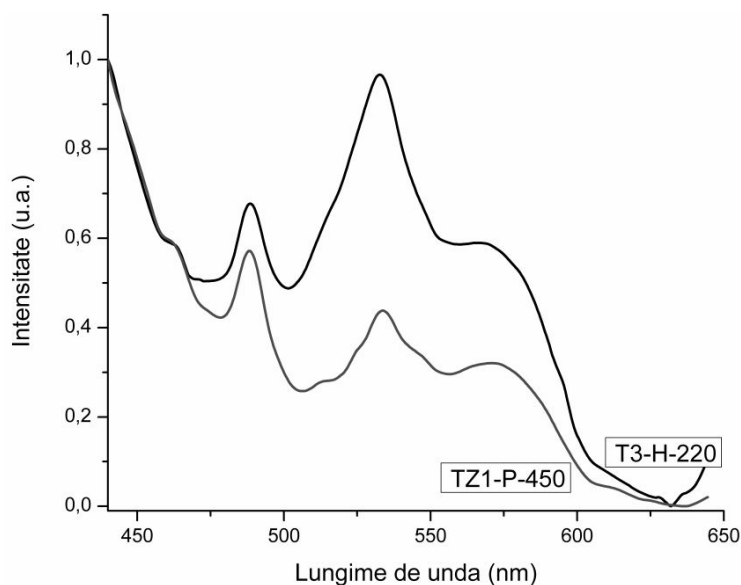
**Lărgimea benzii interzise** Eg, **Figura 7.7**, a fost determinată din spectrul de absorbție, cu ajutorul ecuației Kubelka-Munk [240] și s-a obținut valoarea de 3.18 eV.



**Figura 7.7.** Banda interzisă  $\{(k/s)(h\nu)\}^2$  (eV)<sup>2</sup> vs.  $h\nu$  a probei nanocompozită TZ1-P-450

**Spectrele de luminiscentă** (PL) obținute pentru probele studiate au fost măsurate cu spectroflorimetrul de tipul Perkin-Elmer LS 55, cu lungime de undă de excitație fixată la 373 nm [265], **Figura 7.8**.

Cele două benzi de emisie albastră situate la 461,9 nm (2.7 eV) și la 488,4 nm (2.5 eV) caracteristice  $\text{TiO}_2$  [266-267] se regăsesc în spectrul de emisie luminescentă a nanocompozitului TZ1-P-450, unde anatasul joacă rol de miez. Maximul de emisie de la 461 nm este atribuit centrelor vacante de oxigen din structura anatasului [268], iar emisia de la 486 nm se datorează atât transferului de sarcină de la  $\text{Ti}^{3+}$  la O din  $\text{TiO}_6^{2-}$  cât și pozițiilor vacante de oxigen [269]. Maximul de emisie al nanocompozitului TZ1-P-450 de la 533,7 nm, **Figura 7.8.**, reflectă atât banda de emisie a anatasului, proba T3-H-220 (532,3 nm) cât și, aparent a oxidului de zinc, care se suprapun. Leiter și colab. atribuie maximul de emisie verde de la 533 nm (2.45 eV) oxidului de zinc hexagonal [270] fiind corelat tot cu pozițiile vacante de oxigen din  $\text{ZnO}_{1-x}$  [271-272].



**Figura 7.8.** Spectrele de emisie luminescentă ale probei nanocompozită TZ1-P-450 în comparație cu proba T3-H-220

Din referințele studiate [271, 273-274] se deduce faptul că proprietățile luminescente ale materialelor fotoelectroactive pot juca un rol semnificativ în eficientizarea sau reducerea eficienței de conversie, mai precis fotoluminescența poate fi considerată ca un mijloc de eficientizare a procesului de captare, pătrundere și transfer în semiconductor a purtătorilor de sarcină. Intensitatea emisie luminescente este rezultatul atât a efectelor centrelor radiative cât și a celor neradiative existente în materialul semiconductor. Recombinările radiative contribuie la creșterea intensității de emisie iar cele de tip non-radiativ diminuează intensitatea de emisie luminescentă. Corespunzător, este de așteptat că înmulțirea centrelor non-radiative într-un material semiconductor, cum ar fi, în cazul nostru, defectele (ex. vacanțe de oxigen) să rezulte într-un efect de stingere, adică de reducere a intensității de emisie. Compărând intensitățile maximelor de emisie a anatasului pur, proba T3-H-220 cu cele ale nanocompozitului de tip core-shell TiO<sub>2</sub>/ZnO, proba TZ1-P-450 în care anatasul joacă rol de miez, se remarcă o scădere semnificativă a emisie nanocompozitului față de cea a componentului pur (TiO<sub>2</sub>). Această stare de fapt poate fi pusă pe seama existenței unei concentrații sporite de defecte în materialul compozit față de componentul pur (anatas T3-H-220) atât din cauza condițiilor de sinteză cât și din cauza interacțiunilor interfaciale a celor doi semiconductori în contact. Banda de emisie pusă pe seama probei de anatas, T3-H-220, (532,3 nm), în compusul nanocompozit, TZ1-P-450 apare ușor deplasată spre lungimi de undă mai mari (533,7nm).

**Caracteristicile principale ale heterostructurii de tip core/shell, proba nanocompozită TZ1-P-450** sunt: formă cristalină - anatas/wurtzita; dimensiunea medie a cristalitelor de anatas calculată cu ecuația Scherrer → 60,2 nm, pentru faza wurtzita → 43 nm; dimensiunea medie a particulelor calculată din imaginile SEM → între 0,2 și 2 μm; forma particulelor → sferoidă, iar pe măsură ce particulele se aglomerează acestea tind spre forme aciculare sau de plachete neregulate; distanțele interplanare, din imaginile TEM, ~ 0,32 nm pentru anatas și

~ 0,6 nm pentru wurtzita; maximele de absorbție apar la lungimile de undă → 330 nm; reflectanța, pe domeniul vizibil este totală, corespunzătoare unei absorbții zero; energia benzii interzise → 3.18 eV;

### 7.1.2. Sinteza și caracterizarea heterostructurii de tip core/shell TiO<sub>2</sub>/ZnO prin metoda hidrotermală

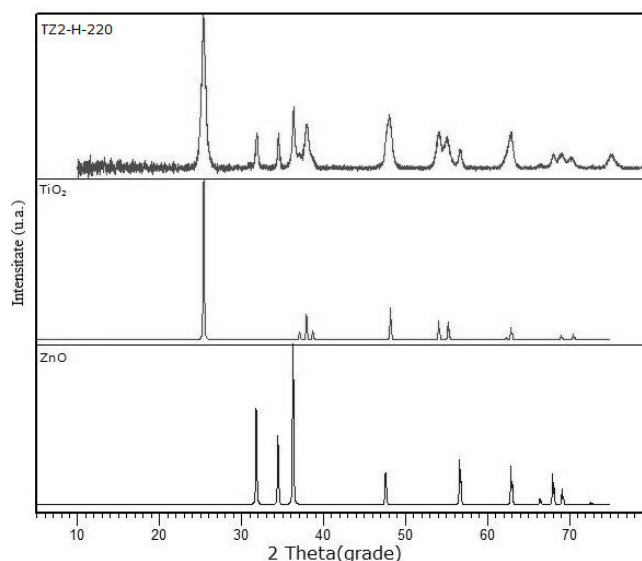
Precursorii folosiți sunt: TiO<sub>2</sub> pulbere, respectiv proba T3-H-220. Pentru prepararea oxidului de zinc s-au utilizat: Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O (azotat de zinc hexahidrat) și NaOH (hidroxid de sodiu).

#### **Mod de lucru**

Pentru obținerea ZnO, s-a preparat soluție apoasă de 1,49 g azotat de zinc având concentrația de 5x10<sup>-3</sup> M peste care s-au adăugat 25 ml soluție 1M NaOH până la pH = 9. Acest amestec s-a agitat continuu pe agitatorul magnetic. Apoi s-a introdus 0,5 g pulbere de TiO<sub>2</sub> obținută anterior prin metoda hidrotermală, T3-H-220. S-a continuat agitarea pe agitatorul magnetic la temperatura de 60°C, timp de o oră, după care suspensia a fost transferată într-o autoclavă de teflon prevăzută cu manta de oțel pentru o mai bună etanșare și introdusă în etuvă la temperatura de 220°C, timp de 5 ore. Precipitatul obținut a fost filtrat, spălat de mai multe ori cu apă distilată și alcool etilic și uscat în etuvă la temperatura de 80°C timp de 2 ore.

Pulberea obținută a fost, simbolizată TZ2-H-220 și caracterizată prin difracție de raze X, spectroscopie electronică de baleiaj (SEM/EDAX), microscopie electronică de transmisie (TEM), spectroscopie UV-Vis.

**Spectrul de difracție de raze X, Figura 7.9.**, prezintă maxime de difracție care sunt indexate atât fazei cristaline ZnO, cât și celei de TiO<sub>2</sub>. Maximele de difracție aferente fazei cristaline de TiO<sub>2</sub> sunt indexate structurii anatas (JCPDS nr 73-1764) [275]. Prezența fazei anatas este demonstrată de liniile de difracție intense și înguste. Deasemenea sunt prezente și maximele de difracție ale ZnO care sunt în bună concordanță cu fază wurtzita, structură hexagonală (JCPDS nr. 89-0510). Difracția de raze X arată existența liniilor corespunzătoare TiO<sub>2</sub> și respectiv ZnO. Este evidentă (din **Figura 7.9.**) starea structurii cristaline a materialelor sintetizate. Față de structura foarte bine definită, a fiecăruia din cei doi oxizi preparați, exprimată în ambele difractograme prin linii de difracție intense și înguste, evidențiind puritatea și cristalinitate înaltă, diagrama XRD a heterostructurii TiO<sub>2</sub>/ZnO prezintă un material cristalin mai puțin definitivat. Se regăsesc liniile de difracție specifice celor doi componenți, dar cristalinitatea este semnificativ redusă, fiind prezente cu mare probabilitate defecte de structură sau chiar nestoechiometrice.

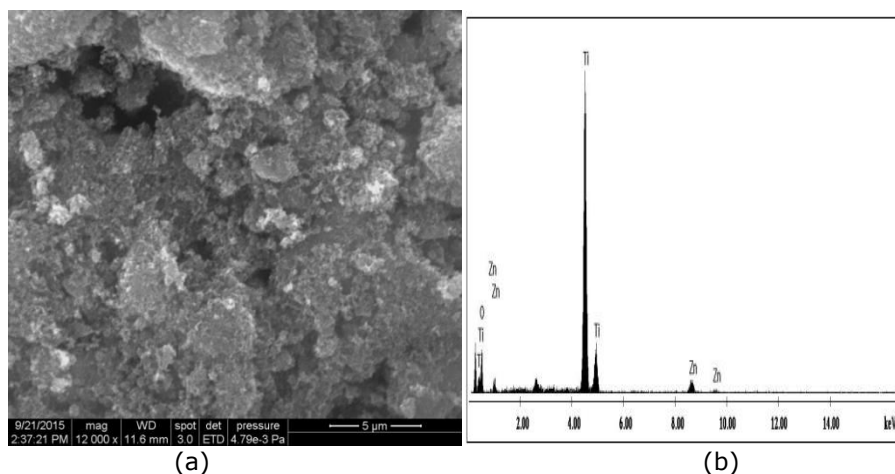


**Figura 7.9.** Spectrul de difracție de raze X al compozitului obținut prin metoda hidrotermală, Proba nanocompozită TZ2-H-220

Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată folosind ecuația Sherrer [236], iar valoarea obținută folosind linia de difracție (101) din faza anatas pentru TiO<sub>2</sub> este de aproximativ 27 nm.

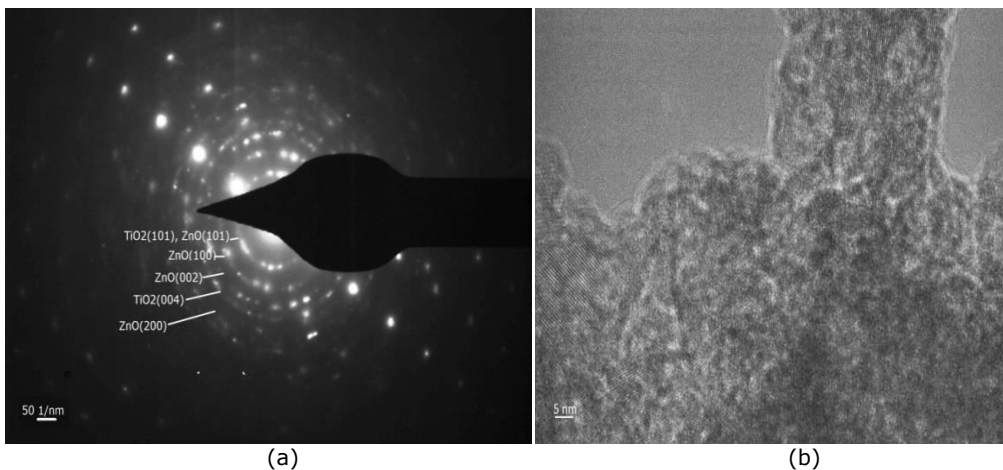
**Imaginea SEM, Figura 7.10.(a)** prezintă o vedere de ansamblu asupra morfologiei neregulate a particulelor. Dimensiunea și morfologia particulelor a fost dificil de determinat datorită aglomerărilor acestora.

**Analiza EDAX** a heterostructurii de tip core/shell TiO<sub>2</sub>/ ZnO, **Figura 7.10.(b)**, a scos în evidență prezența elementelor Ti, Zn și O.



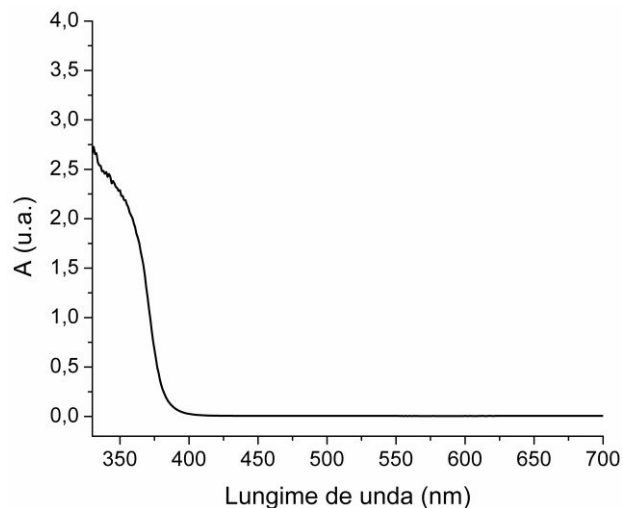
**Figura 7.10.** (a) Imaginea SEM și (b) Spectrul EDAX pentru proba nanocompozită TZ2-H-220

**Imaginile TEM, , Figura 7.11 (a)** - imaginea SAED, prezintă structură polinancristalină (evidențiată de punctele mici care alcătuiesc un inel) a particulelor și se pot observa planele reticulare ale materialului care din interior spre exterior au fost indexate fazelor anatasa (101), wurtzita (100), wurtzita (102), anatasa (105). Imaginile HRTEM, **Figura 7.11. (b)**, afișează distanțele interplanare și orientarea atomilor învelișului față de cei ai miezului. S-a măsurat distanțele interplanare și s-a obținut o valoare în jur de 0,32 care poate fi atribuită  $\text{TiO}_2$  anatasa (101) [261] și o valoare de aproximativ 0,6 nm, (001) pentru ZnO [262-263].



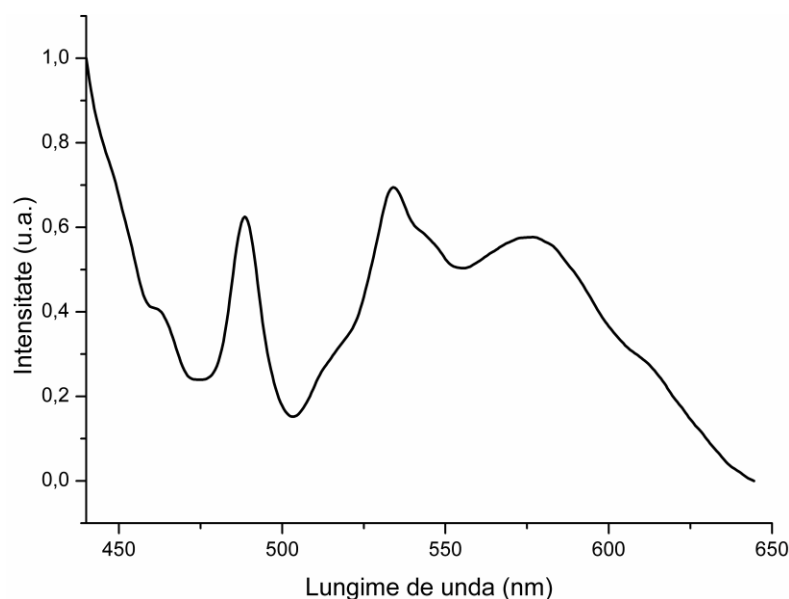
**Figura 7.11.** Imagine SAED (a) și HRTEM (b) pentru proba nanocompozită TZ2-H-220

**Spectrul de absorbție, Figura 7.12.,** a fost obținut în intervalul de lungimi de undă de 340-700 nm. Absorbția heterostructurii de tip core/shell  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  obținute prin metoda hidrotermală, proba nanocompozită TZ2-H-220, este în jurul valorii de 378 nm, valoare ce corespunde energiei benzii interzise de 3,28.



**Figura 7.12.** Spectrul de absorbție pentru proba nanocompozită TZ2-H-220

În **spectrul de emisie luminescentă** (PL) obținut pentru proba TZ2-H-220, **Figura 7.13**, unde anatasil joacă rol de miez, se observă două benzi de emisie în domeniul albastru situate la 461 nm (2.7 eV) și la 488 nm (2.5 eV) caracteristice TiO<sub>2</sub> [266-267]. Maximul de emisie de la 461 nm este atribuit centrelor vacante de oxigen din structura anatasilului [268], iar emisia de la 486 nm se datorează atât transferului de sarcină de la Ti<sup>3+</sup> la O din TiO<sub>6</sub><sup>2-</sup> cât și pozițiilor vacante de oxigen [269]. Maximul de emisie al nanocompozitului TZ2-H-220 de la 534 nm reflectă atât banda de emisie a anatasilului cât și, aparent a oxidului de zinc, care se suprapun.



**Figura 7.13.** Spectrul de emisie luminescentă pentru proba nanocompozită TZ2-H-220

## 7.2. Sinteza și caracterizarea heterostructurilor de tip ZnO core și TiO<sub>2</sub> shell, ZnO/TiO<sub>2</sub>

### 7.2.1. Sinteza și caracterizarea heterostructurii de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub> prin precipitare

Precursori pentru ZnO: Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (azotat de zinc hexahidrat), NaOH (hidroxid de sodiu) și pentru TiO<sub>2</sub>: Ti{OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub> (izopropoxid de titan), apă distilată

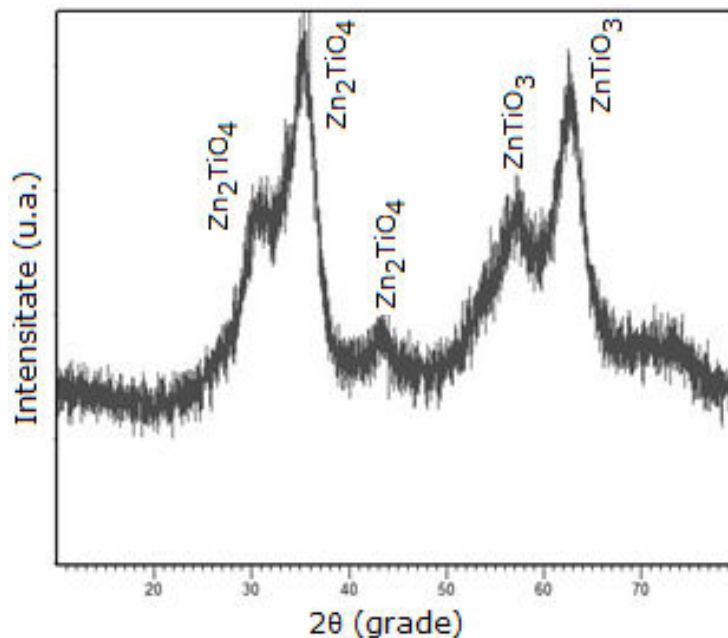
#### **Mod de lucru**

Într-un pahar Berzelius au fost cântărite 1,49 g azotat de zinc hexahidrat și dizolvate în 50 ml apă distilată. Amestecul s-a agitat continuu pe agitatorul magnetic. Separat a fost preparată soluția 1M de NaOH (0,2 g NaOH în 25 ml apă

distilată) și adăugată în picături la soluția obținută anterior. În continuare s-a adăugat 2 ml izopropoxid de titan (0,1 M) și s-a continuat agitarea pe agitatorul magnetic la temperatura de 60°C, timp de 2 ore, după care precipitatul obținut a fost filtrat, spălat de mai multe ori cu apă distilată și acetonă. Precipitatul a fost apoi uscat în etuvă la temperatura de 80°C, timp de 2 ore. Pulberea obținută a fost tratată termic la temperatura de 450°C, timp de 2 ore.

Proba obținută a fost simbolizată, ZT1-P-450 și caracterizată prin XRD, SEM/EDAX, UV-VIS.

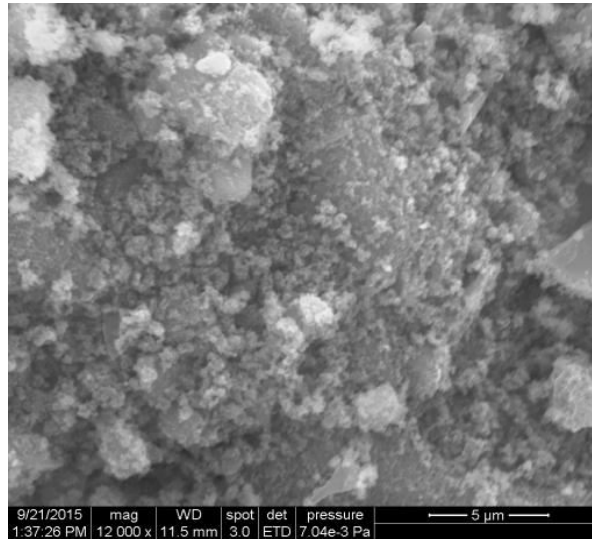
**Figura 7.14.** prezintă **spectrele de difracție** ale materialului obținut prin precipitare, în condițiile descrise. Se observă formarea unor compuși, precum  $Zn_2TiO_4$  și  $ZnTiO_3$ , după cum au fost identificați din spectrul XRD.



**Figura 7.14.** Spectrul de difracție de raze X al probei ZT1-P-450

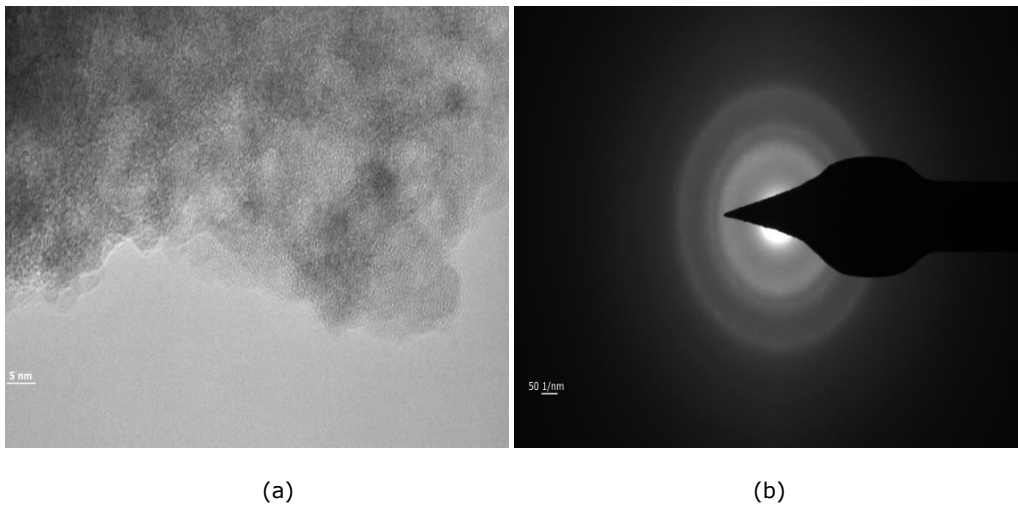
Din **imaginea SEM, Figura 7.15.**, se observă că materialul obținut prin metoda precipitării, proba ZT1-P-450, prezintă aglomerări de particule cu formă sferică, de dimensiuni diferite. Lungimea particulelor, calculată grosier, este cuprinsă între 3 și 8  $\mu m$ .





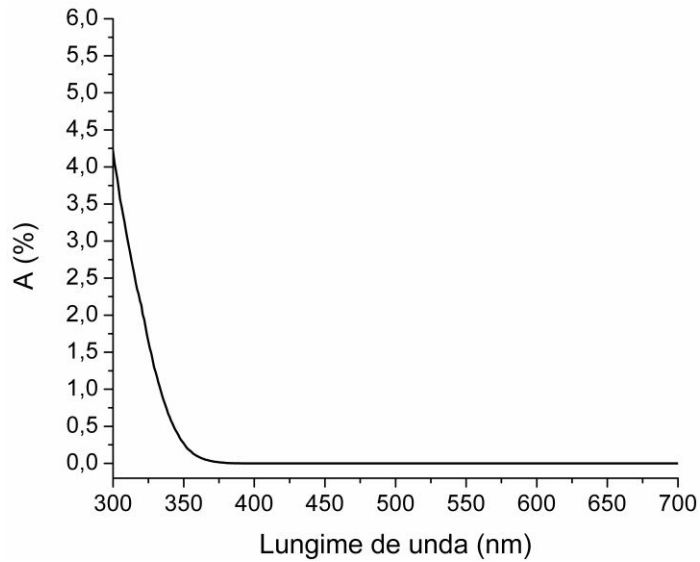
**Figura 7.15.** Imaginea SEM pentru proba ZT1-P-450

**Imaginile TEM (Figura 7.16 (a)) și SAED (Figura 7.16 (b))** subliniază slaba cristalizare a probei obținute, ZT1-P-450.



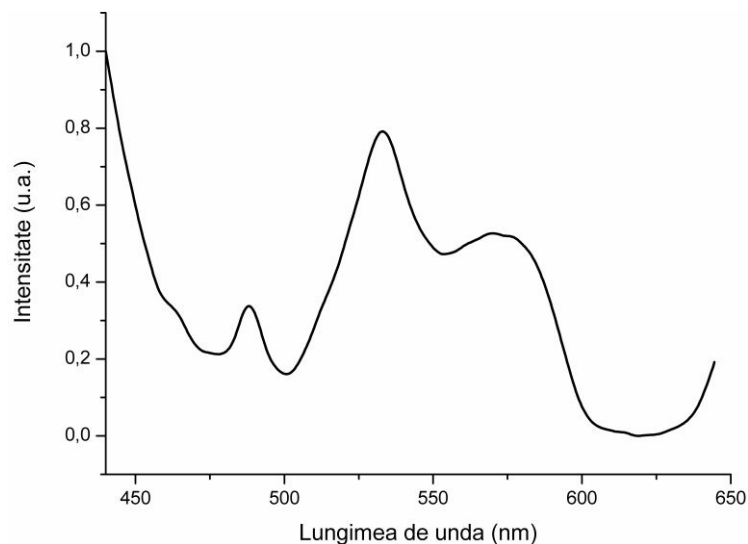
**Figura 7.16.** Imaginile TEM (a) și SAED (b) pentru proba ZT1-P-450

În **Figura 7.17.** este reprezentat **spectrul UV-Vis** pentru proba ZT1-P-450, observându-se că absorbția apare în intervalul corespunzător, 300-380 nm.



**Figura 7.17.** Spectrul de absorbție pentru proba ZT1-P-450

**Spectrul de luminiscentă** (PL) obținut pentru proba ZT1-P-450 a fost măsurat cu spectroflorimetrul de tipul Perkin-Elmer LS 55, cu lungime de undă de excitație fixată la 373 nm, **Figura 7.18**. Se observă o bandă de emisie în domeniul albastru situată la 488 nm (2.5 eV) atribuită  $\text{TiO}_2$  [266 -267] și o bandă de emisie verde la 533 nm caracteristică atât wurtzitei, ZnO, cât și anatasului care se suprapun (datorată pozițiilor vacante de oxigen) [271 -272].



**Figura 7.18.** Spectrul de emisie luminescentă pentru proba ZT1-P-450

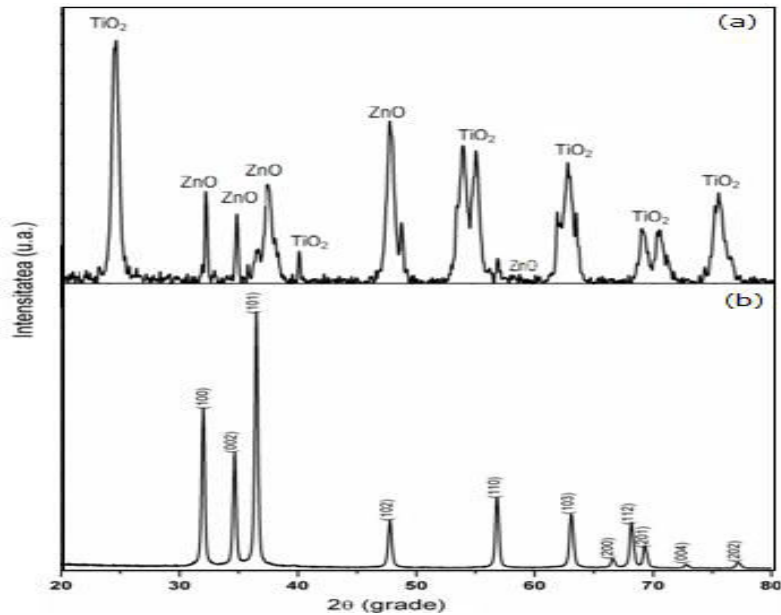
### 7.2.2. Sinteza și caracterizarea heterostructurii de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub> prin metoda hidrotermală

Precursori: ZnO pulbere, proba Z5-H-220 ale cărei condiții de preparare și caracterizare au fost prezentate la **s.cap.5.5**. Proba de ZnO nanocristalină a fost selectat pentru a face parte din compozitul sintetizat, pe baza caracteristicilor specifice determinate experimental. Pentru TiO<sub>2</sub> s-au folosit următorii reactivi Ti{OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub> (izopropoxid de titan), C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>COOH (acid citric), (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OH)<sub>x</sub> (alcool polivinilic), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (alcool etilic). Metoda a fost adaptată după [276].

#### **Mod de lucru**

Încapsularea nanomaterialelor de ZnO obținute în TiO<sub>2</sub> prin metoda hidrotermală s-a realizat astfel: 0,2 g alcool polivinilic s-au dizolvat în 100 ml amestec 1:1 alcool etilic:apă distilată, iar apoi s-au adăugat 2 ml izopropoxid de titan (0,1 M), în picături, sub agitare continuă. În această suspensie s-au adăugat 0,5 g pulbere de ZnO obținută prin metoda hidrotermală, proba Z5-H-220. Amestecul s-a agitat pe agitatorul magnetic timp de 30 de minute și s-a adăugat 0,96 g acid citric în 50 ml apă distilată, soluție 1%, astfel încât pH-ul soluției a ajuns la 4.5. Suspensia astfel obținută a fost transferată într-o autoclavă de teflon prevăzută cu manta de oțel pentru o mai bună etanșare. Autoclava a fost introdusă în etuvă la temperatura de 220°C, timp de 5 ore. Precipitatul obținut a fost filtrat, spălat cu apă distilată și alcool etilic, uscat apoi în etuvă timp de 2 ore, la temperatura de 80°C. Proba obținută a fost simbolizată ZT2-H-220.

**Spectrul XRD, Figura 7.19.(a-b)**, prezintă linii de difracție ce au fost indexate atât fazei cristaline ZnO (wurtzita), cât și celei de TiO<sub>2</sub> (anatas). Existența maximelor de difracție la valori ale unghiului 2θ de 25.367°, 48.158°, 37.909° care corespund planelelor cristalografice (101), (200), (004), indică prezența TiO<sub>2</sub> anatas pur. Maximele de difracție caracteristice unghiului 2θ cu valori de 36,265°, 31.779°, 34.430° corespunzând planele cristalografice (101), (100), (002) specifice fazei hexagonale a ZnO.



**Figura 7.19.** Spectrele de difracție de raze X pentru: (a) proba nanocompozită ZT2-H-220, (b) proba Z5-H-220

Poziția maximelor de difracție a razelor X, distanțele interplanare, indicii Miller și intensitatea relativă a maximelor de difracție pentru proba nanocompozită ZT2-H-220, obținută prin metoda hidrotermală sunt prezentate în **Tabelul 7.6.**, respectiv **Tabelul 7.7.**

**Tabelul 7.6.** Parametrii XRD ai celulei unitare pentru TiO<sub>2</sub> din proba nanocompozită ZT2-H-220

No.	hkl	TiO <sub>2</sub> din proba nanocompozită ZT2-H-220		
		2θ (grade)	d (Å)	Intensitate relativă (%)
1	101	25.367	3.50827	100.0
2	103	37.053	2.42427	5.7
3	004	37.909	2.37150	18.0
4	112	38.667	2.32670	6.6
5	200	48.158	1.88800	23.0
6	105	54.051	1.69525	14.0
7	211	55.204	1.66254	13.5
8	213	62.280	1.48956	2.3
9	204	62.867	1.47707	9.8

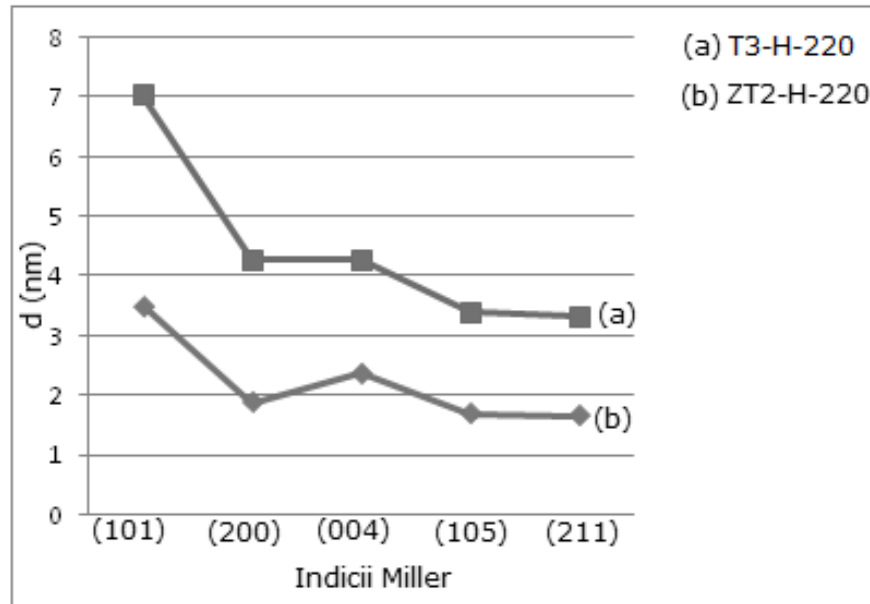
**Tabelul 7.7.** Parametrii XRD ai celei unitare pentru ZnO din proba nanocompozită ZT2-H-220

No.	hkl	ZnO din proba nanocompozită ZT2-H-220		
		2θ (grade)	d (Å)	Intensitate relativă (%)
1	100	31.779	2.81354	57,1
2	002	34.430	2.60270	41.4
3	101	36,265	2,47513	100
4	102	47.554	1.91058	21.0
5	110	56.615	1.62440	30,1
6	103	62.876	1.47687	26,4
7	200	66.400	1.40677	4.0
8	112	67.971	1.37803	21.4
9	201	69.112	1.35805	10.5

Din **Tabelul 7.8.** și **Figura 7.20.** se observă relația între pozițiile liniilor de difracție ale probelor anatas pur, proba T3-H-220 și faza anatas din componența probei nanocompozite ZT2-H-220. Dacă în cazul prezentat în **s.cap. 7.1.1**, unde anatasul jucă rol de miez, deplasarea liniilor de difracție de la proba T3-H-220 la proba TZ1-P-450 s-a făcut spre distanțe interplanare mai mari (sugerând dilatarea celulei cristaline) în cazul de față, unde anatasul joacă rol de înveliș, se observă deplasarea liniilor de difracție spre valori mai mici ale distanțelor interplanare, de la anatas pur, proba T3-H-220 spre nanocompozitul ZT2-H-220 (sugerând o ușoară contracție a celulei cristaline a anatasului).

**Tabelul 7.8.** Distanțele interplanare corespunzătoare probei T3-H-220 și probei nanocompozite ZT2-H-220 în raport cu indicii Miller

hkl	d(nm) T3-H-220	d (nm) TiO <sub>2</sub> din proba ZT2-H-220
101	3,5140	3,5082
200	2,3755	1,8880
004	1,8911	2,3715
105	1,6981	1,6952
211	1,6652	1,6625



**Figura 7.20.** Interpretarea grafică a distanței interplanare pentru (a) proba T3-H-220 în raport cu (b) proba nanocompozită ZT2-H-220

Datele prezentate în **Tabelul 7.9**, confirmă comportamentul presupus al structurii cristaline a anatasului când este liber sau când face parte din nanocompozitul ZT2-H-220, în rol de înveliș cu ZnO în rol de miez. În condițiile date, se poate concluziona că elemente ale evoluției structurale ale anatasului în cele 2 ipostaze (miez sau înveliș) ne sugerează că se comportă diferit. Din studiul efectuat nu se pot trage însă concluzii generalizatoare. În **Tabelul 7.10**, sunt prezentați parametrii de rețea ai oxidului de zinc constituent al probei nanocompozite ZT2-H-200.

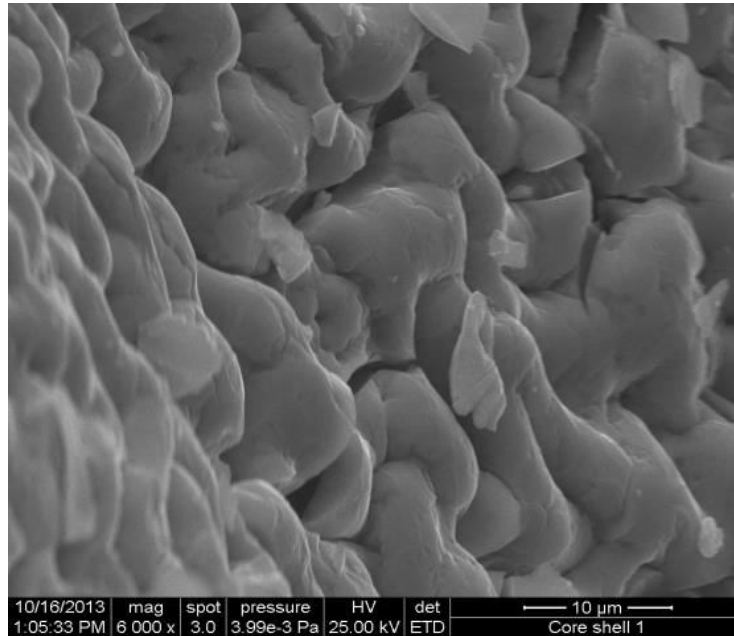
**Tabelul 7.9.** Parametrii de rețea ai celulei unitare pentru  $\text{TiO}_2$  din proba ZT2-H-220

$\text{TiO}_2$	$a=b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
	3.7760	9.4860	135.25

**Tabelul 7.10.** Parametrii de rețea ai celulei unitare pentru ZnO din proba ZT2-H-220

ZnO	$a=b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
	3.2488	5.2054	47,58

Din *imaginea SEM*, **Figura 7.21.**, se observă că proba ZT2-H-220 prezintă aglomerări masive de particule.



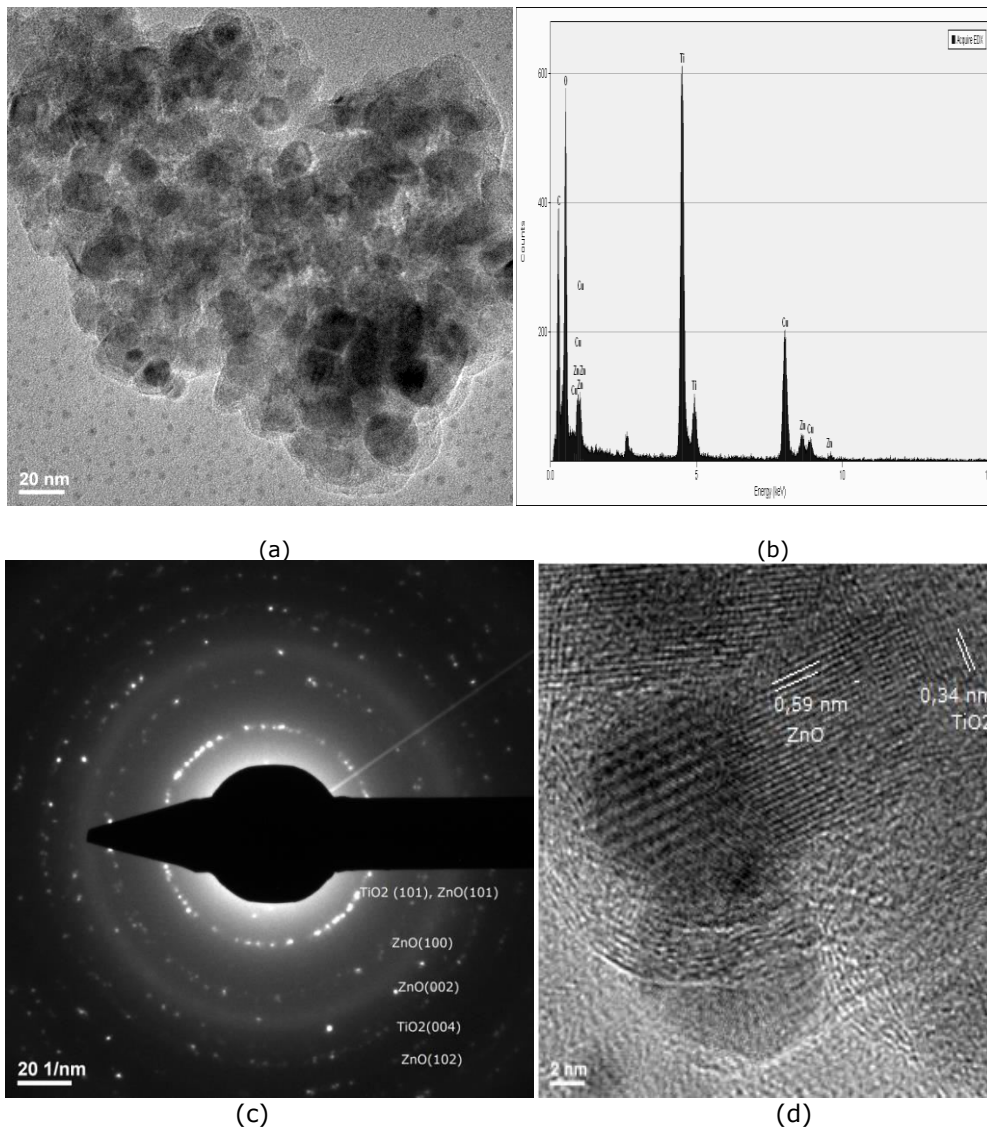
**Figura 7.21.** Imaginea SEM pentru proba nanocompozită ZT2-H-220

**Imaginea TEM, Figura 7.22. (a)**, prezintă aglomerarea de particule cu diferite forme (sferice și hexagonale). Nanoparticulele de ZnO prezintă o formă aparent hexagonală, iar nanoparticulele de TiO<sub>2</sub> formă sferoidală aglomerate în formațiuni asimetrice. Din imagini TEM, dimensiunea medie a particulelor a fost estimat la aproximativ 14-50 nm.

Prin utilizarea microscopiei electronice de transmisie și a spectroscopiei cu energie dispersivă de raze X, **Figura 7.22. (b)**, pentru heterostructura de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub> obținută prin metoda hidrotermală, proba nanocompozită ZT2-H-220, a fost confirmată prezența Ti, Zn și a O (Cu, este derivat din grila de lucru TEM).

În grafic se observă și existența carbonului care ar putea proveni din descompunerea incompletă a organicelor, întrucât proba a fost tratată termic doar până la 220°C.

În **Figura 7.22. (c)**, este prezentată imaginea difracției de electroni, SAED, pentru proba nanocompozită ZT2-H-220 ce pune în evidență planele de cristalizare, iar **Figura 7.22. (d)** prezintă imagini HRTEM ce permit determinarea orientării rețelelor cristaline.



**Figura 7.22.** Imagini TEM pentru proba nanocompozită ZT2-H-220: (a) TEM, (b) EDAX, (c) SAED (d) HRTEM [249]

Considerând că ZnO, care în cazul de față joacă rol de miez, se găsește în particula core/shell în proporție mai mare decât TiO<sub>2</sub> și că diametrul particulei de ZnO este mai mare decât grosimea stratului de TiO<sub>2</sub>, este de așteptat ca structura cristalină a ZnO să fie majoritară ca fază cristalină și mai ordonată față de cea a anatasului ca fază minoritară. Din imaginile SAED, **Figura 7.22.(c)**, se observă că cercurile de difracție atribuite wurtzitei sunt în număr mai mare decât cele ale anatasului.

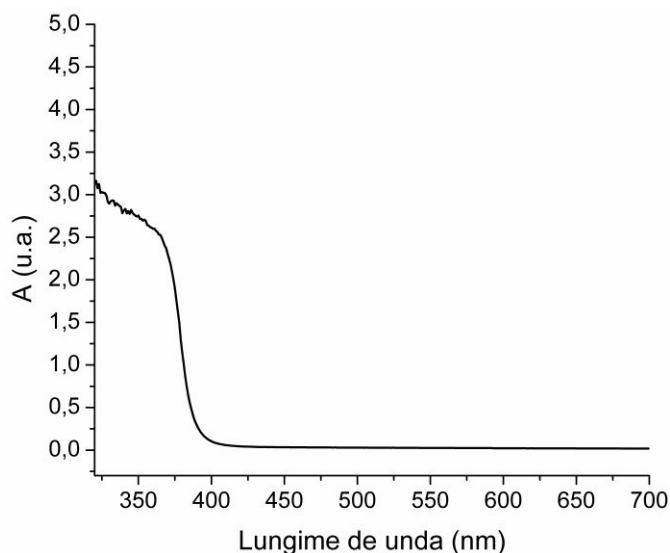
Din imaginea HRTEM, **Figura 7.22.(d)** au fost calculate distanțele interplanare cu ajutorul soft-ului *Image J* și s-a obținut o valoare de aproximativ



0,59 nm, indicând o direcție de creștere a particulelor de ZnO după axa c ( planul cristalografic (001)) [262-263] și o valoare în jur de 0,34 nm care poate fi atribuită TiO<sub>2</sub> anatas planul (101) [261].

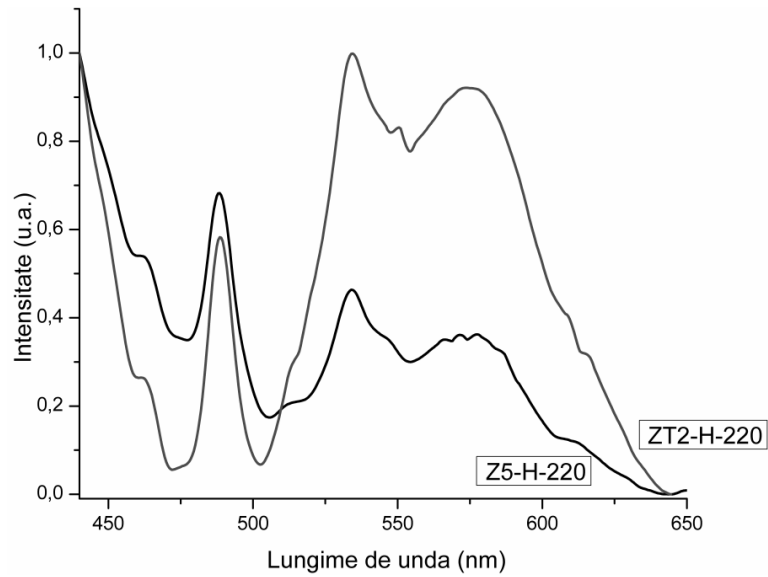
Valorile obținute converg, într-o mare măsură, cu datele obținute din imaginile TEM, **Figura 7.22.(a)**, și cu cele din literatură [261-262].

ZnO are bandă de absorbție prezentă în regiunea de 300-400 nm. TiO<sub>2</sub> (anatasul) absoarbe în domeniul UV la ~ 390 nm (care corespunde tranziției de la nivelul 3d al ionilor de Ti la nivelul 2p ai ionului de O) [277]. Din **spectrul de absorbție, Figura 7.23.**, al probei nanocompozite ZT2-H-220, se observă o deplasarea spre roșu a benzii de absorbție datorată tranziției indirecte între TiO<sub>2</sub> și ZnO la interfață. Deplasarea spre roșu oferă noi perspective de aplicare în domeniul fotocatalitic al heterostructurii de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub>, proba nanocompozită ZT2-H-220. Reflectanța, pe domeniul vizibil, este totală, corespunzătoare unei absorbții zero. Valoarea energiei benzii interzise este de 3,24 eV.



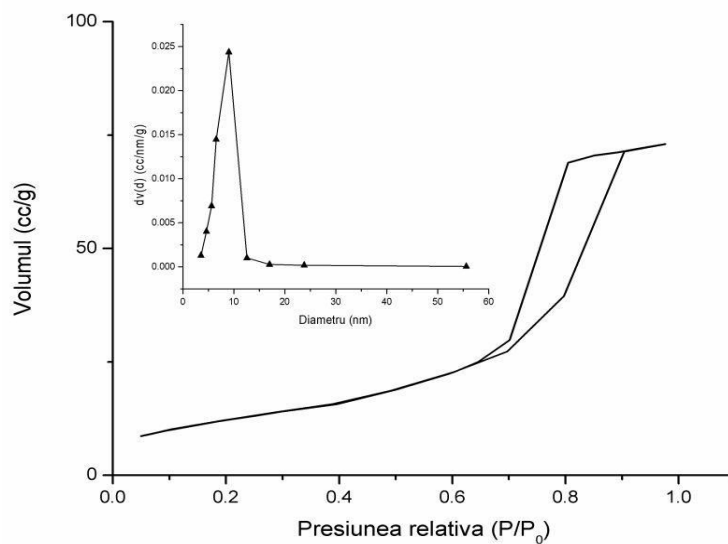
**Figura 7.23.** Spectrul de absorbție al probei nanocompozită ZT2-H-220

În **spectrele de emisie luminescentă** (PL) pentru proba nanocompozită ZT2-H-220 și pentru structura hexagonală a ZnO, proba Z5-H-220, **Figura 7.24.** sunt prezentate două benzi de emisie albastră situate la 461,9 nm (2.7 eV) și la 488,4 nm (2.5 eV) caracteristice TiO<sub>2</sub> [266-267]. Maximul de emisie de la 461 nm este atribuit centrelor vacante de oxigen din structura anatasului [268], iar emisia de la 486 nm se datorează atât transferului de sarcină de la Ti<sup>3+</sup> la O din TiO<sub>6</sub><sup>2-</sup> cât și pozițiilor vacante de oxigen [269]. Maximul de emisie verde de la 533 nm (2.45 eV) este caracteristic oxidului de zinc hexagonal [270] fiind corelat tot cu pozițiile vacante de oxigen din ZnO<sub>1-x</sub> [271-272]. Maximul de emisie luminescentă al heterostructurii de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub>, proba nanocompozită ZT2-H-220 de la 533 nm reflectă banda de emisie a wurtzitei, care joacă rol de miez, cât și a anatasului care se suprapun.



**Figura 7.24.** Spectrele de emisie luminescentă ale probei nanocompozită ZT2-H-în comparație cu proba Z5-H-220

**Izoterma de adsorbție-desorbție** obținută în cazul heterostructurii de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub>, proba nanocompozită ZT2-H-220, este prezentată în **Figura 7.25.**



**Figura 7.25.** Izoterma de adsorbție-desorbție a N<sub>2</sub> la 77K pentru proba nanocompozită ZT2-H-220

Pentru nanocompozitul ZnO/TiO<sub>2</sub>, proba ZT2-H-220, s-a obținut o izotermă de tipul IV care, conform clasificării IUPAC, prezintă o curbă de histerezis de tipul H2 indicând existența unor structuri mezoporoase dezordonate în care distribuția formei și a dimensiunii porilor nu este bine definită; imaginea SEM confirmă acest aspect.

S-au determinat **suprafața specifică, dimensiunea medie a porilor și volumul total al porilor**, pentru proba nanocompozită ZT2-H-220, iar rezultatele sunt prezentate în **Tabelul 7.9**. Se observă că în cazul heterostructurii de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub> obținută prin metoda hidrotermală, proba nanocompozită ZT2-H-220, suprafața specifică este de 44,48 m<sup>2</sup>/g.

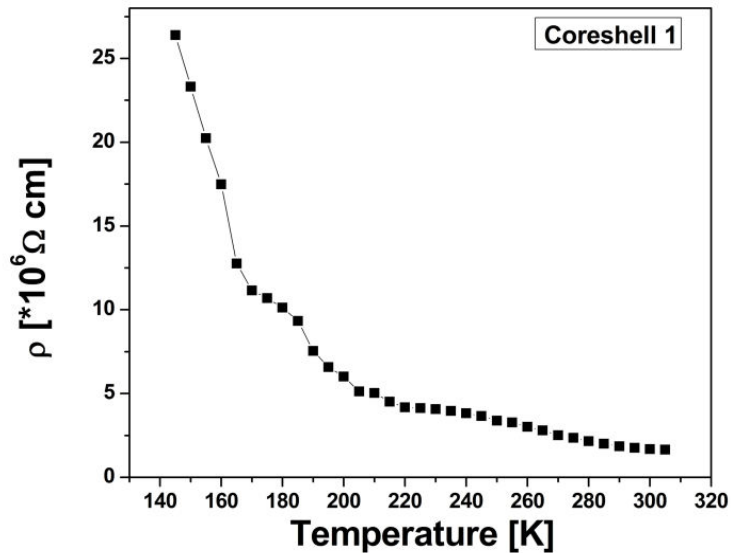
**Tabelul 7.11.** Valoarea suprafeței specifice pentru proba nanocompozită ZT2-H-220

ZnO/TiO <sub>2</sub>	Distribuția dimensională a porilor BJH adsorbție (nm)	Distribuția dimensională a porilor BJH desorbție (nm)	Suprafața specifică multiBET (m <sup>2</sup> /g)	Volumul total al porilor X10 <sup>-1</sup> (cc/g)
ZT2-H-220	8,76	9,00	44,48	1,13

Pentru **măsurarea rezistivității** s-a utilizat un multimetru de tipul *Digit Precision Multimeter GDM 8261* și un controlor de putere de tipul *PSM 6003*. Aceste dispozitive sunt conectate la un computer pe care este instalat softul special *LabView* creat pentru determinările de rezistivitate.

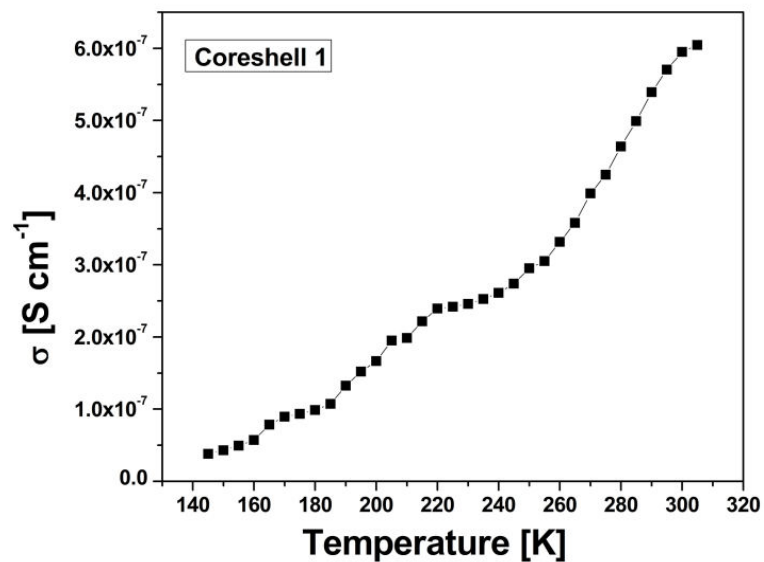
În **Figura 7.26**, se observă că, în cazul heterostructurii de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub> obținute prin metoda hidrotermală, proba nanocompozită ZT2-H-220, rezistivitatea scade pe măsură ce crește temperatura, de la  $\rho = 1.2 \cdot 10^8 \Omega \text{ cm}$  (145 K) la  $\rho = 7.52 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}$  (302 K), punându-se astfel în evidență comportamentul specific de semiconductor al probei. Se poate observa că materialul este rezistiv, situându-se în marja domeniului de rezistivitate specifică semiconductorilor ( $10^{-3}$ - $10^{10} \Omega \text{ cm}$ ).

Materialele pe bază de ZnO sunt semiconductori de tipul n, având conductivitatea electrică promovată de defecte, fie de natură stoichiometrică, cum este excesul de Zn și defectele de oxigen, fie de natură structurală.



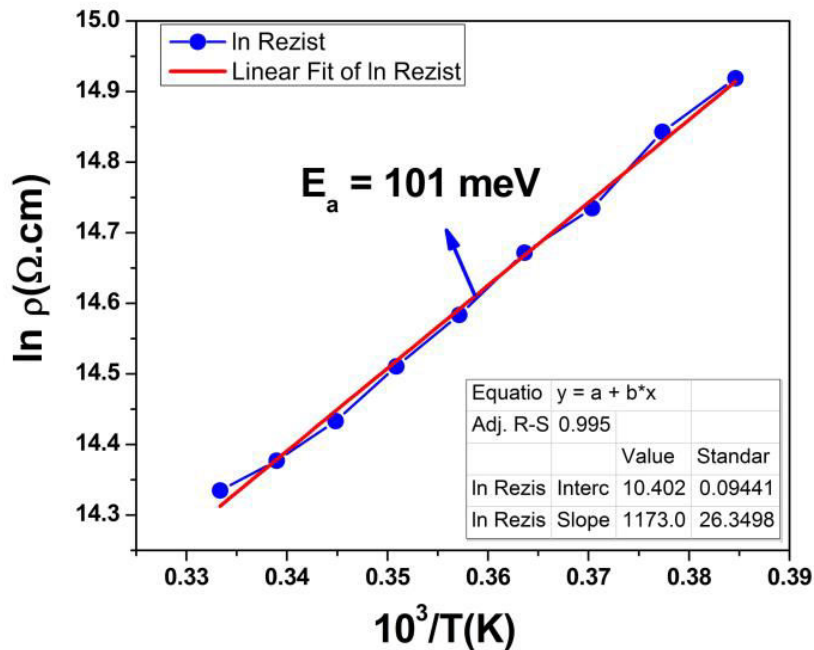
**Figura 7.26.** Rezistivitatea  $\rho$  (T) probei nanocompozite ZT2-H-220 [249]

Utilizând relația  $\sigma = 1/\rho$  s-a determinat și **conductivitatea electrică** a probei nanocompozite ZT2-H-220. Aceste valori sunt prezentate în **Figura 7.27.** de unde se observă că, conductivitatea electrică crește cu temperatura de la  $\sigma = 3.78 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  (145 K) la  $\sigma = 6.04 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  (300 K).



**Figura 7.27.** Conductivitatea electrică  $\sigma$  (T) pentru proba nanocompozită ZT2-H-220 [249]

Utilizând relația Arrhenius  $\sigma = A \cdot e^{-E_a/(k_B T)}$ , unde  $\sigma$  - conductivitatea,  $E_a$  - energia de activare,  $k_B$  - constanta lui Boltzmann,  $T$  - temperatura și  $A$  - o constantă, s-a determinat energia de activare  $E_a$ . **Valoarea energiei de activare**  $E_a$ , pentru proba nanocompozită ZT2-H-220, prezentată în **Figura 7.28**. este de  $E_a = 101$  meV.



**Figura 7.22.** Energia de activare  $E_a$  pentru proba nanocompozită ZT2-H-220 [249]

**Caracteristicile principale ale heterostructurii de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub>, proba nanocompozită ZT2-H-220** sunt: formă cristalină - anatas/wurtzita; dimensiunea medie a cristalitelor de anatas calculată cu ecuația Scherrer  $\rightarrow 27$  nm; forme diferite ale particulelor  $\rightarrow$  sferice și hexagonale - nanoparticulele de ZnO prezintă o formă aparent hexagonală, iar nanoparticulele de TiO<sub>2</sub> formă sferoidală aglomerate în formațiuni asimetrice; dimensiunea medie a particulelor calculată din imaginile TEM  $\sim 14$ -50 nm; distanțele interplanare  $\sim 0,59$  nm atribuite ZnO și  $\sim 0,34$  nm atribuită TiO<sub>2</sub> anatas; reflectanța, pe domeniul vizibil, este totală, corespunzătoare unei absorbții zero, energia benzii interzise  $\rightarrow 3,24$  eV, izotermă adsorbție-desorbție de tipul IV; suprafeța specifică  $\rightarrow 44,48$  m<sup>2</sup>/g, volumul total al porilor  $\rightarrow 1,13 \times 10^{-1}$  cc/g, distribuția dimensională a porilor, BJH adsorbție  $\rightarrow 9,00$  nm, distribuția dimensională a porilor, BJH desorbție  $\rightarrow 8,76$  nm; rezistivitatea scade pe măsură ce crește temperatura, de la  $\rho = 1,2 \cdot 10^8 \Omega \text{ cm}$  (145 K) la  $\rho = 7,52 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}$  (302 K), punându-se astfel în evidență comportamentul specific de semiconductor al probei; conductivitatea electrică crește cu temperatura de la  $\sigma = 3,78 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  (145 K) la  $\sigma = 6,04 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  (300 K), energia de activare  $\rightarrow 101$  meV.

### 7.3. Concluzii

Oxidul de zinc, ZnO, și dioxidul de titan, TiO<sub>2</sub>, au fost combinați prin metoda precipitării și hidrotermală cu scopul de a obține sisteme de tip core/shell.

S-au sintetizat heterostructuri de tip core/shell TiO<sub>2</sub>/ZnO, unde TiO<sub>2</sub> joacă rol de miez și ZnO rol de înveliș prin precipitare și prin metoda hidrotermală. Deasemenea, prin metoda hidrotermală s-au sintetizat heterostructuri de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub>, unde ZnO joacă rol de miez.

Spectrele XRD au indicat o bună cristalizare a materialelor evidențiind liniile de difracție atribuite atât fazei anatas a TiO<sub>2</sub>, cât și wurtzitei pentru ZnO. Nu au fost găsite alte linii de difracție. Temperatura scăzută din timpul procesului de sinteză și prezența TiO<sub>2</sub> sub formă de anatas cu stabilitate considerabilă comparativ cu cea a sării de Zn, au împiedicat formarea altor compuși.

Pentru heterostructuri de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub>, unde ZnO joacă rol de miez, proba ZT2-H-220, s-au determinat proprietățile optice și anume izoterma de adsorbție-desorbție, suprafața specifică, rezistivitatea, conductivitatea electrică, respectiv energia de activare E<sub>a</sub>.

## 8. REALIZAREA CELULELOR SOLARE SENSIBILIZATE CU COLORANT, DSSCS

Oxidul de zinc (ZnO) și dioxidul de titan ( $\text{TiO}_2$ ) sunt materiale cu energia benzii interzise ridicată (3,37 eV, respectiv 3,2 eV) care sunt folosite ca semiconductori pentru celulele solare sensibilizate cu colorant și pot fi ușor sintetizate în diferite structuri nano. Acest lucru oferă o mai mare flexibilitate pentru a construi DSSCs, de a îmbunătăți eficiența și stabilitatea pe termen lung a acestor celule.

Sintezele și caracterizările prezentate în **Capitolele 5, 6 și 7** au fost făcute plecând de la considerentul că materialele semiconductoare, ZnO și  $\text{TiO}_2$ , din grupa II-VI sunt utilizate pe scară largă în obținerea unui număr mare de dispozitive electronice de înaltă performanță pentru diverse aplicații optoelectronice [278], iar acoperirea nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  cu un strat de nanoparticule de ZnO, dar și acoperirea nanoparticulelor de ZnO cu un strat de nanoparticule  $\text{TiO}_2$ , cu alte cuvinte obținerea heterostructurilor de tip core/shell ZnO/ $\text{TiO}_2$ , respectiv  $\text{TiO}_2$ /ZnO este utilă pentru a atinge o mai bună eficiență în separarea perechilor electro-gol atunci când nanocompozitul este supus iradierii. Acest comportament conduce spre o activitate fotocatalitică îmbunătățită [279].

În acest capitol sunt descrise etapele realizării unor celule solare sensibilizate cu colorant care au ca strat semiconductor oxidul de zinc, proba Z5-H-220, dioxidul de titan, proba T3-H-220, heterostructurile de tip core/shell ZnO/ $\text{TiO}_2$ , proba nanocompozită ZT1-P-450, respectiv  $\text{TiO}_2$ /ZnO, proba nanocompozită TZ2-H-220 ale căror condiții de preparare și caracterizare au fost deja prezentate. Aceste probe nanocristaline au fost selectate pentru a face parte din structura DSSCs, pe baza caracteristicilor specifice determinate experimental și considerate potrivite scopului.

Celulele solare sensibilizate cu colorant (DSSCs) oferă posibilitatea reducerii costurilor energetice și au o eficiență rezonabilă față de alte celule solare. Prin modul de recoltare a luminii, DSSC imită fotosinteza din natură, adică moleculele de colorant au capacitatea de a absorbi lumina provenită de la soare și de a o transforma în energie [280].

Celulele solare sensibilizată cu colorant, ale căror caracteristici vor fi descrise în acest capitol, sunt compuse din doi electrozi transparenți (lamelă de sticlă) pentru lumină în spectrul vizibil [195] acoperiți cu o peliculă de oxid conductor transparent (oxid de staniu dopat cu fluor, FTO).

**Anodul** celulei este realizat din plăcuța de sticlă acoperită cu un oxid conductor transparent (TCO), care permite luminii să intre în celulă, peste care se depune un film subțire de material semiconductor mezoporos de nanoparticule de oxid care sunt sinterizate împreună pentru a stabili un contact electric bun între particule. Atașat la suprafața oxidului există un strat de colorant, care este responsabil pentru captarea luminii, el trebuie să absoarbă lumina incidentă a soarelui și să inducă reacția de transfer de electroni.

**Catodul** - sau contraelectrodul [196] este construit de obicei dintr-o plăcuță de sticlă acoperită cu film subțire de platină.

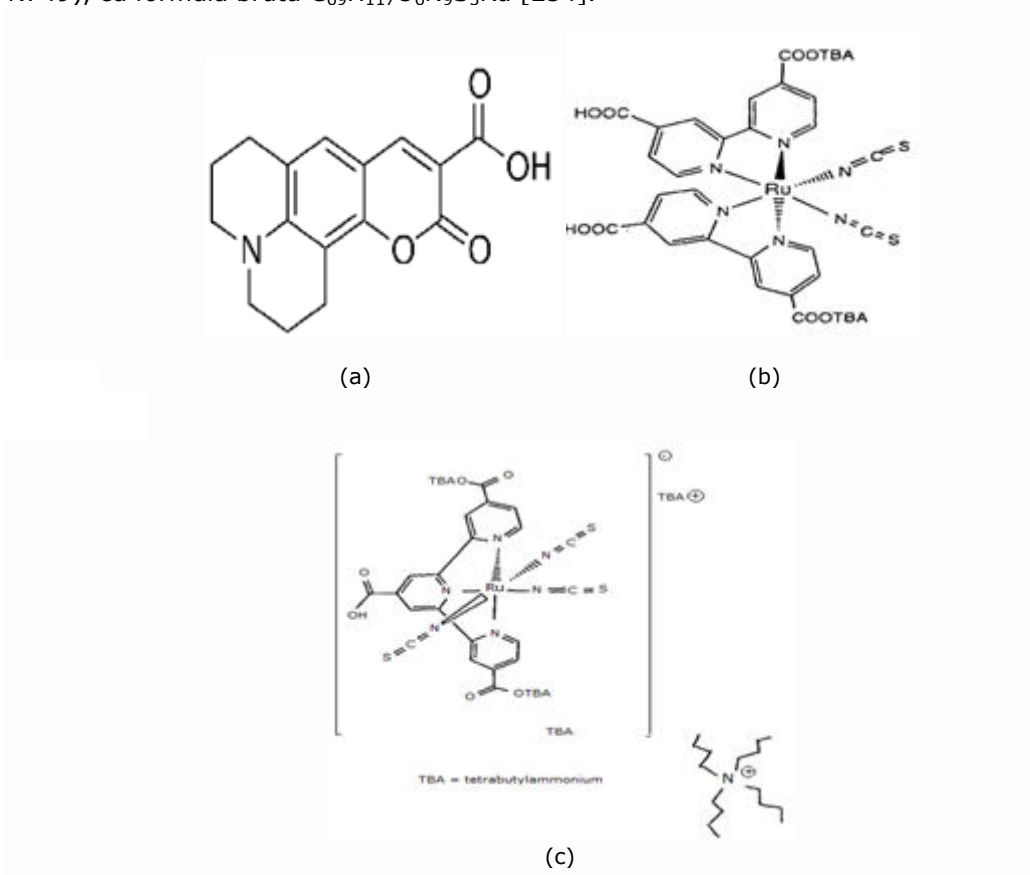
**Electrolitul** - este un lichid și de obicei constă într-un solvent organic conținând un cuplu oxidant/reducator [197]. Electrolitul este în contact cu suprafața sensibilizată cu colorant a anodului și cu stratul de platină care conductibilizează catodul.

Celulele solare au fost sensibilizate cu 3 coloranți organici ale căror costuri sunt reduse, iar formule structurale sunt prezentate în **Figura 8.1.**:

- *Cumarin 343* (sau C343 (11-oxo-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H,11H-pirano[2,3-f]pirido[3,2,1-ij] quinolin-10- acid carboxilic), cu formula brută  $C_{16}H_{15}NO_4$  [251-252];

- *N 719* ((cis - diisothiocyanat - bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylat) - ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium), întâlnit și sub denumirea de Ru 535-bisTBA Solaronix de înaltă calitate), cu formula brută  $C_{58}H_{86}O_8N_8S_2Ru$  [253];

- *Ru620-1H3TBA* ((triisothiocyanato - (2,2':6',6''- terpyridyl - 4,4',4''-tricarboxylato) ruthenium(II) tris(tetra-butylammonium)) numit și "black dye" sau N749), cu formula brută  $C_{69}H_{117}O_6N_9S_3Ru$  [254].



**Figura 8.1.** Structura moleculară a celor trei coloranți: (a) C343, (b) N719, (c) Ru620 [281-282]

Coloranții pe bază de ruteniu precum N719 și Ru620 au un impact excelent asupra eficienței celulelor solare, iar cumarin C343 emite fluorescență în regiunea spectrală albastru-verde [283].



N719 este o pulbere violet închis, care sensibilizează eficient semiconductorii oxidici până la o lungime de undă de 750 nm. Ru620 are o culoare verzuie și sensibilizează semiconductorii organici până la o lungime de undă de 920 nm. Cumarin sensibilizează semiconductorii organici până la o lungime de undă de 441 - 445 nm.

### 8.1. Realizarea celulelor solare cu ZnO în rol de semiconductor, proba Z5-H-220, sensibilizate cu colorant

Proba de oxid de zinc, Z5-H-220, obținută prin metoda hidrotermală, ale cărei condiții de preparare și caracterizare au fost prezentate la **s.cap.5.5.**, s-a folosit în realizarea celulelor solare sensibilizate cu colorant.

**Caracteristicile principale ale pulberii nanocristaline de ZnO utilizate, proba Z5-H-220** sunt: formă cristalină - wurtzita; dimensiunea medie a cristalitelor calculată cu ecuația Scherrer  $\rightarrow$  37nm; dimensiunea medie a cristalitelor din imaginea TEM  $\rightarrow$  între 30 și 150 nm; dimensiunea medie a particulelor calculată din imaginile TEM  $\rightarrow$  între 15 și 50 nm; prezintă forma particulelor  $\rightarrow$  sferică; izotermă de adsorbție-desorbție de tipul IV  $\rightarrow$  specifică pulberilor nanocristaline; suprafeța specifică  $\rightarrow$  29,68 m<sup>2</sup>/g; volumul total al porilor  $\rightarrow$  1,7 X 10<sup>-1</sup> cc/g; distribuția dimensională a porilor, BJH desorbție  $\rightarrow$  4,57 nm; distribuția dimensională a porilor, BJH adsorbție  $\rightarrow$  3,63 nm.

Ca electrod s-a folosit **sticla FTO**, acoperită cu peliculă conductoare de oxid de staniu (SnO<sub>2</sub>) dopat cu fluor (F), achiziționată de la Sigma-Aldrich, cu o grosime de 2 mm, rezistență 7 Ω/cm<sup>2</sup> și transmisie 80-82% (vizibil) [281].

Înainte de utilizare, sticla FTO a fost spălată cu apă distilată într-o baie cu ultrasunete timp de 15 minute. Procesul de spălare a continuat cu etanol și apoi cu acetonă, **Figura 8.2**. Sticla FTO a fost uscată la temperatura camerei.



**Figura 8.2.** Curățarea lamelelor de sticlă FTO

Primul „pas” în procesul de construire al celulei DSSC a fost obținerea unei paste din oxid de zinc, proba Z5-H-220. La 50 mg de ZnO pulbere, proba Z5-H-220, s-au adăugat 200  $\mu$ l de apă distilată pentru a realiza o suspensie cu aglomerări cât mai reduse a oxidului de zinc, corespunzător unei vâscozități optime [284] și s-a mojarat până la obținerea unei paste omogene. S-au adăugat apoi 200  $\mu$ l acid citric (soluție 1 M) și 250  $\mu$ l Tritonix în izopropanol (soluție de 1%) ca și surfactant, ce permite o mai bună întindere a pastei [285].

Soluția astfel obținută a fost pusă într-o fiolă și imersată apoi în baia de ultrasunete, de tip Branson 2510, timp de 30 min pentru a elimina aglomerările rămase după agitarea mecanică. Fiola a fost pusă pe agitatorul magnetic, prevăzut cu plită de încălzire, la temperatura de 80°C și viteză de rotație de 500 rotații/min, până când s-a obținut vâscozitatea corespunzătoare pentru a fi depusă pe substrat, lamela de sticla FTO, **Figura 8.3**.



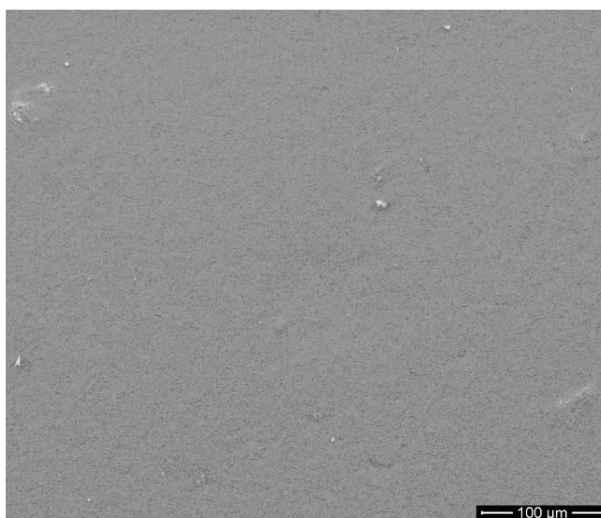
**Figura 8.3.** Prepararea pastei de ZnO, proba Z5-H-220, pentru realizarea celulelor solare cu semiconductor ZnO sensibilizate cu colorant

Prin depunerea unui strat de ZnO, proba Z5-H-220, pe sticla conductoare FTO prin metoda *doctor blade*, și tratament termic la 400°C, timp de o oră, practic s-a configurat **anodul celulei**. Tratamentul termic este menit să îmbunătățească fenomenul de transport al sarcinilor electrice între nanoparticulele materialului depus (pulberea nanocristalină de ZnO, proba Z5-H-220), precum și între ZnO și substratul conductiv [286]. Stratul conductor constituit din SnO<sub>2</sub>:F, care interfațează sticla și ZnO, prezintă stabilitate la această temperatură de sinterizare [287].

Proprietățile semiconductoare ale oxidului conductor sunt puternic corelate cu defectele și impuritățile de suprafață. Prin urmare, este posibil ca în timpul tratamentului termic energia termică să fie utilizată pentru a intensifica transportul de masă între substratul de ZnO, proba Z5-H-220, și stratul FTO. Atomii de oxigen sunt de asemenea stimulați și difuzează în ambele straturi [288].

Uneori pot apărea fisuri mici pe suprafața filmelor depuse, în timpul procesului de uscare în aer. Grosimea filmului joacă un rol important în formarea de fisuri. Cu cât filmele au o grosime mai mare cu atât probabilitatea de apariție a fisurilor este mai mare, ducând astfel la o scădere a eficienței celulei [289].

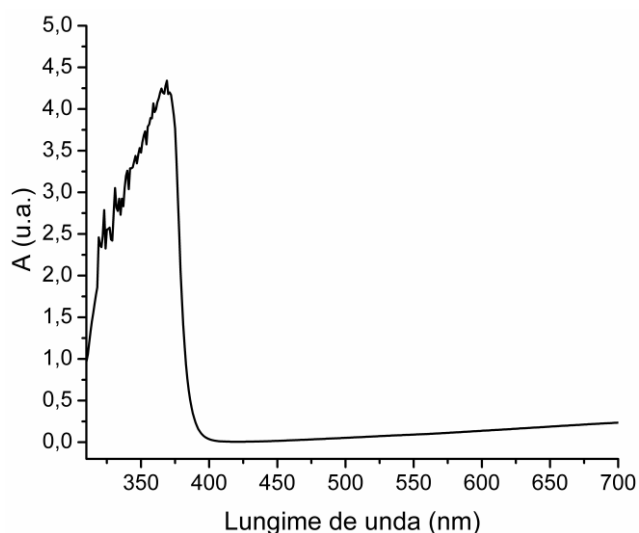
După aplicarea stratului subțire de Z5-H-220 pe sticla FTO și a tratamentului termic la 400°C, electrodul, anodul celulei, a fost caracterizat prin **imagini SEM**, **Figura 8.4**.



**Figura 8.4.** Imaginea SEM a stratului de ZnO, proba Z5-H-220, depus pe sticla FTO

Examinând prin microscopie electronică de baleiaj morfologia stratului de ZnO depus s-a observat că filmul obținut are o porozitate mare și constă dintr-un strat destul de uniform al nanoparticulelor de ZnO, proba Z5-H-220. Nu sunt vizibile fisuri mici în stratul depus ce pot apărea în timpul procesului de uscare, înainte de sinterizare.

**Spectrul de absorbție** al stratului de ZnO, utilizând proba Z5-H-220, folosit ca oxid semiconductor în DSSC este prezentat în **Figura 8.5**. Se constată că vârful de absorbție este la aproximativ 368 nm, în acord cu literatura întrucât ZnO are bandă de absorbție prezentă în regiunea de 300-400 nm.



**Figura 8.5.** Spectrul de absorbție al stratului de ZnO, proba Z5-H-220, depus pe sticla FTO

Eficiența acestor celulelor este influențată de diferiți factori precum caracteristicile colorantului, timpul de imersie în colorant, electrolit, etc.

Stratul poros de ZnO, utilizând proba Z5-H-220, a fost imersat în fiecare dintre cei trei coloranți, **N719**, **C343** și **Ru620**. S-au utilizat două intervale de contact între ZnO și fiecare din cei trei coloranți prezentați și anume 24 și 48 de ore. Stratul poros de ZnO, care inițial a avut culoarea albă, prin absorbția colorantului a căpătat o culoare gri-verzuie, corespunzătoare. Colorantul în exces a fost spălat cu etanol.

**Catodul celulei** a fost contraelectrodul realizat dintr-un substrat de sticlă acoperită cu peliculă conductoare de oxid de staniu dopat cu fluor,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , (lamela de sticlă FTO), peste care s-a depus platină prin descompunerea termică a soluției de acid hexacloroplatinic ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) în isopropanol calcinat la  $450^\circ\text{C}$ , timp de 15 minute.

Electrodul semiconductor sensibilizat cu colorant, anodul, și contraelectrodul, catodul, au fost apoi asamblate într-o structură de tip sandviș, fixând două clips-uri la extremități menținând astfel aderența mecanică a celulei fără etanșare suplimentară.

Contactele electrice au fost făcute pe ambii electrozi. Un strat subțire de bandă adezivă a fost folosit ca distanțier pentru a evita scurtcircuitarea celor doi electrozi.

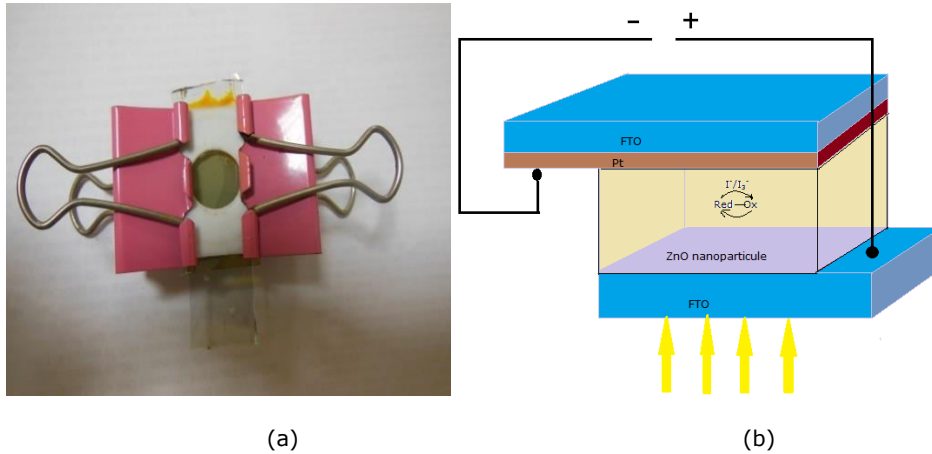
În spațiul dintre anodul și catodul celulei a fost introdus electrolit. S-a folosit un **electrolit lichid** cu rol de mediator, cuplul redox iodură-triiodură ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ). Soluția de electrolit a fost compusă din 0,5 M iodură de litiu (LiI), 0,05 M iod molecular ( $\text{I}_2$ ), 5 ml acetoneitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) și opțional polietilenglicol 20% (PEG).

Ca **sursă de iluminare** s-a folosit o lampă cu arc de xenon, iar măsurarea a fost realizată sub o iluminare AM 1.5, simulator al luminii solare cu o densitate de putere de  $100 \text{ mW/cm}^2$  aplicată la o tensiune de circuit deschis. Pentru celulele solare, spectrul este standardizat la spectrul AM 1.5. Temperatura de lucru a fost de cca.  $23\text{-}25^\circ\text{C}$ .

Prin iluminarea ( $h\nu$ ) celulei solare în structura căreia se găsește un electrolit lichid care conține cuplul redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ , se inițiază o cascadă de reacții care conduc la obținerea unui curent electric.

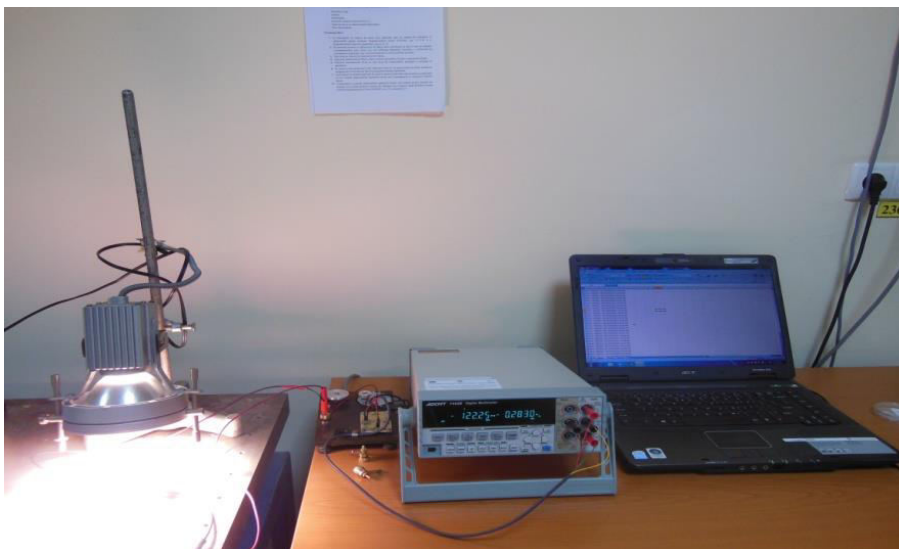
În prezența luminii moleculele de colorant sunt excitate și astfel sunt injectați electroni în stratul poros de ZnO nanostructurat, proba Z5-H-220. Transferul de electroni de la colorant la semiconductorul Z5-H-220 apare ca urmare a diferenței de energie dintre nivelul molecular cel mai puțin ocupat (LUMO) al colorantului și banda de conducție a ZnO. Electronii din colorant sunt injectați foarte rapid pe suprafața stratului poros de ZnO, iar regenerarea colorantului se face foarte repede cu ajutorul electronilor de la  $\text{I}^-$ . În schimb transferul înapoi de electroni de la suprafața semiconductoră la  $\text{I}_3^-$  este un proces foarte lent.

Celula solară având oxidul de zinc, proba Z5-H-220, ca semiconductor sensibilizat cu colorant organic, (N719, C343 și Ru620) este ilustrată în **Figura 8.6**. S-a adaptat un model din literatura [290] cazului particular prezentat.



**Figura 8.6.** (a) Celula solară având oxidul de zinc, proba Z5-H-220, ca semiconductor și sensibilizată cu colorant (N719, C343 și Ru620), (b) Celula solară sensibilizată cu colorant având ca semiconductor oxidul de zinc, ilustrare teoretică

Valoarea intensității curentului și a tensiunii, au fost obținut utilizând un multimetru, de tip ADCMT 7352E Digital Multimeter, conectat direct la un PC, **Figura 8.7.**



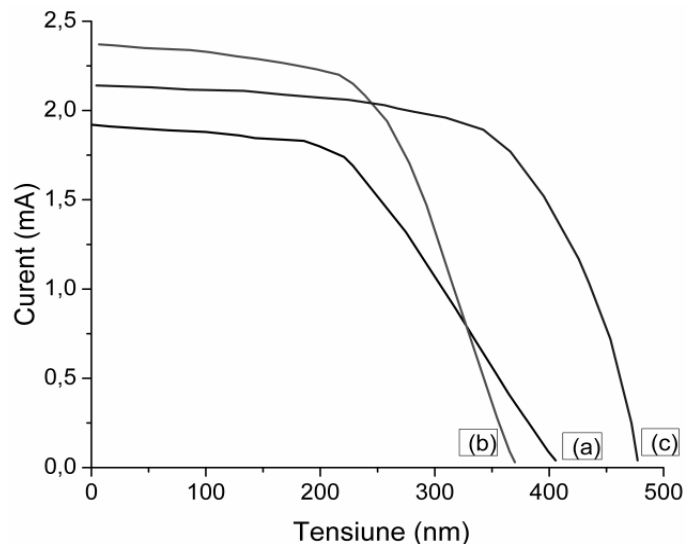
**Figura 8.7.** Stand experimental de măsurare a eficienței celulei având oxidul de zinc, proba Z5-H-220, ca semiconductor și sensibilizată cu colorant (N719, C343 și Ru620)

Celulele solare realizate au fost simbolizate astfel DSSC-Z-N719, DSSC-Z-C343 și DSSC-Z-Ru620.

Performanța celulei solare este caracterizată prin **înregistrarea curbei I-V (curent-tensiune, Figura 8.8.,** atunci când celula este iradiată în vizibil de o

lampă cu arc de xenon, sub o iluminare a AM 1.5 (un flux de 100 mW/cm<sup>2</sup>). S-au măsurat caracteristici ale celulelor solare, cum sunt **tensiunea circuitului deschis**, **intensitatea curentului de scurt-circuit**, **factorul de umplere** și **eficiența celulei**.

Suprafața activă a DSSCs realizate a fost de 1 cm<sup>2</sup>.



**Figura 8.8.** Curbele I-V pentru (a) DSSC-Z-N719, (b) DSSC-Z-C343 și (c) DSSC-Z-Ru620

S-a constatat că celule solare configurate în prezenta lucrare, care au fost sensibilizate cu colorant Ru620, arată zona cea mai mare pentru densitatea de curent, indicând faptul că această celulă a generat cea mai mare putere de iesire.

Parametrii celulelor solare au fost determinații utilizând ecuațiile:

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{teoretica}} = \frac{I_{max} * V_{max}}{I_{sc} * V_{OC}} \quad (8.1)$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}}, \quad (8.2)$$

unde FF este factorul de umplere,  $\eta$  - randamentul sau eficiența celulei.

Eficiența de conversie ( $\eta$ ) a celulei solare cu semiconductor ZnO și sensibilizată cu Ru620, celula DSSC-Z-Ru620, este de 0,64%, cu o densitate de curent scurt-circuit de 1,89 mA/cm<sup>2</sup>, tensiunea de circuit deschis de 343 mV și un factor de umplere 0.63%. Aceste valori dar și cei pentru parametrii fotovoltaici ai celulelor DSSC-Z-N719 și DSSC-Z-C343 sunt evidențiate în **Tabelul 8.1**.

**Tabelul 8.1.** Parametrii celulelor solare cu ZnO, proba Z5-H-220, în rol de semiconductor și sensibilizat cu cei trei coloranți (N719, C343 și Ru620)

Colorant	$V_{oc}$ [mV]	$I_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF %	$\eta$ %
N719	229	1.69	0.49	0.38
C343	258	1.94	0.57	0.50
Ru620	343	1.89	0.63	0.64

Din **Tabelul 8.1.**, se poate observa că DSSC-Z-Ru620 prezintă valorile cele mai ridicate pentru  $V_{oc}$ . **Colorantul Ru620, în acest caz maximizează fluxul de electroni injectați în banda de conducție a ZnO, proba Z5-H-220, în urma iluminării.**

Rezultatele obținute sunt în concordanță cu literatura. Eficiența raportată a celulelor solare sensibilizate cu colorant având ca substrat poros de ZnO este cuprinsă în intervalul 0.4-2.22% [291].

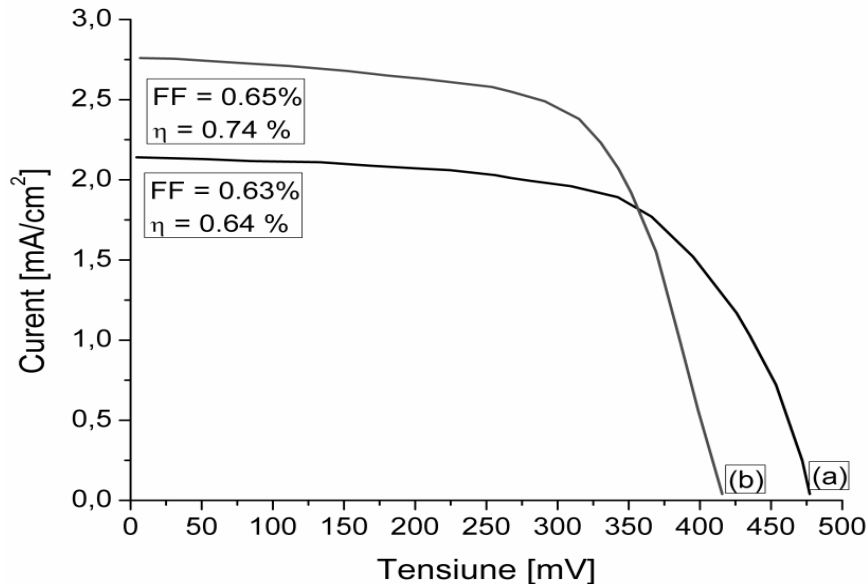
Datorită faptului că celule solare, cu ZnO, Z5-H-220, sensibilizate cu colorant Ru620 au aratat o performanță mai bună comparativ cu celulele solare sensibilizate cu N719, respectiv C343, acest colorant a fost ales pentru studiu în continuare.

Un alt factor cheie în realizarea DSSCs este timpul de absorbție a colorantului, care determină cantitatea și natura moleculelor de colorant absorbit pe suprafața substratului poros de ZnO.

Pentru a studia influența timpului de imersie asupra eficiența celulei solare, **electrodul de ZnO, proba Z5-H-220, a fost imersat în colorant Ru620 timp de 24 de ore, respectiv 48 de ore.**

Celulele solare au fost asamblate și apoi iluminate cu lampa cu arc de xenon, densitate de putere de 100 mW/cm<sup>2</sup> aplicată la o tensiune de circuit deschis. Rezultatele obținute sunt prezentate în **Figura 8.9**.

Se observă că celula solară cu semiconductor ZnO cufundat în colorant Ru620, DSSC-Z-Ru620, timp de 48 de ore prezintă o mai bună eficiență față de cea a DSSC cu semiconductor ZnO lăsat timp de 24 de ore în același colorant. **Timpul de absorbție al colorantului de 48 de ore aparent a permis acoperirea mai eficientă a suprafeței substratului semiconductor cu colorant.**



**Figura 8.9.** Curbele I-V pentru DSSC-Z-Ru620: (a) 24 ore, (b) 48 ore

Însă există și posibilitatea ca prelungirea timpului de imersiune a electrodului în colorant să influențeze negativ eficiența celulei. De exemplu, în articolul „ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells”, Qifeng Zhang și colaboratorii au arătat că prin cufundarea electrodului de ZnO în colorant pentru un timp extrem de scurt (3 minute) au obținut un monostrat de molecule de colorant absorbit pe suprafață, în timp ce în urma imersiei pentru mai mult timp (12 ore) au realizat o aglomerare serioasă a complexului  $Zn^{+2}$ /colorant, rezultând o eficiență mai scăzută de injectare a electronilor.

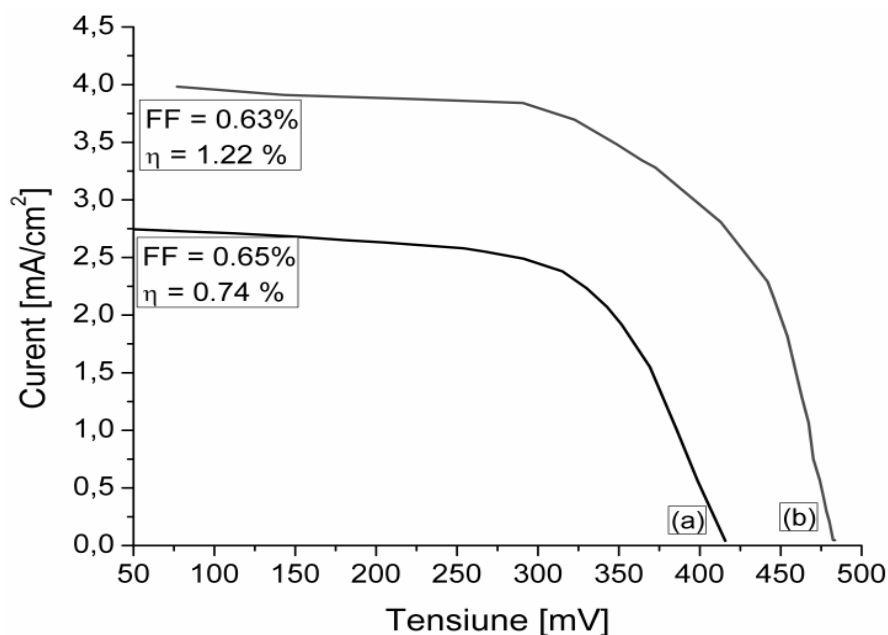
Pentru celulele solare sensibilizate cu colorant cu semiconductor ZnO, este esențial să se stabilească un echilibru între timpul optim necesar absorbției colorantului, minimizarea formării de agregate de colorant [292] și deteriorarea suprafeței substratului de ZnO [293].

**Electrolitul** joacă unul dintre cele mai importante roluri în regenerarea colorantului din starea sa oxidată, fiind un mediator redox [280]. Electrolitul trebuie să aibă stabilitate (optică, electrochimică, termică) pe termen lung pentru a nu degrada colorantul absorbit pe suprafața oxidului. Are rolul de a reduce cât mai repede colorantul și pentru a face posibilă difuzarea rapidă a purtătorilor de sarcină între stratul nanostructurat poros și contraelectrod, susținând astfel conversia energiei [205].

În realizarea celulelor solare cu strat poros de ZnO sensibilizate cu colorant Ru 620, celula DSSC-Z-Ru620, s-a folosit ca electrolit cuplul redox iodură-triiodură ( $I/I_3^-$ ) care este foarte stabil, nu se descompune în condițiile de lucru.

S-a folosit acest electrolit atât singur cât și în combinație cu polietilenglicol. Astfel s-au realizat celule solare DSSCs cu / fără polietilenglicol în electrolit, iar apoi au fost comparate curbele I-V (curent-tensiune) obținute, **Figura 8.10**.





**Figura 8.10.** Curbele I-V pentru DSSC-Z-Ru620 (a) fără polietilenglicol, (b) cu polietilenglicol în electrolit

S-a observat că **prezența polietilenglicolului în electrolit îmbunătățește solubilitatea iodurii, sporind densitatea de curent al celulei solare sensibilizate cu colorant** [294]. Prezența acestui solvent în electrolit a îmbunătățit în mod semnificativ eficiența și stabilitatea celulei realizate cu ZnO în rol de semiconductor, Z5-H-220, sensibilizate cu colorant organic Ru 620, DSSC-Z-Ru620.

## 8.2. Realizarea celulelor solare cu TiO<sub>2</sub> în rol de semiconductor, proba T3-H-220, sensibilizate cu colorant

În celulele solare sensibilizate cu colorant, TiO<sub>2</sub> este utilizat ca fotoelectrod și acționează ca un mediator în transportul de electroni. Oxidul semiconductor folosit ca fotoelectrod este sensibilizat prin injectarea de electroni de la colorant folosit ca sensibilizator în celulă. Monostratul de colorant reținut în suprafața stratului nanoporos de TiO<sub>2</sub> este cel care absoarbe lumina. Mărimea și tipul nanoparticulelor TiO<sub>2</sub> controlează performanța DSSC. Pulberile nanocristaline sintetizate trebuie să aibă o bună dispersie și o înaltă cristalinitate. Faza de cristalizare anatas a TiO<sub>2</sub> s-a impus ca un candidat mai bun decât fazele rutil și brookit pentru conversia energiei solare [295].

Structura cristalină a TiO<sub>2</sub> este un factor important în eficiența DSSCs. Pentru realizarea acestor celule, structura anatas are preferențial o cristalinitate polimorfă. Deoarece banda de conducție a structurii anatas este mai mică decât cea a structurii rutil, folosind același mediator redox se poate obține o tensiune mai mare pentru anatas decât pentru rutil [296]. Pentru rutil coeficientul de difuzie în

banda de conducție a electronilor este semnificativ mai mic decât cel pentru anatas [297].

Performanța superioară a fazei anatas față de faza rutil în procesul fotocatalitic nu este încă bine cunoscută. Acest comportament a fost interpretat astfel:  $\text{TiO}_2$  cu faza de cristalizare rutil nu poate absorbi  $\text{O}_2$ , important în captarea electronilor în banda de conducție, iar energia benzii interzise pentru faza anatas (3,23 eV) este mai mare decât cea a fazei rutil (3,02 eV), contribuind la creșterea probabilității de recombinare a perechilor electron-gol [298].

Yang et al. au aratat că rezultatele fotocatalitice ale pulberilor nanocristaline de  $\text{TiO}_2$  bifazice au o performanță ușor mai mică (80%), decât cea a pulberilor nanocristaline de  $\text{TiO}_2$  monofazice (85%) [299]. De exemplu, Gonghu Li și colaboratorii au demonstrat o creștere cu 0,95% a eficienței pentru DSSC cu fază anatas pură și cu până la 0.63% pentru celulele care conțin un amestec de faze (anatas și diferite procente de rutil) [300].

Există însă și teorii care susțin că amestecarea celor două faze îmbunătățește semnificativ activitatea fotocatalitică. Electronii fotoexcitați și golurile sunt preferențial prinși în faza de cristalizare anatas, iar faza de cristalizare rutil limitează recombinarea electron-gol [301].

Totuși, nu există o diferență remarcabilă între un material monofazic și unul bifazic, putând considera că performanța fotocatalitică este afectată nu numai de tipul de fază de cristalizare a pulberilor nanocristaline de  $\text{TiO}_2$ , dar mai cu seamă de metoda de sinteză și tipul de colorant folosit [302].

În acest subcapitol, sunt prezentate celulele solare sensibilizate cu colorant pentru care s-a folosit ca strat mezoporos  $\text{TiO}_2$  cu o structură anatas.

Pentru realizarea celulelor solare DSSCs cu strat poros de  $\text{TiO}_2$ , s-a folosit pulberea nanocristalină de  $\text{TiO}_2$  anatas, proba T3-H-220 (modul de obținere a fost descris în **s.cap. 6.3**).

**Caracteristicile principale ale pulberii nanocristaline de  $\text{TiO}_2$  utilizate, proba T3-H-220** sunt: formă cristalină - anatas; dimensiunea medie a cristalitelor de anatas calculată cu ecuația Scherrer  $\rightarrow 18$  nm; dimensiunea medie a particulelor calculată din imaginile TEM  $\rightarrow$  între 15 și 50 nm; forma particulelor  $\rightarrow$  sferoidală; benzile de absorbție estimate în jurul valorilor de 349 nm și 377 nm; energia benzii interzise  $\rightarrow 3,28$  eV; suprafeța specifică  $\rightarrow 98,25$  m<sup>2</sup>/g; volumul total al porilor  $\rightarrow 3,22 \times 10^{-1}$  cc/g; distribuția dimensională a porilor, BJH desorbție  $\rightarrow 12,65$  nm; distribuția dimensională a porilor, BJH adsorbție  $\rightarrow 15,61$  nm.

Pasta a fost realizată prin amestecarea pulberii nanocristaline, proba T3-H-220, cu alcool etilic, apă distilată și tritonix. Pasta astfel obținută a fost apoi depusă pe sticla FTO (oxid de staniu dopat cu fluor), de rezistivitate  $7 \Omega / \text{mp}$ , prin metoda *doctor blande*. Filmele au fost tratate termic la 500°C timp de o oră.

După tratamentul termic, filmele de  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-220, au fost imersate în trei coloranți, N 719, C343 și Ru 620 timp de 48 de ore. După acest timp, colorantul în exces a fost spălat cu etanol. S-a obținut astfel **anodul celulei** solare sensibilizate cu colorant.

Pentru asamblarea celulelor DSSCs s-a folosit anodul celulei, electrolitul lichid ce conține cuplu redox  $\text{I}^- / \text{I}_3^-$  și **contraelectrodul de platină (catod)**. Anodul și catodul celulei au fost asamblate într-o structură de tip sandwich, fixând două clipsuri la extremități menținând astfel aderența mecanică a celulei fără etanșare suplimentară, iar contactele electrice au fost făcute pe ambii electrozi.

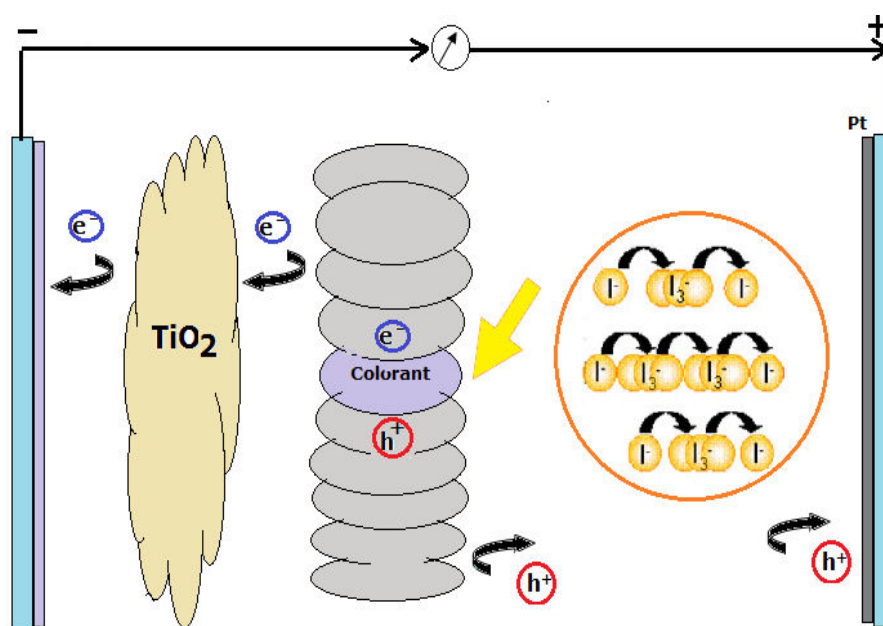
Ca **sursă de iluminare** s-a folosit o lampă cu arc de xenon, iar măsurarea a fost realizată sub o iluminare AM 1.5, simulator al luminii solare cu o densitate de

putere de  $100 \text{ mW/cm}^2$  aplicată la o tensiune de circuit deschis. Temperatura de lucru a fost de cca.  $23\text{-}25^\circ\text{C}$ .

Prin iluminarea ( $h\nu$ ) celulei solare în structura căreia se găsește un electrolit lichid care conține cuplul redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ , inițiază o cascadă de reacții care conduc la obținerea unui curent electric.

Conform unui model simplificat al principiului de transport al electronilor și al golurilor, există patru interfețe importante în celulele DSSCs, așa cum se arată în **Figura 8.11**: FTO -  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  - colorant, colorant - electrolit și electrolit - contraelectrod [303 -304].

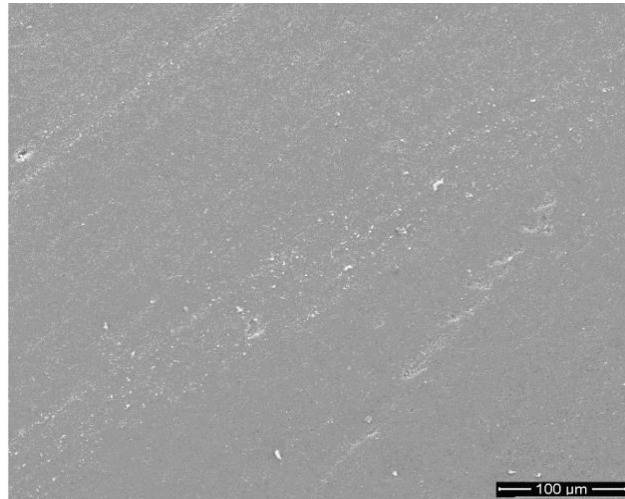
S-a adaptat un model din literatura [304] cazului particular prezentat.



**Figura 8.11.** Imagine schematică a interfețelor în DSSCs cu stat semiconductor  $\text{TiO}_2$

**Imaginea SEM, Figura 8.12,** prezintă un substat uniform a  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-200, și o structură poroasă.

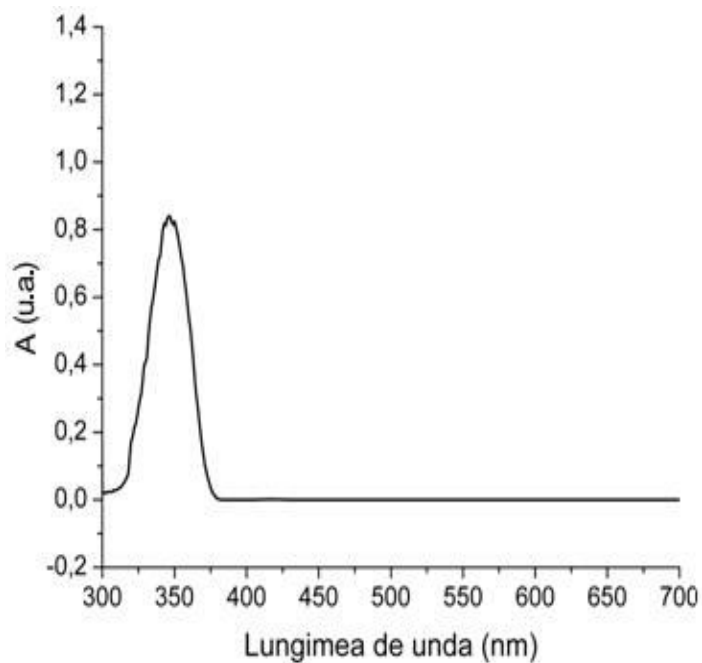
Micile imperfecțiuni observate în filmele de  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-220, reprezintă agregate ale nanoparticulelor care s-au format în timpul sinterizării.



**Figura 8.12.** Imaginea SEM a stratului de TiO<sub>2</sub> depus pe sticla FTO

S-a încercat obținerea stratului de TiO<sub>2</sub>, proba T3-H-200, cât mai subțire, deoarece grosimea filmelor semiconductoare afectează considerabil performanța celulelor [305].

**Spectrul de absorbție** al stratului poros de TiO<sub>2</sub>, **Figura 8.13**, prezintă un maxim de absorbție la 346 nm.



**Figura 8.13.** Spectrul de absorbție al stratului de TiO<sub>2</sub>, proba T3-H-200, depus pe sticla FTO

Eficiența acestor celule este influențată de diferiți factori precum dimensiunea și forma pulberilor nanocristaline de TiO<sub>2</sub>, porozitatea filmului, tehnica prin care a fost depus filmul, tratamentul termic al electrodului, caracteristicile colorantului, timpul de imersie în colorant, electrolit, etc.

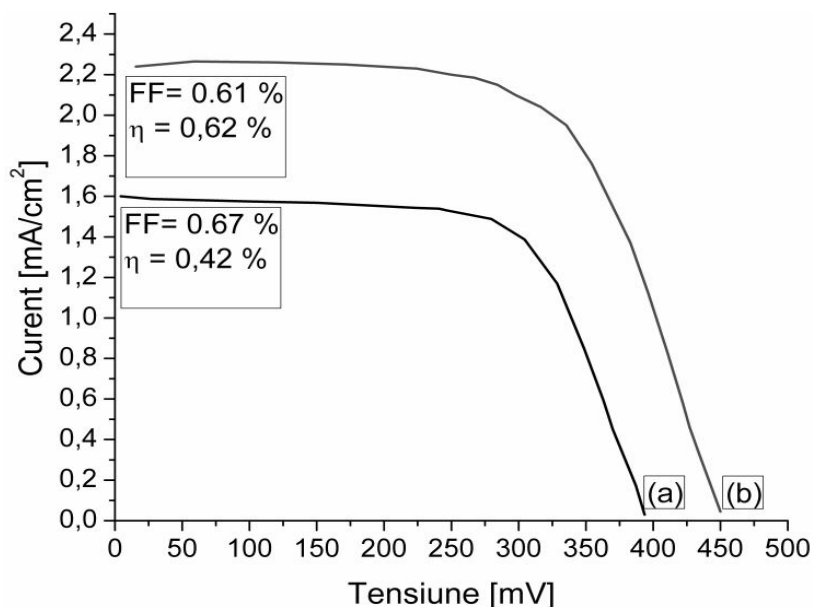
În celulele solare sensibilizate cu colorant, dimensiunea cristalitelor joacă un rol foarte important. Este de preferat ca stratul poros folosit ca semiconductor în astfel de celule solare să aibe cristalite cu dimensiuni sub 100 nm. Electrozi de TiO<sub>2</sub> sunt de obicei preparați prin sinterizarea nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> cu diametru în jur de 20 nm. Dar cu cât acestea au dimensiunile mai mici, cu atât eficiența celulelor DSSCs crește.

Dimensiunea medie a cristalitelor pentru T3-H-220 este de 18 nm. Amestecarea particulelor mari în filmul nanocristaline provoacă inevitabil o scădere a suprafeței interfaciale a filmului. Pentru a observa cum **dimensiunea cristalitelor** influențează eficiența celulelor DSSCs, s-a ales ca și material semiconductor TiO<sub>2</sub> cu dimensiuni ale cristalitelor diferite. Pulberea nanocristalină de TiO<sub>2</sub> cu dimensiunea medie a cristalitelor de 18 nm obținut prin metoda hidrotermală, T3-H-220 și pulberea nanocristalină de TiO<sub>2</sub> cu dimensiunea medie a cristalitelor de 40 nm obținut prin metoda sol-gel, T1-SG-600. Aceste celule au fost sensibilizate cu N719.

În timpul iluminării, electronii excitați din colorantul absorbit de substratul poros sunt injectate în banda de conducție a TiO<sub>2</sub>.

Electronii au fost transferați prin contraelectrodul de Pt la electrolit conductor. Acest comportament a continuat atât timp cât dispozitivul a fost iradiat în vizibil de o lampă cu arc de xenon, sub o iluminare a AM 1.5 (un flux de 100 mW/cm<sup>2</sup>).

Pentru cele două celule solare cu TiO<sub>2</sub>, proba T3-H-220, respectiv T1-SG-600, ca semiconductor și sensibilizat cu colorant N719 s-a obținut **curba I-V**, prezentată în **Figura 8.14**.



**Figura 8.14.** Curbele I-V pentru celulele DSSCs având semiconductor TiO<sub>2</sub> cu dimensiunea medie a cristalitelor: (a) 40 nm, T1-SG-600, (b) 18 nm, proba T3-H-220

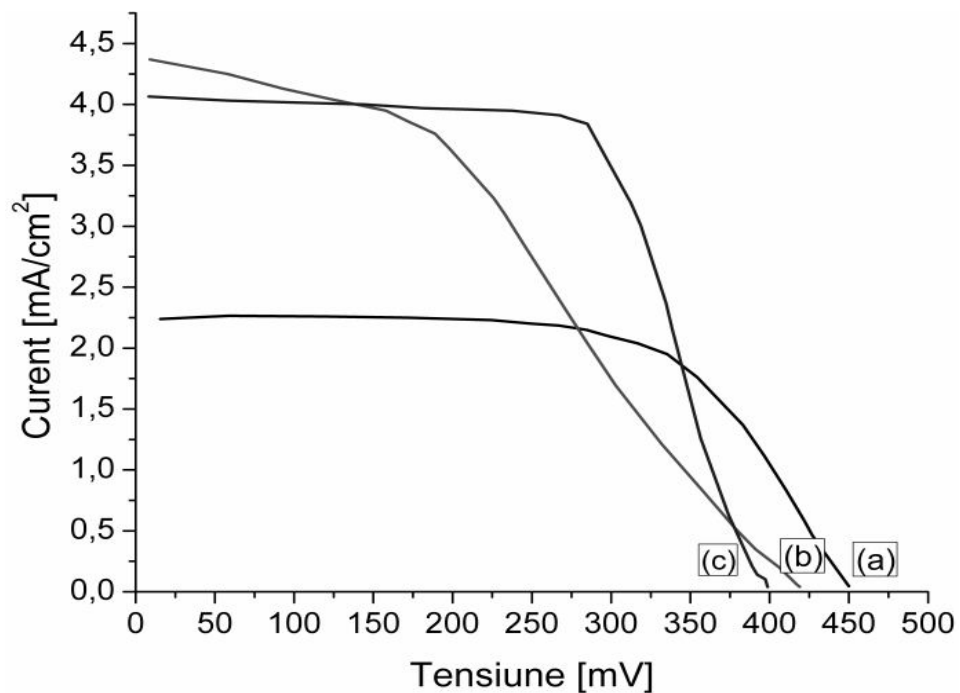
În urma acestui rezultat pulberea nanocristalină de  $\text{TiO}_2$  aleasă pentru a fi folosită în continuare în realizarea celulelor DSSCs a fost aceea cu dimensiunea medie a cristalitelor de 18 nm, proba T3-H-220.

Eficiența celulelor solare cu  $\text{TiO}_2$  în rol de semiconductor, proba T3-H-220, a fost studiată și **din punct de vedere al colorantului**.

Astfel, după ce stratul de  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-220, a fost depus pe sticla FTO și sinterizat la  $500^\circ\text{C}$ , electrodul obținut a fost imersat în trei coloranți, N719, C343 și Ru620 timp de 24 de ore.

Celulele solare realizate au fost simbolizate astfel DSSC-T-N719, DSSC-T-C343 și DSSC-T-Ru620.

Curbele curent-tensiune (I-V) obținute sunt prezentate în **Figura 8.15**.



**Figura 8.15.** Curbele I-V pentru: (a) DSSC-T-N719, (b) DSSC-T-C343, (c) DSSC-T-Ru620

Celula solară cu strat semiconductor  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-220, sensibilizat cu Ru620, celula solară **DSSC-T-Ru620 a permis obținerea valorilor mai ridicate atât pentru tensiunea circuitului deschis, cât și pentru curentul de scurt-circuit** față de celulele solare DSSC-T-N719, DSSC-T-C343.

Principalii parametri ce caracterizează performanța celulelor solare cu strat semiconductor de  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-200, sensibilizat cu cei trei coloranți sunt cuprinși în **Tabelul 8.2**.

**Tabelul 8.2.** Parametrii celulelor solare cu TiO<sub>2</sub> în rol de semiconductor, proba T3-H-200, sensibilizat cu diferiți coloranți

Colorant	V <sub>oc</sub> [mV]	I <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF %	η %
N719	297	2.10	0.61	0.62
C343	226	3.23	0.40	0.72
Ru620	285	3.83	0.67	1.09

Întrucât celula solară, DSSC-T-Ru620, cu strat semiconductor de TiO<sub>2</sub>, proba T3-H-200, sensibilizată cu colorant Ru620 au arătat o performanță mai ridicată comparativ cu celulele solare sensibilizate cu N719, respectiv C343, DSSC-T-N719, respectiv DSSC-T-C343, acest colorant a fost ales pentru studiu în continuare.

În general, densitatea fotocurentului de DSSCs este influențată de trei factori:

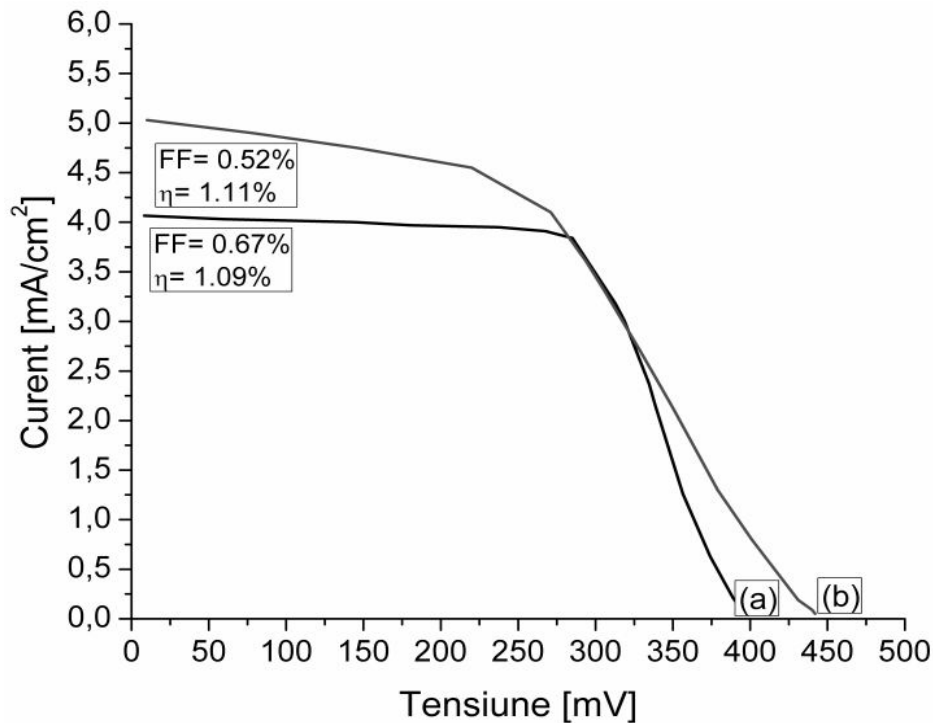
- (1) numărul de electroni fotoexcitați, care este dominat de capacitatea de absorbție a moleculelor de colorant;
- (2) rata de recombinare la interfața dintre colorant și nanoparticulele de TiO<sub>2</sub> sau dintre nanoparticulele de TiO<sub>2</sub> și electrolit;
- (3) reacția redox din I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> în electrolit.

Un alt punct important pentru realizarea unei bune eficiențe pentru celulele solare sensibilizate cu colorant este optimizarea **compoziției electrolitului**. S-a folosit complexul redox I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>, un electrolit lichid utilizat de obicei în structura celulelor DSSCs și totodată la aceeași compoziție a electrolitului s-a adăugat PEG 20%.

A fost analizată forma curbei I-V corespunzătoare celulele solare DSSC-T-Ru620 cu/fără adăugare de polietilenglicol în electrolit.

**V<sub>oc</sub> are o valoare mai mare atunci când PEG este dizolvat în soluția de electrolit, datorită suprimării specifice - absorbției iodurii prin formarea de complecși cu PEG și îmbunătățind solubilitatea iodurii** [306].

Parametrii celulei sunt diferiți în funcție de efectele de recombinare electron-gol.



**Figura 8.16.** Curbele I-V pentru DSSC-T-Ru620: (a) fără polietilenglicol, (b) cu polietilenglicol în electrolit

Pentru creșterea eficienței DSSCs, filmele subțiri de  $\text{TiO}_2$  au fost tratate cu o soluție diluată de  $40 \mu\text{l}$   $\text{TiCl}_4$  (butilat de titan) înainte de sensibilizarea cu colorant. **Electrodul de  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-220, a fost imersat în soluție  $\text{TiCl}_4$  și încălzit în etuvă la temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , timp de 30 de minute.** După acest timp electrodul a fost spălat cu apă deionizată și etanol, iar apoi i s-a aplicat un post tratament termic la temperatura de  $450^\circ\text{C}$ , timp de 15 minute.

Fotocurentul și eficiența filmelor subțiri de  $\text{TiO}_2$  sunt îmbunătățite prin tratament cu  $\text{TiCl}_4$  deoarece acest tratament poate spori rugozitatea, suprafața, absorbția colorantului de către filmele subțiri de  $\text{TiO}_2$  [307], formarea de noi straturi de  $\text{TiO}_2$  favorizând o mai bună conexiune între particule și îmbunătățirea proprietăților de transport ale electronului [308].

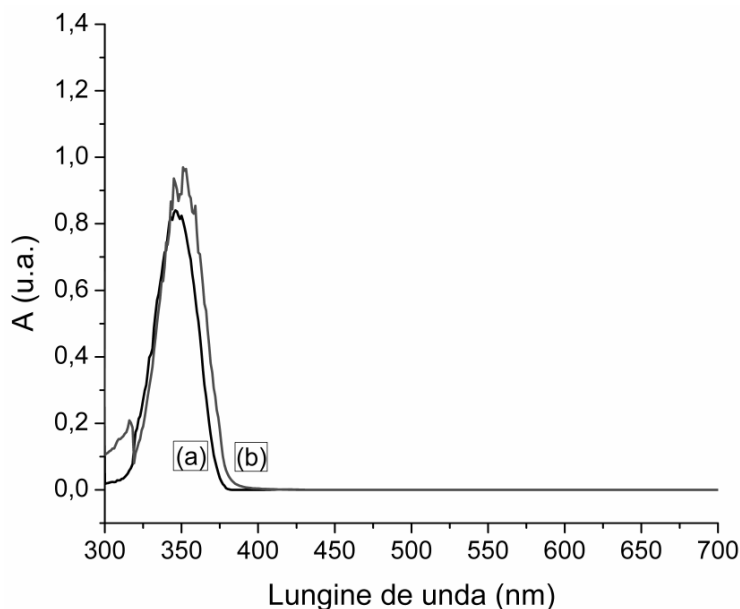
Un astfel de tratament poate favoriza injectarea electronilor în stratul nanoporos de  $\text{TiO}_2$  sporind absorbția de colorant, îmbunătățind în cele din urmă  $I_{sc}$  [307].

Au fost studiate **spectrele de absorbție ale straturilor** de  $\text{TiO}_2$  și în combinație cu soluția  $\text{TiCl}_4$  înainte și după imersia în colorant Ru 620.

În **Figura 8.17** sunt reprezentate spectrele de absorbție ale electrozilor  $\text{TiO}_2$  simplu și  $\text{TiO}_2$  tratat cu soluție  $\text{TiCl}_4$  înainte de a fi sintetizate cu colorant Ru620. Ambele straturi semiconductoare au spectre de absorbție în regiunea ultravioletă în intervalul 300-400 nm. După cum se poate observa,  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-220, prezintă un maxim de absorbție la 349 nm, iar  $\text{TiO}_2$  tratat cu soluție  $\text{TiCl}_4$  prezintă două maxime de absorbție la 342nm, respectiv 350 nm ușor deplasate spre lungimi de undă mai mari. Banda de emisie a probei de anatase, proba T3-H-200, (349 nm)



apare deplasată spre lungimi de undă mai mari (350 nm) atunci când stratul de TiO<sub>2</sub>, proba T3-H-220, este tratat cu soluție TiCl<sub>4</sub>.



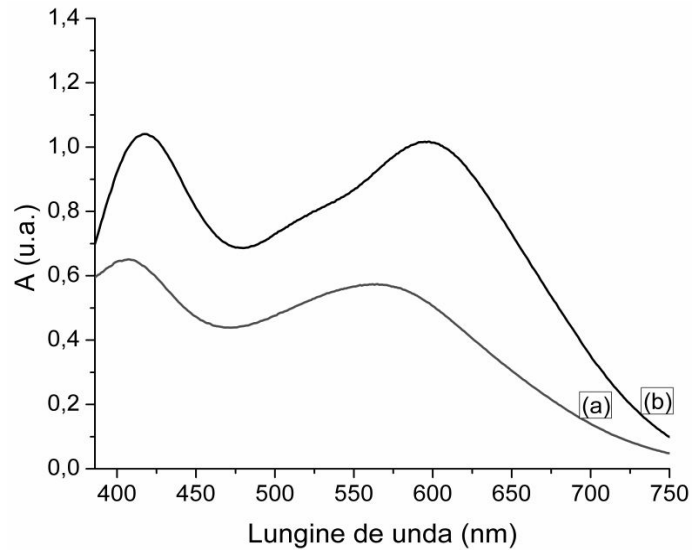
**Figura 8.17.** Spectrele de absorbție pentru: (a) stratul semiconductor de TiO<sub>2</sub>, proba T3-H-220, și (b) stratul semiconductor de TiO<sub>2</sub>, proba T3-H-200, tratat cu soluție TiCl<sub>4</sub>

Spectrele de absorbție obținute după imersarea în colorantul Ru620 a celor doi electrozi sunt prezentate în **Figura 8.18**. Spectrele acoperă, de asemenea, regiunea vizibilă îngustă în gama de 400-650 nm.

Absorbție mai scăzută a stratului de TiO<sub>2</sub>, proba T3-H-220, se datorează unei legături mai slabe între molecula de colorant și suprafața stratului nanopros de TiO<sub>2</sub>. În schimb, moleculele de colorant Ru 620 interacționează cu mai multă ușurință cu suprafața stratului de TiO<sub>2</sub>, proba T3-H-220, tratat cu soluție TiCl<sub>4</sub>, iar intensitatea maximelor de absorbție subliniază o mai bună absorbție a colorantului pe suprafață.

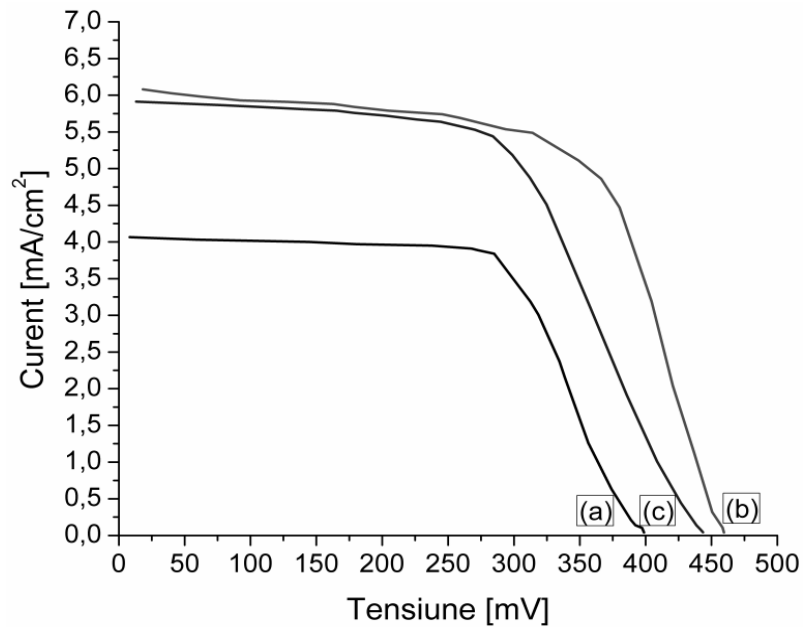
Imersarea în soluție TiCl<sub>4</sub> a electrodului de TiO<sub>2</sub> determină o creștere a coeficientului de absorbție a moleculelor de colorant. Rolul colorantului sensibilizator este esențial în generarea perechilor electron-gol.

Eficiența celulelor DSSCs depinde foarte mult de ancorarea colorantului pe suprafața stratului semiconductorului [309].



**Figura 8.18.** Spectrele de absorbție pentru: (a) stratul semiconductor de  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-220 și (b) stratul semiconductor de  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-200, tratat cu soluție  $\text{TiCl}_4$ , după sensibilizarea cu colorant Ru 620

O comparație a performanței diferiților electrozi utilizați în realizarea DSSC-T-Ru620 este prezentată în **Figura 8.19**.



**Figura 8.19.** Curbele I-V pentru celulele solare cu diferiți electrozi pe bază de  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-200, și sensibilizate cu Ru620: (a) DSSC-T-Ru620, (b) DSSC-T- Ru620- $\text{TiCl}_4$ , (c) DSSC-T- Ru620- $\text{TiCl}_4$ -PEG

Celula solară cu strat nanoporos de  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-220, care a fost tratat cu o soluție diluată de 40  $\mu\text{l}$   $\text{TiCl}_4$ , sensibilizată cu colorantul Ru620 și pentru care s-a folosit soluția de electrolit în care a fost agăugat polietilenglicol, **celula solară DSSC-T-Ru620-TiCl<sub>4</sub>-PEG, are eficiența mult ridicată față de celelalte DSSCs realizate.**

Pe baza celor arătate anterior acest rezultat era de așteptat. În celula solară DSSC-T-Ru620-TiCl<sub>4</sub>-PEG electronii colorantului au fost rapid separați de goluri și injectați în anod înainte de apariția fenomenului de recombinare. Acest lucru este evidențiat în cazul în care eficiența cuantică este aproape de 1%.

Performanțele diferiților electrozi utilizați în realizarea celulelor DSSCs sunt prezentate în **Tabelul 8.3.**

**Tabelul 8.3.** Parametrii celulelor solare cu diferiți electrozi pe bază de  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-200, și sensibilizate cu Ru620

Electrod	$V_{oc}$ [mV]	$I_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF %	$\eta$ %
DSSC-T-Ru620	285	3.84	0.67	1.09
DSSC-T- Ru620-TiCl <sub>4</sub>	349	5.11	0.63	1.41
DSSC-T- Ru620-TiCl <sub>4</sub> -PEG	299	5.19	0.59	1.55

Eficiența sau randamentul cuantic cel mai ridicat, de 1,55 %, a fost obținută pentru celula solară cu strat semiconductor  $\text{TiO}_2$  după ce acest substrat nanoporos a fost tratat cu soluție  $\text{TiCl}_4$  și imersat apoi în colorantul Ru620, DSSC-T- Ru620-TiCl<sub>4</sub>-PEG.

S-a obținut o eficiență mai mare a celulelor DSSCs cu strat semiconductor  $\text{TiO}_2$ , proba T3-H-220, față de cele cu strat semiconductor de ZnO, proba Z5-P-450. În filmele de ZnO, atomii de Zn reacționează cu protonii din colorant formând complecși  $\text{Zn}^{+2}$  /colorant [310]



Această reacție poate duce la formarea moleculelor de colorant inactiv care limitează transportul de electroni și reduc eficiența celulelor. Din acest motiv, celulele solare cu  $\text{TiO}_2$  ca strat poros semiconductor au în general o stabilitate mai mare decât celulele cu semiconductor ZnO [311].

### **8.3. Realizarea celulelor solare cu nanocompozite ZnO/TiO<sub>2</sub> respectiv TiO<sub>2</sub>/ZnO de tip core/shell în rol de semiconductor, sensibilizate cu colorant**

Utilizarea acestor materiale în realizarea celulelor solare sensibilizate cu colorant permite formarea unei bariere de energie nu numai la interfața electrod-electrolit, ci și între particulele individuale de  $\text{TiO}_2$  (sau ZnO). Astfel, cel puțin conceptual, rezistența la transportul de electroni fotoinjectați prin intermediul rețelei de  $\text{TiO}_2$  (sau ZnO) ar trebui să crească [312].

Rolul învelișului în structurile de core-shell pentru aplicații în DSSC este de a furniza o barieră de energie la interfața dintre miez și colorant sau electrolit, astfel încât să se reducă recombinarea electronilor [313]. Electronii fotogenerați ai

moleculilor de colorant cu energie cinetică mare pot cu ușurință trece prin înveliș și pătrund în miez. Cu toate acestea, transportul de electroni în sens invers poate fi blocat datorită prezenței unei bariere de energie furnizate de înveliș, reducând astfel rata de recombinare a electronilor fotodegenerați. Prin acoperirea nanopticulelor de  $\text{TiO}_2$  cu nanoparticulele de  $\text{ZnO}$ , acestea prezintă o absorbție optică mai mare decât cea pentru  $\text{TiO}_2$  neacoperit.

Eficiența materialului core/shell depinde de comportamentul învelișului, adică de absorbția colorantului și procesul de injectare de electroni care sunt sensibile la suprafața sau interfața dintre cei doi semiconductori. De asemenea, comportamentul învelișului depinde de metoda de fabricație, precum și alte variabile experimentale.

### 8.3.1. Realizarea celulei solare cu semiconductor $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ de tip core/shell, proba nanocompozită ZT2-H-220, sensibilizată cu colorant

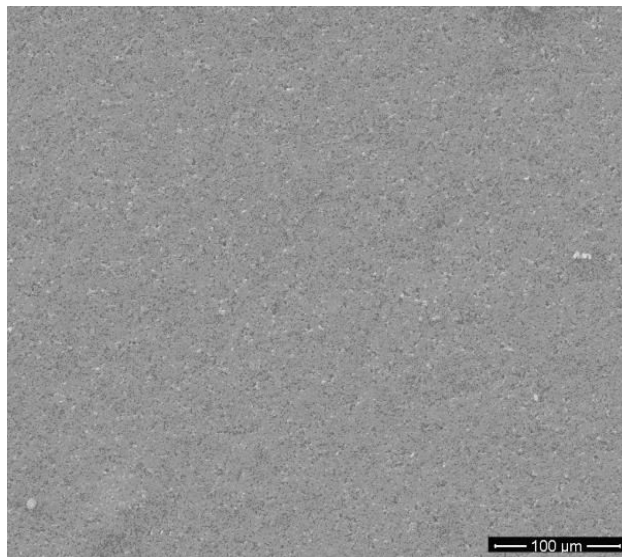
Pentru realizarea celulelor solare sensibilizate cu colorant, s-a folosit nanomaterialul de tip core/shell  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  obținute prin metoda hidrotermală, proba nanocompozită ZT2-H-220 ca și semiconductor depus pe sticlă FTO (oxid de staniu dopat cu fluor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ )).

**Caracteristicile principale ale heterostructurii de tip core/shell utilizată, proba nanocompozită ZT2-H-220** sunt: formă cristalină - anatas/wurtzita; dimensiunea medie a cristalitelor de anatas calculată cu ecuația Scherrer  $\rightarrow 27$  nm; forme diferite ale particulelor  $\rightarrow$  sferice și hexagonale - nanoparticulele de  $\text{ZnO}$  prezintă o formă aparent hexagonală, iar nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  formă sferoidală aglomerate în formațiuni asimetrice; dimensiunea medie a particulelor calculată din imaginile TEM  $\sim 14$ -50 nm; distanțele interplanare  $\sim 0,59$  nm atribuite  $\text{ZnO}$  și  $\sim 0,34$  nm atribuită  $\text{TiO}_2$  anatas; reflectanța, pe domeniul vizibil, este totală, corespunzătoare unei absorbții zero, energia benzii interzise  $\rightarrow 3,24$  eV, izotermă adsorbție-desorbție de tipul IV; suprafeța specifică  $\rightarrow 44,48$  m<sup>2</sup>/g, volumul total al porilor  $\rightarrow 1,13 \times 10^{-1}$  cc/g, distribuția dimensională a porilor, BJH desorbție  $\rightarrow 9,00$  nm, distribuția dimensională a porilor, BJH adsorbție  $\rightarrow 8,76$  nm; rezistivitatea scade pe măsură ce crește temperatura, de la  $\rho = 1,2 \cdot 10^8$   $\Omega$  cm (145 K) la  $\rho = 7,52 \cdot 10^6$   $\Omega$  cm (302 K), punându-se astfel în evidență comportamentul specific de semiconductor al probei; conductivitatea electrică crește cu temperatura de la  $\sigma = 3,78 \cdot 10^{-8}$  S cm<sup>-1</sup> (145 K) la  $\sigma = 6,04 \cdot 10^{-7}$  S cm<sup>-1</sup> (300 K), energia de activare  $\rightarrow 101$  meV.

Stratul semiconductor nanostructurat a fost preparat utilizând metoda *doctor blande*. În obținerea tipică a pastei [195] s-a folosit 0,50 mg pulbere  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ , proba nanocompozită

ZT2-H-220, diluată în 200  $\mu$ l apă distilată și amestecată până când a devenit o pastă vâscoasă. S-a adăugat apoi 200  $\mu$ l acid acetic (1 M) și 250  $\mu$ l (soluție 1%) de Triton X-100. Pasta rezultată a fost dispersată uniform pe substrat conductor (FTO) folosind o baghetă de sticlă. După acoperire, filmele au fost uscate în aer la temperatura camerei și apoi calcinate la 450°C timp de o oră pentru a elimina aditivi organici din pastă. Acest tratament termic sinterizează nanoparticule împreună pentru a forma o rețea de interconectare. Înainte de răcirea, la 100°C, filmele au fost imersate în colorant, Ru620, pentru fotosensibilizare, timp de 24 ore la temperatura camerei.

Substratul nanoporos de ZnO/TiO<sub>2</sub>, proba nanocompozită ZT2-H-220, a fost caracterizat prin spectroscopie electronică de baleiaj. **Figura 8.20** prezintă structura stratului de ZnO/TiO<sub>2</sub> depus pe sticla FTO înainte de a fi imersat în colorant. Din **imaginea SEM** se poate observa că în timpul procesului de depunere nu au apărut fisuri în stratul semiconductor, fiind omogen și neted. Aceste caracteristici pot îmbunătăți transportul de electroni între nanoparticule.

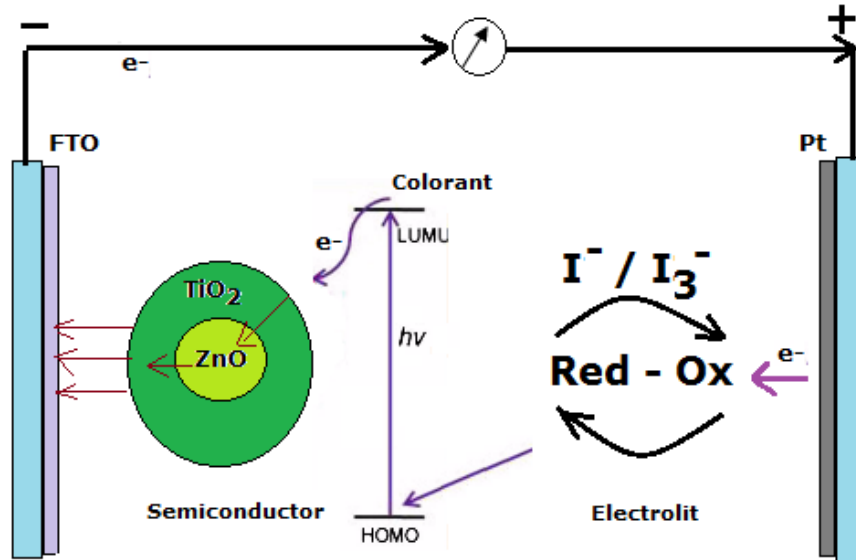


**Figura 8.20.** Imaginea SEM a stratului de ZnO/TiO<sub>2</sub>, proba nanocompozită ZT2-H-220, depus pe sticla FTO

Fisurile în stratul semiconductor pot apărea ca urmare a unei evaporări rapide a solvenților din suprafața substratului în timpul procesului de uscare, o scădere a aderenței substratului atunci când este foarte gros, sau o nepotrivire a dilatării termice dintre substratul FTO și peliculă subțire a nanoparticulelor de material semiconductor. Aceste fisuri pot fi îndepărtate printr-o sinterizare ulterioară. Aceste caracteristici pot îmbunătăți transportul de electroni între nanoparticule.

Substratul de ZnO/TiO<sub>2</sub>, proba nanocompozită ZT2-H-220, depus pe sticla FTO prin metoda *doctor blade* este omogen și nu a mai necesitat o ulterioară sinterizare.

În **Figura 8.21** este reprezentat schematic transportul purtătorilor de sarcină într-o celulă solară sensibilizată cu colorant care are ca strat semiconductor un nanomaterial de tip core/shell. S-a adaptat un model din literatura [314] cazului particular prezentat.



**Figura 8.21.** Reprezentarea schematică a propunerii de mecanism al transportului de electroni în DSSCs cu semiconductor heterostructura de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub>, proba nanocompozită ZT2-H-220

Odată obținut, **anodul celulei** solare a fost introdus în colorantul organic Ru620. După 48 de ore acest electrod a fost scos din colorant și spălat cu etanol pentru a îndepărta surplusul de colorant și uscat în aer liber, la temperatura camerei.

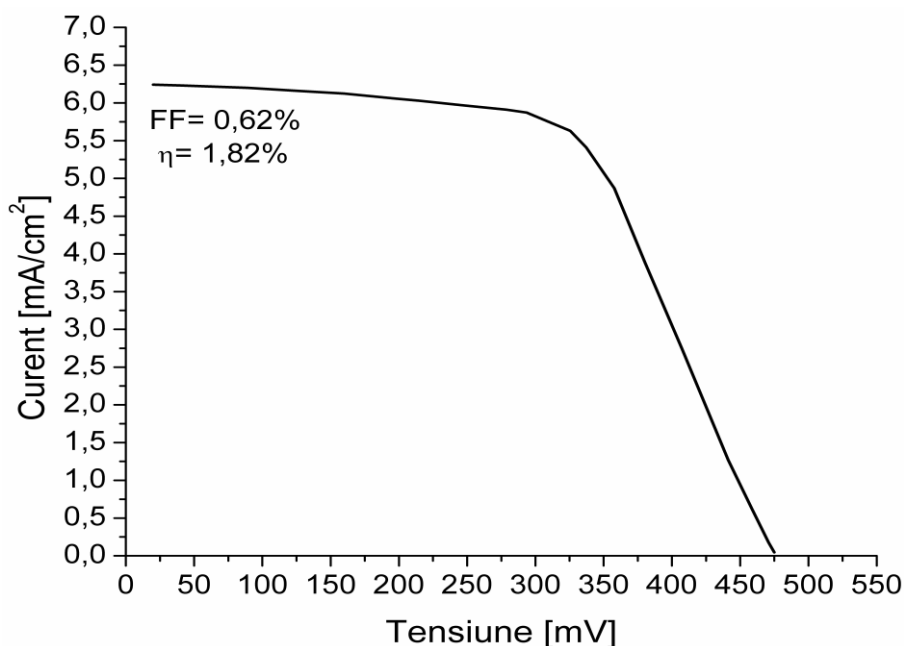
Anodul s-a asamblat într-o structură de tip sandwich cu un contraelectrod placent cu Pt, **catodul celulei**, fixând două clips-uri la extremități menținând astfel aderența mecanică a celulei fără etanșare suplimentară, iar **electrolitul lichid I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>** (0,5 M iodură de litiu (LiI), 0,05 M iod molecular (I<sub>2</sub>), 5 ml acetonitril (CH<sub>3</sub>CN)) a fost injectat în interiorul celulei.

**Iluminarea celulei solare** a fost făcută cu o lampă cu arc de xenon, iar măsurarea a fost realizată sub o iluminare AM 1.5, simulator al luminii solare cu o densitate de putere de 100 mW/cm<sup>2</sup> aplicată la o tensiune de circuit deschis. Temperatura de lucru a fost de cca. 23-25°C.

Celula solară realizată a fost simbolizată DSSC-ZT-Ru620.

**Figura 8.22.** prezintă caracteristicile curbei I-V (curent-tensiune) ale celulei solare cu strat semiconductor heterostructura de tip core/shell, unde ZnO este acoperit cu TiO<sub>2</sub>, proba ZT2-H-220, sensibilizat cu Ru620, celula solară DSSC-ZT-Ru620.

**Curbele I-V** pentru aceste celule au fost obținute utilizând un multimetru legat la un PC.



**Figura 8.22.** Curba I-V pentru DSSC-ZT-Ru620

Principalele caracteristici ale celulei solare DSSC-ZT-Ru620 obținute din această curbă sunt tensiunea circuitului deschis, curentul de scurt-circuit, factorul de umplere și eficiența celulei, **Tabelul 8.4.**

**Tabelul 8.4.** Parametrii celulei solare DSSC-ZT-Ru620

DSSC	$V_{oc}$ [mV]	$I_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF %	η %
DSSC-ZT-Ru620	337	5.41	0.62	1.82

Așa cum se arată în **Tabelul 8.4.** toți parametrii fotovoltaici ai celulei solare având ca heterostructura de tip core/shell, unde ZnO este acoperit cu TiO<sub>2</sub>, proba ZT2-H-220, în rol de semiconductor și sensibilizat cu Ru620, celula solară DSSC-ZT-Ru620, au fost mai mari decât cele ale celulelor solare sensibilizate cu colorant al cărui strat semiconductor a fost TiO<sub>2</sub>, proba T3-H-220, respectiv ZnO, proba Z5-P-450.

**Eficiența de conversie a crescut de la 1.22% pentru celula solară, DSSC-Z-Ru620, sensibilizată colorant care are semiconductor ZnO, Z5-P-450, până la 1.82% pentru celula solară, DSSC-ZT-Ru620, cu semiconductor de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub>, unde ZnO este acoperit cu TiO<sub>2</sub>.** Acoperirea cu strat de TiO<sub>2</sub> a pulberilor nanocristaline de ZnO conduce la creșterea tensiunii circuitului deschis ( $V_{oc}$ ), densității de curent ( $I_{sc}$ ) și a factorului de umplere (FF)

În celula solară DSSC-ZT-Ru620 semiconductorul de tip core/shell permite formarea unei bariere de energie nu numai la interfața electrod-electrolit, ci și între

particulele individuale ale celor doi oxizi,  $\text{TiO}_2$ , respectiv  $\text{ZnO}$ , astfel, cel puțin conceptual, rezistența la transportul de electroni fotoinjectați prin stratul poros de  $\text{ZnO}$  acoperit cu  $\text{TiO}_2$  crește [312].

$\text{TiO}_2$  anatas, în rol de înveliș se comportă ca o barieră de energie la interfața dintre  $\text{ZnO}$  care joacă rol de miez și colorant sau electrolit, în reducerea recombinării electronilor [313]. Electronii fotogenerați ai moleculelor de colorant cu energie cinetică mare pot cu ușurință trece prin înveliș și pătrund în miez. Cu toate acestea, transportul de electroni în sens invers poate fi blocat datorită prezenței unei bariere de energie furnizate de înveliș, reducând astfel rata de recombinare a electronilor fotogenerați.

Stratul semiconductor, obținut prin acoperirea nanoparticulelor de  $\text{ZnO}$  cu nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$ , ca parte constituantă a celulei solare DSSC-ZT-Ru620, prezintă o absorbție optică a colorantului mai mare decât a stratului semiconductor de  $\text{ZnO}$  neacoperit.

În concluzie, eficiența celulei solare DSSC-ZT-Ru620 cu strat semiconductor heterostructura de tip core/shell,  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ , depinde de comportamentul  $\text{TiO}_2$  în rol de înveliș, adică de absorbția colorantului și procesul de injectare de electroni care sunt sensibile la suprafața sau interfața dintre cei doi semiconductori.

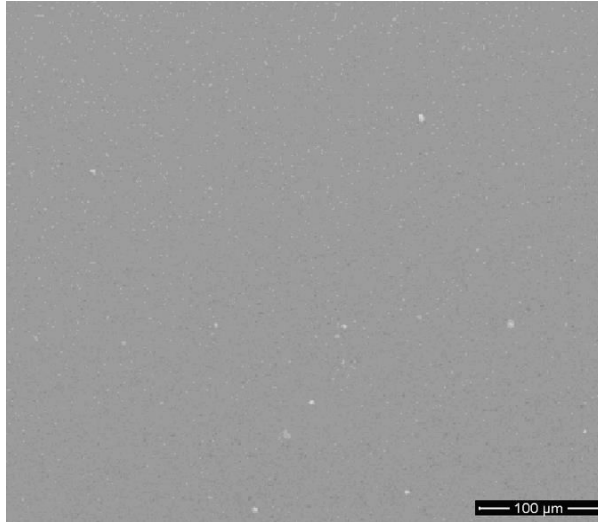
### 8.3.2. Realizarea celulei solare cu semiconductor de tip core/shell $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , proba nanocompozită TZ1-P-450, sensibilizate cu colorant

Scopul acestui studiu a fost de analiza eficiența de conversie a celulei solare cu semiconductor de tip core/shell  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , proba nanocompozită TZ1-P-450, și sensibilizat cu colorant organic Ru620. S-a folosit aceeași metoda de lucru ca și pentru celula solară DSSC-ZT-Ru620 descrisă în **s. cap. 8.3.1.**

**Caracteristicile principale ale heterostructurii de tip core/shell utilizată, proba nanocompozită TZ1-P-450** sunt: formă cristalină - anatas/wurtzita; dimensiunea medie a cristalitelor de anatas calculată cu ecuația Scherrer  $\rightarrow 60,2$  nm, pentru faza wurtzita  $\rightarrow 43$  nm; dimensiunea medie a particulelor calculată din imaginile SEM  $\rightarrow$  între 0,2 și 2  $\mu\text{m}$ ; forma particulelor  $\rightarrow$  sferoidă, iar pe măsură ce particulele se aglomerează acestea tind spre forme aciculare sau de plachete neregulate; distanțele interplanare, din imaginile TEM,  $\sim 0,32$  nm pentru anatas și  $\sim 0,6$  nm pentru wurtzita; maximele de absorbție apar la lungimile de undă  $\rightarrow 330$  nm; reflectanța, pe domeniul vizibil este totală, corespunzătoare unei absorbții zero; energia benzii interzise  $\rightarrow 3.18$  eV;

Textura stratului semiconductor core/shell  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , proba nanocompozită TZ1-P-450, a fost determinată din **imaginile SEM, Figura 8.23**. Se poate observa că stratul de core/shell  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  depus prin metoda *doctor blade* este uniform și are o porozitate mare.

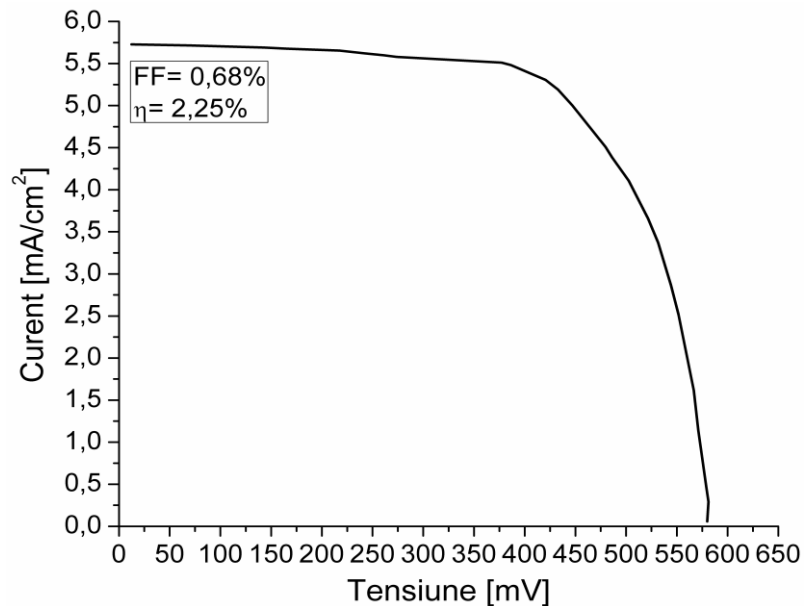




**Figura 8.23.** Imaginea SEM a stratului de TiO<sub>2</sub>/ZnO, proba nanocompozită TZ1-P-450, depus pe sticla FTO

Performanța celulei DSSC pe bază de TiO<sub>2</sub>/ZnO, proba nanocompozită TZ1-P-450, a fost caracterizată prin înregistrarea curbei I-V (curent-tensiune), **Figura 8.24**, atunci când celula a fost iradiată cu o lampă cu arc de xenon, iar măsurarea a fost realizată sub o iluminare a AM 1.5, simulator al luminii solare cu o densitate de putere de 100 mW/cm<sup>2</sup> aplicată la o tensiune de circuit deschis.

Celula solară realizată a fost simbolizată DSSC-TZ-Ru620



**Figura 8.24.** Curba I-V pentru DSSC-TZ-Ru620

Performanța acestui electrod, semiconductor de tip core/shell  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  sensibilizat cu colorant Ru620, folosit în realizarea celulei solare DSSC-TZ-Ru620 sunt prezentate în **Tabelul 8.5**.

**Tabelul 8.5.** Parametrii celulei solare DSSC-TZ-Ru620

DSSC	$V_{oc}$ [mV]	$I_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF %	$\eta$ %
DSSC-TZ-Ru620	433	5.19	0.68	2.25

Pe baza rezultatelor experimentale se poate afirma că celula solară, DSSC-TZ-Ru620, cu strat semiconductor de tip core/shell  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , proba nanocompozită TZ1-P-450, unde  $\text{TiO}_2$  joacă rol de miez are o mai bună eficiență de conversie a energiei solare. Prin acoperirea pulberii nanocristaline  $\text{TiO}_2$  cu ZnO se formează o barieră de energie la interfața dintre miez și colorant sau electrolit, reducând astfel recombinarea electronilor. Învelișul, prin bariera de energie pe care o furnizează, reduce recombinarea electronilor fotodegenerați. **Acoperind nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  cu nanoparticule de ZnO, proba TZ1-P-450, s-a obținut cea mai mare eficiență cuantică**, așa cum se observă din **Tabelul 8.6**.

**Tabelul 8.6.** Parametrii celulelor solare DSSC-T-Ru620-TiCl<sub>4</sub>-PEG, DSSC-ZT-Ru620, DSSC-TZ-Ru620

DSSC	$V_{oc}$ [mV]	$I_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF %	$\eta$ %
DSSC-T-Ru620-TiCl <sub>4</sub> -PEG	299	5.19	0.59	1.55
DSSC-ZT-Ru620	337	5.41	0.62	1.82
DSSC-TZ-Ru620	433	5.19	0.68	2.25

Heterostructurile de tip core/shell  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ , proba nanocompozită TZ2-H-200Z, sau  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , proba nanocompozită TZ1-P-450, au fost folosite ca semiconductori în scopul obținerii unor celule solare sensibilizate cu colorant Ru620, celulele solare simbolizate DSSC-ZT-Ru620 și DSSC-TZ-Ru620, și s-au obținut proprietăți îmbunătățite față de cele pe bază de pulberi nanocristaline simple de ZnO și  $\text{TiO}_2$ . Datele sunt în acord cu literatura de specialitate [315].

## 8.4. Concluzii

În acest capitol au fost descrise etapele realizării unor celule solare DSSCs utilizând:

- oxidul de zinc, proba Z5-H-220,
- dioxidul de titan, proba T3-H-200,

heterostructurile de tip core/shell:

- $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ , proba nanocompozită ZT1-P-450, respectiv
- $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , proba nanocompozită TZ2-H-220 și

3 coloranți organici ce au costuri reduse

- N719
- C343

- Ru620

Performanțele celulelor solare au fost caracterizate prin înregistrarea curbei I-V (curent-tensiune, atunci când celulele au fost iradiate în vizibil de o lampă cu arc de xenon, sub o iluminare a AM 1.5 (un flux de 100 mW/cm<sup>2</sup>). S-au măsurat astfel caracteristici ale celulelor solare, cum sunt:

- tensiunea circuitului deschis,  $V_{OC}$  ;
- intensitatea curentului de scurt-circuit,  $I_{SC}$
- factorul de umplere, FF
- eficiența celulei,  $\eta$

S-a constatat că eficiența celulelor solare realizate este influențată de diferiți factori cum sunt: materialul semiconductor folosit în realizarea anodului celulei solare, caracteristicile colorantului, timpul de imersie al electrodului semiconductor în colorant, dimensiunea pulberilor nanocristaline de TiO<sub>2</sub>, electrolit.

Celulele solare sensibilizate cu colorant Ru620 au aratat o performanță mai ridicată comparativ cu celulele solare sensibilizate cu N719, respectiv C343.

$V_{OC}$  are o valoare mai mare atunci când PEG este dizolvat în soluția de electrolit, datorită suprimării specifice - absorbției iodurii prin formarea de complexi cu PEG și îmbunătățind solubilitatea iodurii.

Pe baza rezultatelor experimentale se poate afirma că celula solară, DSSC-TZ-Ru620, cu strat semiconductor de tip core/shell TiO<sub>2</sub>/ZnO, proba nanocompozită TZ2-H-220, unde TiO<sub>2</sub> joacă rol de miez are cea mai bună eficiență de conversie a energiei solare, respectiv de 2.25%.

Prin acoperirea pulberii nanocristaline TiO<sub>2</sub> cu ZnO se formează o barieră de energie la interfața dintre miez și colorant sau electrolit, reducând astfel recombinarea electronilor. Învelișul, prin bariera de energie pe care o furnizează, reduce posibilitatea recombinației electronilor fotodegenerați.

## 9. CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE. PERSPECTIVE DE VIITOR

În cadrul tezei am prezentat obținerea materialelor cu dimensiuni nanometrice, caracterizarea și testarea lor în arhitecturi specifice celulelor solare sensibilizate cu colorant.

La baza realizării obiectivelor propuse stă o amplă documentare cu privire la proprietățile nanomaterialelor, condițiile optime de sinteză și de caracterizare, având în minte destinația materialelor vizate.

Rezultatele experimentale obținute precum și interpretările acestora au fost verificate prin publicarea de articole în reviste științifice de specialitate cu și fără factor de impact și prin participarea la conferințe internaționale.

### 9.1. Concluzii generale și contribuții originale

- ❖ **Sinteza și caracterizarea pulberilor nanocristaline de oxidului de zinc, ZnO**
- ✓ Am prezentat 10 probe de oxid de zinc, ZnO nanocristalin sintetizat prin trei metode: precipitare, sol-gel și metoda hidrotermală.
- ✓ Oxidul de zinc sintetizat prin metoda precipitării l-am tratat termic la temperatura de 500°C timp de 4 ore. Pulberea obținută am simbolizat-o Z1-500.
- ✓ Am sintetizat ZnO tot prin metoda precipitării, dar în timpul procesului de sinteză am folosit ca reactant și polietilenglicol (PEG). Proba obținută prin precipitare în polietilenglicol am simbolizat-o Z2-PEG.
- ✓ Maximele de difracție evidențiate pentru cele două probe Z1-500 și Z2-PEG au arătat liniile caracteristice ZnO bine cristalizat, pe care le-am indexat fazei wurtzita, forma alotropă hexagonală a oxidului de zinc.
- ✓ Pulberile nanocristaline de ZnO obținute prin metoda precipitării în sinteza cărora am folosit polietilenglicol, ca aditiv în mediul de reacție, au o dimensiune mai mică (47 nm) față de cele pe care le-am obținut prin aceeași metodă (64 nm) fără a adăuga acest aditiv. Polietilenglicolul joacă rol de surfactant, influențând proprietățile mediului de reacție (reologie, tensiune superficială) și implicit dimensiunea cristalelor, inclusiv distribuția dimensiunii particulelor, încetinește creșterea acestora.
- ✓ Atât pentru proba Z1-500, cât și pentru Z2-PEG intensitatea absorbției în întreg domeniul vizibil, cuprins între 400 nm și 800 nm, este ~0. Reflexie totală, ceea ce pune în evidență nuanța alb pur a oxidului de zinc sintetizat.

- ✓ Pulberile nanocristaline de ZnO le-am sintetizate prin metoda sol-gel modificată (Pechini), urmată de descompunerea termică a xerogelului la 500°C, proba Z3-SG-500. Totodată folosind aceeași metodă, am obținut pulberi nanocristaline de ZnO iar apoi am realizat un studiu al termostabilității xerogelului la 300, 400, 500 și 600°C. Am obținut 4 probe calcinate, ale căror simboluri țin cont de temperatura de tratament termic, respectiv: Z4-SG-300, Z4-SG-400, Z4-SG-500 și Z4-SG-600.
- ✓ Maximele de difracție RX devin mai înguste și mai intense odată cu creșterea temperaturii de calcinare, ceea ce dovedește sensul evoluției cristalinității probelor cu creșterea temperaturii. Tratamentul termic duce la o purificare din punct de vedere compozițional, creșterea cristalinității pulberilor nanocristaline de ZnO, dar totodată duce la o creștere a dimensiunii cristalitelor, 20,2nm → 48,9nm.
- ✓ Am constatat ca morfologia particulelor se schimbă odată cu creșterea temperaturii. Particulele quasisferice observabile pentru probele Z4-SG-300 și Z4-SG-400 evoluează la forma aciculară, pentru probele Z4-SG-500 și Z4-SG-600. Aparent, pentru ultimele 2 probe, parametrul *aspect ratio*, crește ușor cu temperatura. Particulele pot fi definite chiar ca nanofire, având în vedere creșterea aparent continuă a parametrului „*aspect ratio*”, cu orientare și lungime diferită. Lungimea particulelor este cuprinsă între 1 și 3 μm.
- ✓ Am remarcat că probele Z3-SG-500 și Z4-SG-500, prezintă proprietăți similare, ceea ce dovedește că metoda de sinteză utilizată în acest caz este optimă, iar probele reproductibile.
- ✓ Am sintetizat pulberile nanocristaline de oxid de zinc și prin metoda hidrotermală, la o temperatură de autoclavare de 220°C, proba Z5-H-220. Totodată am sintetizat pulberile nanocristaline de ZnO prin aceeași metodă cu adăugarea de polietilenglicol (PEG). Autoclavele au fost introduse în etuvă la temperatura de 180°C, respectiv 220°C. Pulberile obținute au fost simbolizate, în funcție de temperatura de autoclavare, Z6-H-PEG-180 și Z6-H-PEG-220.
- ✓ Creșterea temperaturii, de la 180°C la 220°C, a condus la creșterea valorii parametrilor de rețea ai probei Z6-HPEG-220. Am calculat acești parametri folosind indicii Miller. Valorile mai mici pentru parametrii de rețea le-am atribuite condensării incomplete la temperatură hidrotermală scăzută, 180°C.
- ✓ Creșterea temperaturii în timpul procesului hidrotermal a condus și la o creștere a dimensiunii cristalitelor, de la 35,7nm la 38,6nm.
- ✓ Temperatura de autoclavare a jucat un rol important în reglarea dimensiunilor cristalitelor, dar și asupra dimensiunii particulelor celor două probe. La 180°C particulele cu aspect sferic, sunt de dimensiuni reduse și aglomerate, făcând dificilă evaluarea dimensiunilor, acestea fiind reliefate sub forma rugozității suprafeței observate. La 220°C particulele au diametrul mediu crescut, sunt individualizate și am observat o distribuție relativ îngustă, în jurul intervalului de ~100-150 nm.
- ✓ Și pentru această metodă, am arătat că probele Z5-H-220 și Z6-H-PEG-220 prezintă proprietăți similare, dovedind că probele sunt reproductibile, iar metoda de sinteză utilizată este optimă.

❖ **Sinteza și caracterizarea pulberilor nanocristaline de dioxid de titan, TiO<sub>2</sub>**

- ✓ Am prezentat 9 probe de dioxid de titan, TiO<sub>2</sub>, sintetizat prin metoda sol-gel și hidrotermală, iar apoi am caracterizat pulberile oxidice nanocristaline obținute, urmărind efectele variabilelor de sinteză asupra proprietăților care prezintă implicații directe în activitatea fotocatalitică.
- ✓ Am obținut dioxidul de titan, TiO<sub>2</sub>, prin metoda sol-gel și l-am tratat termic la diferite temperaturi, respectiv 300, 400, 500 și 600°C, iar probele au fost simbolizate T1-SG-300, T1-SG-400, T1-SG-500 și T1-SG-600. Difrakția XR a permis evidențierea gradului scăzut de cristalizare al TiO<sub>2</sub> în urma tratamentului termic la 300°C. Prin creșterea temperaturii tratamentului termic la 400°C și 500°C am observat prezența fazei anatas, cu structură hexagonală, ca fază unică de cristalizare. La 600°C o fracțiune din faza anatas a suferit reacția de tranziție la rutil. Și acidul citric este favorizant formării fazei rutil, prezența lui în sistem ducând la reducerea temperaturii de tranziție, față de cea raportată în literatură.
- ✓ Dimensiunile medii ale cristalitelor pentru pulberile nanocristaline de TiO<sub>2</sub>, probele T1-SG-300, T1-SG-400, T1-SG-500 și T1-SG-600, sunt cuprinse între 11 nm și 40 nm, acestea crescând cu temperatura. Creșterea dimensiunii cristalelor de anatas este unul din factorii favorizanți ai tranziției anatas → rutil.
- ✓ În special probele de anatas au arătat reflexia totală a luminii pe întreg domeniul vizibil și că odată cu creșterea temperaturii intensitatea de absorbție crește diferențiat. Dacă la 300°C absorbția este la nivel maxim, cum este de așteptat, întrucât la această temperatură relativ joasă sunt posibile inserții de carbon rezultat din descompunerea incompletă a organicelor, la celelalte probe am observat o evoluție oarecum neașteptată. Totodată, apariția rutilului, ca faza secundară, odată cu creșterea temperaturii induce o diminuare a gradului de alb, cunoscută fiind nuanța ușor gălbuie a rutilului față de anatas.
- ✓ Am obținut TiO<sub>2</sub> prin metoda sol-gel utilizând aceiași reactanți și cu adăugarea de polietilenglicol (PEG) și tratat termic la 300, 400, 500 și 600°C. Probele au fost simbolizate T2-SG-PEG-300, T2-SG-PEG-400, T2-SG-PEG-500 și T2-SG-PEG-600. Probele calcinate la 500°C prezintă fază de cristalizare principală anatas, iar rutil ca fază secundară. Am observat că prin introducerea polietilenglicolului în sinteza TiO<sub>2</sub>, acesta favorizează formarea fazei rutil conducând la reducerea semnificativă a temperaturii (~500°C) la care începe tranziția de fază. Acțiunea combinată a acidului citric și a polietilenglicolului a facilitat și mai mult scăderea temperaturii de debut al formării fazei rutil din anatas. Am arătat că polietilenglicolul influențează creșterea dimensiunii particulelor nanocristaline de TiO<sub>2</sub>, acestea având valori mai ridicate (între 17 și 57nm) comparativ cu cele ale particulelor nanocristaline de TiO<sub>2</sub> în sinteza cărora nu s-a adăugat PEG (între 11 și 40 nm).
- ✓ Morfologia pulberilor nanocristaline de TiO<sub>2</sub> suferă modificări prin introducerea PEG în procesul de sinteză.
- ✓ Am sintetizat pulberea nanocristală de TiO<sub>2</sub> prin metoda sol-gel-hidrotermală, simbolizată T3-H-220. Temperatura de autoclavare a fost de 220°C. Prin această metodă am obținut cristalite cu cea mai mică dimensiune, 18 nm. Morfologia

particulelor este influențată de procesul de sinteză al pulberilor nanocristaline de  $\text{TiO}_2$ . Pentru proba T3-H-200, microscopia electronică de baleiaj, SEM, a indicat prezența particulelor aproape sferice de diferite dimensiuni, dar cu o distribuție aparent îngustă.

- ✓ Valoarea energiei benzii interzise a pulberii nanocristaline de  $\text{TiO}_2$ , T3-H-220, este mai ridicată decât valoarea obținută pentru celelalte pulberii nanocristaline de  $\text{TiO}_2$ , acest lucru poate fi explicat prin dependența benzii interzise de dimensiunea particulelor. Valoarea benzii interzise crește odată cu scăderea dimensiunii particulelor.
- **Sinteza și caracterizarea unor heterostructuri de tip cor/shell în sistemul  $\text{TiO}_2$ -ZnO**
  - ✓ În acest capitol au fost descrise sintezele și caracterizări a 4 heterostructuri de tip II-VI, prin combinarea celor doi oxizi,  $\text{TiO}_2$  și ZnO, prin metode precum precipitarea și metoda hidrotermală menite să ducă la sisteme de tip core/shell. Fiecare din cei doi oxizi semiconductori prezintă importanță fotocatalitică și este caracterizat prin banda interzisă directă largă (3,2 eV, respectiv 3,37 eV), nu prezintă toxicitate.
  - ✓ Am sintetizat heterostructura de tip core/shell  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  prin precipitare folosind  $\text{TiO}_2$  pulbere, proba T3-H-220.
  - ✓ Difracția XR a permis evidențierea prezența fazei anatas a  $\text{TiO}_2$  și a ZnO cu o structură hexagonală (wurtzita).
  - ✓ Comparând distanțele interplanare din difracția RX, ale probei anatas T3-H-220 ( $\text{TiO}_2$  pur) cu cele proprii ale anatasului, component al heterostructurii de tip core/shell  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , proba nanocompozită TZ1-P-450, în care  $\text{TiO}_2$  joacă rol de miez, am observat că sunt poziționate astfel:  $d_A < d_{\text{core}}$ . Cu alte cuvinte, în combinație cu ZnO, când  $\text{TiO}_2$  este miez liniile de difracție îi sunt deplasate spre valori mai mari ale distanțelor interplanare. Aparent este vorba de o deformare a celulei cristaline prin dilatare.
  - ✓ Dimensiunea medie a cristalitelor pentru faza anatas este de 60,2 nm, iar pentru faza wurtzita am obținut valoarea de 43 nm.
  - ✓ Heterostructura de tip core/shell  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , proba nanocompozită TZ1-P-450, are diferite forme ale particulelor. Cele mai mici observabile în imaginea SEM prezintă o formă sferoidă, pe măsură ce particulele se aglomerează acestea tind spre forme aciculare sau de plachete neregulate. Lungimea particulelor este, în general, cuprinsă între 0,2 și 2  $\mu\text{m}$ .
  - ✓ Cu ajutorul soft-ului Image J am calculat distanțele interplanare și am obținut o valoare în jur de 0,32 nm pe care am atribuit-o  $\text{TiO}_2$  anatas și o valoare de aproximativ 0,6 nm, care sugerează că axa c este direcția de creștere a structurii pentru ZnO.

- ✓ Heterostructura de tip core/shell  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  obținut prin precipitare, proba nanocompozită TZ1-P-450 prezintă reflectanța totală pe domeniul vizibil este totală, corespunzătoare unei absorbții zero., iar lărgimea benzii interzise  $E_g$ , este de 3.18 eV.
- ✓ Proprietățile luminescente ale materialelor fotoelectroactive jucă un rol semnificativ în eficientizarea sau reducerea eficienței de conversie, mai precis luminescența poate fi considerată ca un mijloc de eficientizare a procesului de captare, pătrundere și transfer în semiconductor a purtătorilor de sarcina.
- ✓ Intensitatea emisiei luminescente este rezultatul atât a efectelor centrelor radiative cât și a celor neradiative existente în materialul semiconductor. Recombinările radiative contribuie la creșterea intensității de emisie iar cele de tip non-radiativ diminuează intensitatea de emisie luminescentă. Înmulțirea centrelor non-radiative într-un material semiconductor, cum este nanocompozitul TZ1-P-450, defectele (ex. vacanțe de oxigen), poate să rezulte într-un efect de stingere, adică de reducere a intensității de emisie.
- ✓ Compărând intensitățile maximelor de emisie a anatasului pur, proba T3-H-220 cu cele ale nanocompozitului de tip core-shell  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , proba TZ1-P-450, în care anatasul joacă rol de miez, am remarcat o scădere semnificativă a emisiei nanocompozitului față de cea a componentului pur ( $\text{TiO}_2$ ). Această stare de fapt am considerat că se datorează existenței unei concentrații sporite de defecte în materialul compozit față de componentul pur (anatas T3-H-220) atât din cauza condițiilor de sinteză cât și din cauza interacțiunilor interfaciale a celor doi semiconductori în contact. Banda de emisie pusă pe seama probei de anatas, T3-H-220, (532,3 nm) , în compusul nanocompozit, TZ1-P-450 apare ușor deplasată spre lungimi de undă mai mari (533,7nm).
- ✓ Heterostructura de tip core/shell  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , am sintetizat-o și prin metoda hidrotermală iar pulberea obținută, simbolizată TZ2-H-220, am caracterizat-o prin difracție de raze X, spectroscopie electronică de baleaj (SEM/EDAX), microscopie electronică de transmisie (TEM), spectroscopie UV-Vis.
- ✓ Dimensiunea medie a cristalitelor din faza anatas pentru  $\text{TiO}_2$  este de aproximativ 27 nm.
- ✓ Distanțele interplanare calculate au o valoare în jur de 0,32 atribuite  $\text{TiO}_2$  anatas și o valoare de aproximativ 0,6 nm, pentru ZnO.
- ✓ Proba TZ2-H-220, unde anatasul joacă rol de miez, prezintă două benzi de emisie în domeniul albastru situate la 461 nm (2.7 eV) și la 488 nm (2.5 eV) caracteristice  $\text{TiO}_2$ . Maximul de emisie de la 461 nm este atribuit centrelor vacante de oxigen din structura anatasului, iar emisia de la 486 nm se datorează atât transferului de sarcină de la  $\text{Ti}^{3+}$  la O din  $\text{TiO}_6^{2-}$  cât și pozițiilor vacante de oxigen. Maximul de emisie al nanocompozitului TZ2-H-220 de la 534 nm reflectă atât banda de emisie a anatasului cât și, aparent a oxidului de zinc, care se suprapun.
- ✓ Am sintetizat deasemenea și heterostructura de tip core/shell  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ , unde ZnO joacă rol de miez, prin metoda hidrotermală, folosind ZnO pulbere, proba Z5-H-220. Proba obținută am simbolizat-o ZT2-H-220.



- ✓ Dacă în cazul probei nanocompozite TZ1-P-450, unde anatasul jucă rol de miez, deplasarea liniilor de difracție de la proba T3-H-220 la proba TZ1-P-450 s-a făcut spre distanțe interplanare mai mari (sugerând dilatarea celulei cristaline) în cazul de față, pentru proba nanocompozită ZT2-H-220, unde anatasul joacă rol de înveliș, se observă deplasarea liniilor de difracție spre valori mai mici ale distanțelor interplanare, de la anatas pur, proba T3-H-220 spre nanocompozitul ZT2-H-220 (sugerând o ușoară contracție a celulei cristaline a anatasului).
- ✓ Elemente ale evoluției structurale ale anatasului în cele 2 ipostaze (miez sau înveliș) sugerează că se comportă diferit.
- ✓ Din imagini TEM, dimensiunea medie a particulelor a fost estimat la aproximativ 14-50 nm, iar distanțele interplanare măsurate cu ajutorul soft-ului Image J au o valoare de aproximativ 0,59 nm, indicând o direcție de creștere a particulelor de ZnO după axa c și o valoare în jur de 0,34 nm care a fost atribuită  $\text{TiO}_2$  anatas planul (101).
- ✓ Pentru nanocompozitul  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ , proba ZT2-H-220, am determinat izoterma de adsorbție-desorbție, suprafața specifică, dimensiunea medie a porilor și volumul total al porilor. Am observat că pentru proba ZT2-H-220 rezistivitatea scade pe măsură ce crește temperatura, de la  $\rho = 1.2 \cdot 10^8 \Omega \text{ cm}$  (145 K) la  $\rho = 7.52 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}$  (302 K), punându-se astfel în evidență comportamentul specific de semiconductor al probei. Materialul este rezistiv, situându-se în marja domeniului de rezistivitate specifică semiconductorilor ( $10^{-3}$ - $10^{10} \Omega \text{ cm}$ ). Conductivitatea electrică crește cu temperatura de la  $\sigma = 3.78 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  (145 K) la  $\sigma = 6.04 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  (300 K), iar valoarea energiei de activare  $E_a$ , pentru proba nanocompozită ZT2-H-220, este de  $E_a = 101 \text{ meV}$ .

#### ❖ Realizarea unor celulelor solare sensibilizate cu colorant (DSSCs)

- ✓ În acest capitol au fost descris etapele realizării unor celule solare sensibilizate cu colorant care au ca strat semiconductor oxidul de zinc, proba Z5-H-220, dioxidul de titan, proba T3-H-200, heterostructurile de tip core/shell  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ , proba nanocompozită ZT1-P-450, respectiv  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , proba nanocompozită TZ2-H-220. Aceste probe nanocristaline au fost selectate pentru a face parte din structura DSSCs, pe baza caracteristicilor specifice determinate experimental și considerate potrivite scopului.
- ✓ Caracteristicile principale ale pulberii nanocristaline de  $\text{TiO}_2$  utilizată, proba T3-H-220 sunt: formă cristalină - anatas; dimensiunea medie a cristalitelor de anatas calculată cu ecuația Scherrer  $\rightarrow 18 \text{ nm}$ ; dimensiunea medie a particulelor calculată din imaginile TEM  $\rightarrow$  între 15 și 50 nm; forma particulelor  $\rightarrow$  sferoidală; benzile de absorbție estimate în jurul valorilor de 349 nm și 377 nm; energia benzii interzise  $\rightarrow 3,28 \text{ eV}$ ; suprafața specifică  $\rightarrow 98,25 \text{ m}^2/\text{g}$ ; volumul total al porilor  $\rightarrow 3,22 \cdot 10^{-1} \text{ cc/g}$ ; distribuția dimensională a porilor, BJH desorbție  $\rightarrow 12,65 \text{ nm}$ ; distribuția dimensională a porilor, BJH adsorbție  $\rightarrow 15,61 \text{ nm}$ .
- ✓ Caracteristicile principale ale pulberii nanocristaline de ZnO utilizată, proba Z5-H-220 sunt: formă cristalină - wurtzita; dimensiunea medie a cristalitelor calculată cu ecuația Scherrer  $\rightarrow 37 \text{ nm}$ ; dimensiunea medie a cristalitelor din imaginea TEM

→ între 30 și 150 nm; dimensiunea medie a particulelor calculată din imaginile TEM → între 15 și 50 nm; prezintă forma particulelor → sferică; izotermă de adsorbție-desorbție de tipul IV → specifică pulberilor nanocristaline; suprafeța specifică → 29,68 m<sup>2</sup>/g; volumul total al porilor → 1,7 X 10<sup>-1</sup> cc/g; distribuția dimensională a porilor, BJH desorbție → 4,57 nm; distribuția dimensională a porilor, BJH adsorbție → 3,63 nm.

- ✓ Caracteristicile principale ale heterostructurii de tip core/shell utilizate, proba nanocompozita TZ1-P-450 sunt: formă cristalină - anatas/wurtzita; dimensiunea medie a cristalitelor de anatas calculată cu ecuația Scherrer → 60,2 nm, pentru faza wurtzita → 43 nm; dimensiunea medie a particulelor calculată din imaginile SEM → între 0,2 și 2 μm; forma particulelor → sferoidă, iar pe măsură ce particulele se aglomerează acestea tind spre forme aciculare sau de plachete neregulate; distanțele interplanare, din imaginile TEM, ~ 0,32 nm pentru anatas și ~ 0,6 nm pentru wurtzita; maximele de absorbție apar la lungimile de undă → 330 nm; reflectanța, pe domeniul vizibil este totală, corespunzătoare unei absorbții zero; energia benzii interzise → 3.18 eV;
- ✓ Caracteristicile principale ale heterostructurii de tip core/shell utilizate, proba nanocompozita ZT2-H-220 sunt: formă cristalină - anatas/wurtzita; dimensiunea medie a cristalitelor de anatas calculată cu ecuația Scherrer → 27 nm; forme diferite ale particulelor → sferice și hexagonale - nanoparticulele de ZnO prezintă o formă aparent hexagonală, iar nanoparticulele de TiO<sub>2</sub> formă sferoidală aglomerate în formațiuni asimetrice; dimensiunea medie a particulelor calculată din imaginile TEM ~ 14-50 nm; distanțele interplanare ~ 0,59 nm atribuite ZnO și ~ 0,34 nm atribuită TiO<sub>2</sub> anatas; reflectanța, pe domeniul vizibil, este totală, corespunzătoare unei absorbții zero, energia benzii interzise → 3,24 eV, izotermă adsorbție-desorbție de tipul IV; suprafeța specifică → 44,48 m<sup>2</sup>/g, volumul total al porilor → 1,13 X 10<sup>-1</sup> cc/g, distribuția dimensională a porilor, BJH desorbție → 9,00 nm, distribuția dimensională a porilor, BJH adsorbție → 8,76 nm; rezistivitatea scade pe măsură ce crește temperatura, de la ρ = 1.2·10<sup>8</sup> Ω cm (145 K) la ρ = 7.52·10<sup>6</sup> Ω cm (302 K), punându-se astfel în evidență comportamentul specific de semiconductor al probei; conductivitatea electrică crește cu temperatura de la σ = 3.78·10<sup>-8</sup> S cm<sup>-1</sup> (145 K) la σ = 6.04·10<sup>-7</sup> S cm<sup>-1</sup> (300 K), energia de activare → 101 meV.
- ✓ Eficiență acestor celulelor sensibilizate cu colorant este influențată de diferiți factori precum caracteristicile colorantului, timpul de imersie în colorant, electrolit, etc. Astfel în realizarea celulelor solare am variat câte un parametru, iar apoi am analizat curba curent-tensiune și implicit eficiența acestor celule.
- ✓ Am imersat stratul poros de ZnO, proba Z5-H-220, în fiecare dintre cei trei coloranți, N719, C343 și Ru620. Am constatat că celule solare configurate în prezenta lucrare, care au fost sensibilizate cu colorant Ru620, arată zona cea mai mare pentru densitatea de curent, indicând faptul că această celulă a generat cea mai mare putere de ieșire. Colorantul Ru620, în acest caz maximizează fluxul de electroni injectați în banda de conducție a ZnO, proba Z5-H-220, în urma iluminării.
- ✓ Am imersat electrodul de ZnO, proba Z5-H-220, în colorant Ru620 timp de 24 de ore, respectiv 48 de ore. Am observat că celula solară cu semiconductor ZnO cufundat în colorant Ru620, DSSC-Z-Ru620, timp de 48 de ore prezintă o mai bună eficiență față de cea a DSSC cu semiconductor ZnO lăsate timp de 24 de ore în

aceleși colorant. Timpul de absorbție al colorantului de 48 de ore aparent a permis acoperirea mai eficientă a suprafeței substratului semiconductor cu colorant.

- ✓ Am folosit electrolit atât singur, cuplul redox iodură-triiodură ( $I^-/I_3^-$ ), cât și în combinație cu polietilenglicol. Astfel am realizat celule solare DSSCs cu / fără polietilenglicol în electrolit. Prezența polietilenglicolului în electrolit a îmbunătățit solubilitatea iodurii, sporind densitatea de curentul a celulei solare sensibilizate cu colorant. Prezența acestui solvent în electrolit a îmbunătățit în mod semnificativ eficiența și stabilitatea celulei realizate pe bază de ZnO, Z5-H-220, sensibilizate cu colorant organic Ru 620, celula solară DSSC-Z-Ru620.
- ✓ Am realizat două celule solare cu semiconductor  $TiO_2$ , unde dimensiunea medie a cristalitelor variază. Am folosit pulberea nanocristalină de  $TiO_2$  cu dimensiunea medie a cristalitelor de 18 nm obținut prin metoda hidrotermală, T3-H-220 și pulberea nanocristalină de  $TiO_2$  cu dimensiunea medie a cristalitelor de 40 nm obținut prin metoda sol-gel, T1-SG-600. Aceste celule au fost sensibilizate cu N719. În cazul celulei solare cu strat semiconductor  $TiO_2$  unde dimensiunea medie a cristalitelor este mai mică, 18 nm, am obținut o eficiență de conversie a energiei mai ridicată, de 0,62%, comparativ cu 0,42% pentru celula solară cu semiconductor cu dimensiunea medie a cristalitelor mai mare, de 40 nm.
- ✓ Și în cazul celulei solare cu strat semiconductor  $TiO_2$ , proba T3-H-220, sensibilizat cu Ru 620, celula solară DSSC-T-Ru620 am obținut valori mai ridicate atât pentru tensiunea circuitului deschis, cât și pentru curentul de scurt-circuit față de celulele solare DSSC-T-N719, DSSC-T-C343.
- ✓ Am analizat forma curbei I-V corespunzătoare celulele solare DSSC-T-Ru620 cu/fără adăugare de polietilenglicol în electrolit.  $V_{OC}$  are o valoare mai mare atunci când PEG este dizolvat în soluția de electrolit. Parametrii celulei sunt diferiți în funcție de efectele de recombinare electron-gol.
- ✓ Electroful de  $TiO_2$ , proba T3-H-220, a fost imersat în soluție  $TiCl_4$ . Celula solară cu strat nanoporos de  $TiO_2$ , proba T3-H-220, care a fost tratat cu o soluție diluată de  $TiCl_4$ , sensibilizată cu colorantul Ru620 și pentru care am folosit soluția de electrolit în care am adăugat polietilenglicol, celula solară DSSC-T-Ru620- $TiCl_4$ -PEG, are eficiența mult ridicată față de celelalte celule DSSCs realizate. În celula solară DSSC-T-Ru620- $TiCl_4$ -PEG electronii colorantului au fost rapid separați de goluri și injectați în anod înainte de apariția fenomenului de recombinare. Eficiența cuantică obținută pentru această celulă este de 1,55%.
- ✓ Am obținut o eficiență cuantică mai bună pentru celulele solare cu strat semiconductor  $TiO_2$ , proba T3-H-220, față de cele cu strat semiconductor de ZnO, proba Z5-P-450. Acest rezultat l-am pus pe seama interacțiunii dintre atomii de Zn cu moleculele de colorant, atunci când se formează complecși  $Zn^{+2}$  /colorant. Această reacție a condus la formarea moleculelor de colorant inactiv care au limitat transportul de electroni și au redus eficiența celulelor solare realizate.
- ✓ Parametrii fotovoltaici ai celulei solare având ca strat semiconductor heterostructura de tip core/shell, unde ZnO este acoperit cu  $TiO_2$ , proba ZT2-H-220, sensibilizat cu Ru620, celula solară DSSC-ZT-Ru620, au fost mai mari decât cele ale celulelor solare sensibilizate cu colorant al cărui strat semiconductor a fost  $TiO_2$ ,

proba T3-H-220, respectiv ZnO, proba Z5-P-450. Eficiența de conversie a crescut de la 1.22% pentru celula solară, DSSC-Z-Ru620, sensibilizată colorant care are semiconductor ZnO, Z5-P-450, până la 1.82% pentru celula solară, DSSC-ZT-Ru620, cu semiconductor de tip core/shell ZnO/TiO<sub>2</sub>, unde ZnO este acoperit cu TiO<sub>2</sub>. Acoperirea cu strat de TiO<sub>2</sub> a pulberilor nanocristaline de ZnO a condus la creșterea tensiunii circuitului deschis (Voc), densității de curent (I<sub>SC</sub>) și a factorului de umplere (FF).

- ✓ Celula solară, DSSC-TZ-Ru620, cu strat semiconductor de tip core/shell TiO<sub>2</sub>/ZnO, proba nanocompozită TZ2-H-220, unde TiO<sub>2</sub> joacă rol de miez are o mai bună eficiență de conversie a energiei solare, 2,25%,. Prin acoperirea pulberii nanocristaline TiO<sub>2</sub> cu ZnO se formează o barieră de energie la interfața dintre miez și colorant sau electrolit, reducând astfel recombinarea electronilor. Învelișul, prin bariera de energie pe care o furnizează, reduce recombinarea electronilor fotodegenerați. Acoperind nanoparticulele de TiO<sub>2</sub> cu nanoparticule de ZnO, proba TZ2-H-220, am obținut celula solară sensibilizată cu colorant cu cea mai mare eficiență cuantică.
- ✓ Heterostructurile de tip core/shell în rol de semiconductoare au o eficiență fotocatalitică mai ridicată atunci când material utilizat pentru straturile exterioare are banda interzisă mai mare față de cea a stratului interior.

## 9.2. Perspective de viitor

Studiul realizat în timpul anilor de doctorat face parte din interesul mai larg al diferitelor comunități științifice în dezvoltarea domeniului fotocatalitic, subliniind actualitatea celulelor solare sensibilizate cu colorant. În cursul cercetărilor experimentale efectuate în cadrul prezentei teze de doctorat, am întâlnit problematice și teme de interes privind aprofundarea unor aspecte teoretice și experimentale, în continuare îmi propun:

- continuarea studiului caracteristicilor celulelor solare sensibilizate cu colorant;
- continuarea studiului privind diferitele proprietăți ale materialelor semiconductoare oxidice;
- obținerea nanomaterialelor de tip compozit core/shell, ca semiconductori pentru DSSCs;
- doparea semiconductorilor oxidici în vederea îmbunătățirii proprietăților fotocatalitice.

## Bibliografie

- [1] F.C.S. Paschoalino, M.P. Paschoalino, E. Jordão, J. Wilson de Figueiredo, *Open J. Phys. Chem.*, **2** (2012), p. 135–140.
- [2] B.M.M. Abbad, H.A.A. Kadhun, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian, *J. Alloys Compd.*, **550** (2013), p. 63–70.
- [3] E. Braun, S. MacDonald, Cambridge University Press. (1982), p. 11–13.
- [4] C. Kittel, Editura Tehnică București, 1971.
- [5] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44** (2005), p. 8269–8285.
- [6] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, **95** (1995), p. 735–758.
- [7] D. Patidar, K. S. Rathore, N. S. Saxena, K. Sharma, T. P. Sharma, *Chalcogenide Letters*, **5** (2008), p. 21 – 25.
- [8] Y. Xu, M. Schoonen, *American mineralogist*, **85** (2000), p. 543–556.
- [9] C.W. Bunn, *Proc. Phys. Soc. London*, **47** (1935), p. 835.
- [10] D.C. Look, B. Claflin, *Phys. Status Solidi B*, **241** (2004), p. 624–630.
- [11] F. Mao, H. Deng, L. Dai, J. Chen, Z. Yuan, Y. Li, *Chin. Sci. Bull.*, **53** (2008), p. 2582–2585.
- [12] L.P. Dai, H. Deng, F.Y. Mao, J.D. Zang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **19** (2008), p. 727–734.
- [13] M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Fukumura, A. Tsukazaki, M. Ohtani, U.S. Patent 20080118769, (2008);
- [14] E. Pyne, G.P. Sahoo, K. Bhui, H. Bar, P. Sarkar, S. Samanta, A. Maity A. Misra, *Spectrochim. Acta, Part A*, **93** (2012), p. 100.
- [15] S. H. Wei, A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998), p. 2011.
- [16] E. V. Kortunova, N. G. Nikolaeva, P. P. Chvanski, et al., *J. Mater. Sci.*, **43** (2008), p. 2336.
- [17] [http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/structure6.html](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html)
- [18] E. K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Springer Berlin, **104** (2008).
- [19] T. Kogure, Y. Bando, *Journal of Electron Microscopy*, **47** (1993), p. 7903.
- [20] A.B.M.A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, *Applied Physics Letters*, **76** (2000), p. 550.
- [21] S.K. Kim, S.Y. Jeong, C. R. Cho, *Applied Physics Letters*, **82** (2003), p. 562.
- [22] C.H. Bates, W.B. White, R. Roy, *Science*, **137** (1962), p. 993.
- [23] Y. Saeed, A. Shaukat, N. Ikram, M. Tanveer, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69** (2008), p. 1676–1683.
- [24] J.H. Li, R.Y. Hong, M.Y. Li, H.Z. Li, Y. Zheng, J. Ding, *Prog. Org. Coat.*, **64** (2009), p. 504.
- [25] S.C. Tiong, G.D. Liang, S.P. Bao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102** (2006), p. 1436.
- [26] H. Ibach, *Physica Status Solidi*, **33** (1969), p. 257.
- [27] S. Adachi, John Wiley and Sons, **1** (2005), p. 1–21.
- [28] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doñuan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, **98** (2005), p. 041301 – 103.
- [29] D. R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Edition, (1992), p. 3–183.
- [30] H-Y Lu, S.-Y. Chu, S.-H. Cheng, *Journal of Crystal Growth*, **274** (2005), p. 506–511.

- [31] E. Mosquera, C. Rojas-Michea, M. Morel, F. Gracia, V. Fuenzalida, R. A. Zárate, *Applied Surface Science*, **347** (2015), p. 561-568.
- [32] A. Sahai, N. Goswami, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **58** (2014), p. 130-137.
- [33] M. Kahouli, A. Barhoumi, Anis Bouzid, A. Al-Hajry, S. Guermazi, *Superlattices and Microstructures*, **85** (2015), p. 7-23.
- [34] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen, T. Goto, *Applied Physics Letters* **73** (1998), p. 1038.
- [35] V. A. Karpina, V. I. Lazorenko, C. V. Lashkarev, V. D. Dobrowolski, L. I. Kopylova, V. A. Baturin, S. A. Pustovoytov, A. Ju. Karpenko, S. A. Eremin, P. M. Lytvyn, V. P. Ovsyannikov, E. A. Mazurenko, *Crystal Research & Technology* **39**, **11** (2004), p. 980.
- [36] I. B. Kobiakov, *Solid State Communications*, **35**(1980), p. 305.
- [37] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, *Journal of Vacuum Science & Technology*, **22** (2004), p. 932-948.
- [38] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, G. Cantwell, *Applied Physics Letters*, **81** (2002), p 1830.
- [39] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, A. Shimizu, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2- Letters*, **36** (1997), p. 1453.
- [40] J. D. Albrecht, P. P. Ruden, S. Limpijumngong, W. R. L. Lambrecht, K. F Brennan, *Journal of Applied Physics* **86** (1999), p. 6864.
- [41] G. A. Acket, J. Volger, *Physics Letters*, **8** (1964), p. 244-246.
- [42] J.S. Chen, Y.L. Tan, C.M. Li, Y.L. Cheah, D. Luan, S. Madhavi, F.Y.C. Boey, L.A. Archer, X.W. Lou, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010), p. 6124-6130.
- [43] Y. Mao, S.S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006), p. 8217-8226.
- [44] F. Amano, T. Yasumoto, O.O. Prieto-Mahaney, S. Uchida, T. Shibayama, B. Ohtani, *Chem. Commun.*, **17** (2009), p. 2311-2313.
- [45] A. Burns, G. Hayes, W. Li, J. Hirvonen, J. Demaree, S. Shah, *Materials science*, **B 111**, (2004), p. 150-155.
- [46] T. Zhu, S.-P. Gao, *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014), p. 11385-11396.
- [47] A. M. Lord, T. G. Maffei, M. W. Allen, D. Morgan, P. R. Davies, D. R. Jones, J. E. Evans, N. A. Smith, S. P. Wilks, *Applied Surface Science*, **320** (2014), p. 664-669.
- [48] S. Mo, W. Ching, *Phys. Rev. B.*, **51** (1995), p. 13023-13032.
- [49] C. Barret, T. Massalski, *Structure of Metals*, Clarendon Press, ISBN - 13: **978-0080261720** (1980)
- [50] J. Muscat, V. Swamy, N. M. Harrison, *Phy. Rev. B.*, **65** (2002), p. 1-15.
- [51] K. Tanaka, M. F. V. Capule, T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett.*, **187** (1991), p. 73-76.
- [52] A. Selloni, *Nature Mater*, **7** (2008), p. 613-615.
- [53] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.*, **107** (2007), p. 2891-2959.
- [54] T. L. Thompson, J. T. Yates Jr., *Chem. Rev.*, **106** (2006), p. 4428-4453.
- [55] A. Norotsky, J. C. Jamieson, O. J. Kleppa, *Science*, **158** (1967), p. 338-389.
- [56] Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, *Appl. Catal. B Environ.*, **26** (2000), p. 207-215.
- [57] D. Dambournet, I. Belharouak, K. Amine, *Chem.Mater.*, **22** (2010), p. 1173.
- [58] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. in Solid State Chem.*, **32** (2004), p. 33-117.
- [59] P. Y., F. Dachille, *Acta. Cryst.*, **23** (1967), p. 334-336.
- [60] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, et al., *J. Solid State Chem.*, **81** (1989), p. 78-82.

- [61] W. Wunderlich, T. Oekermann, L. Miao, et al., *J. Ceram. Process Res.*, **5** (2004), p. 343–354.
- [62] K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. De Gryse, G. B. Marin, *Appl. Surf. Sci.*, **254** (2007), p.148.
- [63] X. You, F. Chen, J. Zhang, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **34** (2005), p. 181–187.
- [64] M.M. Abdel-Aziz, I.S. Yahia, L.A. Wahab, M. Fadel, M.A. Afifi, *Applied Surface Science* **252** (2006), p. 8163-8170.
- [65] A. T. Paxton, L. Thiên-Nga, *Phys. Rev. B*, **57** (1998), p. 1579–1584.
- [66] M.-J. Yoon, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **56** (2009), p. 449-454.
- [67] S. Banerjee, J. Gopal, P. Muraleedharan, et al., *Current Sci.*, **90** (2006), p. 1378–1383.
- [68] G. Li, L. Chen, M. E. Graham, et al, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **275** (2007), p. 30–35.
- [69] K. Pomoni, A. Vomvas, Chr. Trapalis, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354** (2008), p. 4448-4457.
- [70] M.D. Earle, *Phys. Rev.*, **61** (1942), p. 56.
- [71] B. Liu, L. Wen, X. Zhao, *Mater. Chem. Phys.*, **106** (2007), p. 350.
- [72] M. M. Hasan, A. S. M. A. Haseeb, R. Saidur, H. H. Masjuki, *Int. J. Chem. Biomolecular Eng.*, **1** (2008), p. 92.
- [73] F. M. F. De Groot, J. Faber, J. J. M. Michiels, M. T. Czyżyk, M. Abbate, J. C. Fuggle, *Phys. Rev. B*, **48** (1993), p. 2074.
- [74] M.-K. Lee, H.-C. Lee, C.-M. Hsu, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **10** (2007), p. 61-67.
- [75] K. Karthik, S. Kesava Pandian, N. Victor Jaya, *Applied Surface Science*, **256** (2010), p. 6829-6833.
- [76] C. Buzea, I. Pacheco, K. Robbie, *Biointerphases*, **2** (2007), p. MR17–MR71.
- [77] A. Hubler, O. Osuagwu, *Complexity*, (2010), doi:10.1002/cplx.20306.
- [78] S. Zeng, D. Baillargeat, H.-P. Ho, K. T. Yong, *Chemical Society Reviews*, **43** (2014), p. 3426–3452.
- [79] C. Stephenson, A. Hubler, *Sci.Rep.*, **5** (2015), p.15044.
- [80] A. Hubler, D. Lyon, *IEEE*, (2013). doi:10.1109/TDEI.2013.6571470.
- [81] M. Lee, G. Kwak, K. Yong, *ACS Appl. Mater. Inter.* **3** (2009), p 3350-3356.
- [82] N. Lubick, K. Betts, *Environ Sci Technol*, **42** (2008), p 3910.
- [83] D. Vollath, *Properties and Application*, **7** (2008), p. 865-870.
- [84] A.R. Loukanov, C. D. Dushkin, K. I. Papazova, A. V. Kirov, M. V. Abrashev, E. Adachi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **245** (2004), p. 9–14.
- [85] J. Liu, S.Z. Qiao, J.S. Chen, X.W. Lou, X. Xing, G.Q. Lu, *Chem. Commun.* **47** (2011), p. 12578.
- [86] M. Li, T. S. Mayer, J. A. Sioss, C. D. Keating, R. B. Bhiladvala, *Nano Lett.*, **7** (2007), p. 3281.
- [87] T. Z. Ren, Z. Y. Yuan, W. Hu, X. Zou, *Microporous Mesoporous Mater.*, **112** (2008), p. 467.
- [88] X. Lai, J. Li, B.A. Korgel, Z. Dong, Z. Li, F. Su, J. Du, D. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011), p. 2738.
- [89] R. G. Chaudhuri, S. Paria, *Chem. Rev.*, **112** (2012), p. 2373–2433.
- [90] M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore, A. E. Wetsel, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988), p. 535–537.
- [91] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988), p. R29.
- [92] H. M. Bok, K. L. Shuford, S. Kim, S. K. Kim, S. Park, *Nano Lett.*, **8** (2008), p. 2265.

- [93] S. A. El-Safty, *J. Colloid Interface Sci.*, **319** (2008), p. 477.
- [94] J. Ahmed, S. Sharma, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, A. K. Ganguli, *J. Colloid Interface Sci.*, **336** (2009), p. 814.
- [95] M. Jitianu, D. V. Goia, *J. Colloid Interface Sci.*, **309** (2007), p. 78.
- [96] X. Ren, D. Han, D. Chen, F. Tang, *Mater. Res. Bull.*, **42** (2007), p. 807.
- [97] E. Schmidt, A. Vargas, T. Mallat, A. Baiker, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009), p. 12358.
- [98] H. M. Bok, S. Kim, S. H. Yoo, S. K. Kim, S. Park, *Langmuir*, **24** (2008), p. 4168.
- [99] T. Y. Shin, S. H. Yoo, S. Park, *Chem. Mater.*, **20** (2008), p. 5682.
- [100] G. Cao, D. Liu, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **136** (2008), p. 45.
- [101] P. Reiss, M. Protière, L. Li, *Core/Shell Semiconductor Nanocrystals*, *Small* **5** (2009), p. 154–168.
- [102] P. Reiss, S. Carayon, J. Bleuse, A. Pron, *Synth. Met.*, **139** (2003), p. 649–652.
- [103] X. Zheng, D. Li., X. Li, J. Chen, C. Cao, J. Fang, J. Wang, Y. He, Y. Zheng, *Applied Catalysis B: Environmental*, **168** (2015), p. 408–415.
- [104] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, **104** (2004), p. 293.
- [105] M. Lu, C. Lin, Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **99** (2011), p. 081109.
- [106] D. Zhang, X. Gu, F. Jing, F. Gao, J. Zhou, S. Ruan, *Journal of Alloys and Compounds*, **618** (2015), p. 551–554.
- [107] D. Shao, H. Sun, G. Xin, J. Lian, S. Sawyer, *Applied Surface Science*, **314** (2014), p. 872–876.
- [108] I. Lazau, C. Pacurariu, Z. Ecsedi, R. Ianos, *Ed. Politehnica Timișoara*, **119** (2006).
- [109] S. B. Kondawar, S. A. Acharya, S. R. Dhakate, *Adv. Mat. Lett.*, **2** (2011), 362-367.
- [110] A. Azadeh, A. M. Amin, M. Ali, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **30** (2011), 75-81.
- [111] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Academic Press Limited*, **B75** (1990), **ISBN 0-12-134970-5**
- [112] I.A. Aksay, F.F. Lange, B.I. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1983), p. 190.
- [113] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Noyes Publications*, **ISBN 0-8155-1445-X** (2001);
- [114] C.C. Yang, S. Y. Chen, *Powder Technology*, **148** (2004), p. 3.
- [115] A. Ahniyaz, T. Fujiwara, H. Wang, M. Yoshimura, *Key Eng. Mater.*, **264** (2004), p. 133.
- [116] C. K. Kim, J. H. Lee, S. Katoh, R. Murakami, M. Yoshimura, *Mater. Res. Bull.*, **36** (2001), p. 2241.
- [117] M. Sivakumar, A. Gedanken, W. Zhong, H. Y. Jiang, Y. W. Du, D. Bhattacharya, I. Brukental, Y. Yeshurun, A. Felner, *Chem. Mater.*, **16** (2004), p. 3623.
- [118] C.Y. Liu, H.Y. Li, W.Q. Jie, X.Z. Zhang, D.P. Yu, *Mater. Lett.*, **60** (2006), p. 1394-1398.
- [119] D. Polsongkrama, P. Chamninok, S. Pukird, L. Chowb, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, S. Park, A. Schulte, *Phys. B*, **403** (2008), p. 3713-3717.
- [120] S. T. Aruna, S. Tirosh, A. Zaban, *J. Mater. Chem.*, **10** (2000), p. 2388.
- [121] S. Hernandez, V. Cauda, D. Hidalgo, D. Rivera, V.F. Manfredi, A. Chiodoni, F.C. Pirri, *J. Alloys Compd.*, **615** (2014), p. 530–537.
- [122] Y. Wang, S. Zhu, X. Chen, Y. Tang, Y. Jiang, Z. Peng, H. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **307** (2014), p. 263–271.
- [123] D. Bojin, F. Vasiliu, *Ed. Stiintifica si Enciclopedica București*, (1990), p. 82-86.
- [124] E. Ruska, *Autobiografia lui Ernst*, Nobel Foundation, (1986).



- [125] D.H. Kruger, P. Schneck, H.R. Gelderblom, *The Lancet*, **355** (2013), p. 1713-1717.
- [126] P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis, (1988);
- [127] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2** (1969), p. 65.
- [128] C. Herrero-Latorre, J. Álvarez-Méndez, J. Barciela-García, S. García-Martín, R.M. Peña-Crecente, *Analytica Chimica Acta* **853** (2015), 77-94.
- [129] H. P. Myers, Taylor&Francis, **ISBN: 0-7484-0660-3** (2002).
- [130] Sanyo Electric Co., Ltd. Jp. Patent No., **58** (1983), p.776.
- [131] E. Canuti, D. W. Van der Linde, JRC European Commission Report, EUR 22142 EN (2006).
- [132] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Thomson Brooks, **ISBN 978-0495-01-201-6** (2007), p. 169-173.
- [133] T. Owen, Agilent Technology, Germany, Publication number 5980-1397 E (2000).
- [134] C.P. Stemmet, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, *Chemical Engineering Science*, **65** (2010), p. 267-272.
- [135] P. Griffiths, J.A. de Hasseth, Wiley-Blackwell, **ISBN 0-471-19404-2** (2007).
- [136] M. J. F. Empizo, K. Fukuda, R. Arita, Y. Minami, K. Yamanoi, T. Shimizu, N. Sarukura, R. M. Vargas, A.A. Salvador, R.V. Sarmago, *Optical Materials* **38** (2014), p. 256-260.
- [137] N. Roy, A. Roy, *Ceramics International*, **41** (2015), p. 4154-4160.
- [138] J. R. Lakowicz, Kluwer Academic/Plenum Publishers New York, **ISBN-13:978-0387-31278-1** (1999).
- [139] C. D. Patel, M. N. Parmar, *IJAET*, **2** (2011), p.449-454.
- [140] "Major advance made in transparent electronics". December 28, 2004. Retrieved 2009-09-09
- [141] A. Chtanov, M. Gal, *Sensors and Actuators B*, **79** (2001), p. 196-199.
- [142] R. F. Bunshah, Noyes Publication, Norwich, New York, USA, **ISBN: 0-8155-1438-7** (2001).
- [143] O. A. Popov, Academic Press, **18** (1991), p. 122.
- [144] D. W. Schubert, T. Dunkel, *Materials Research Innovations*, **7** (2003), p. 314.
- [145] P. Changhyun, L. Chanseok, S. Kahp-Yang, *Applied Polymer Science*, **130** (2013), p. 1429-1441.
- [146] J. D. Ferguson, G. Arian, D. S. Dale, A. R. Woll, J. D. Brock, *Physical Review Letters*, **103** (2009), p. 256103.
- [147] W. Staffan, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **15** (2010), p. 119-124.
- [148] D. A. Karpov, *Surface and Coatings technology*, **96** (1997), p. 22-23.
- [149] P. Gaskell, B. Rand, J. Summers, H. Thompson, *J. of the Europ. Ceram. Soc.*, **17** (1997), p. 1185.
- [150] G. Howatt, R. Breckenridge, J. Brownlow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30** (1947), p. 237.
- [151] G. N. Howatt, US Patent, **2** (1952), p. 993.
- [152] A. Berni, M. Mennig, H. Schmidt, Springer US, **ISBN: 978-1-4419-5455-8** (2004), p. 89-92.
- [153] F. C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93** (2009), p. 394-412.
- [154] <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-fabrication/lc-coating/lc-blade.html>
- [155] G. S.Threes, P. Stanislav, *Science and Applications*, **4** (2011), p. 95-112.
- [156] ASTM Standards, Standard specification for zinc oxide pigments (D 79-86), (2009)

- [157] N. F. Fahim, T. Sekino, *Chem. Mater.*, **21** (2009), p. 1967.
- [158] W. Chanmanee, A. Watcharenwong, C. R. Chenthamarakshan, P. Kajitvichyanukul, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008), p. 965.
- [159] S. Shen, M. Burton, B. Jobson, L. Haselbach, *Construction and Building Materials*, **35** (2012), p. 874–883.
- [160] C. Klingshirn, *Phys. Status Solidi B*, **244** (2007), p. 3027–3073.
- [161] B.T. Poh, S.K. Chow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106** (2007), p. 333–337.
- [162] P. Osbond, C.M. Beck, C.J. Brierley, M.R. Cox, S.P. Marsh, N.M. Shorrocks, *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium*, **911** (1999).
- [163] K.M. Lakin, *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium*, **895** (1999).
- [164] M. Elborg, T. Noda, T.Mano, M. Jo, Y. Sakuma, K. Sakoda, L. Han, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **134** (2015), p. 108–113.
- [165] K. Chatterjee, S. Sarkar, K. J. Rao, S. Paria, *Advances in Colloid and Interface Science*, **209** (2014), p. 8–39.
- [166] N. Sounderya, Y. Zhang, *Recent Pat. Biomed. Eng.*, **1** (2008), p. 34.
- [167] F. Caruso, *Adv. Mater.*, **13** (2001), p. 11.
- [168] L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, *Colloids Surf. A.*, **111** (1996), p. 195.
- [169] A. Jamshidi, C. Yuan, V. Chmyrov, J. Widengren, L. Sun, H. Ågren, *Journal of Nanomaterials* Volume, ID **921903** (2015), p. 9.
- [170] M. Cetin, N. Egrican, *Energy Policy*, **39** (2011), p. 7184–7190.
- [171] Q. Zhang, G. Cao, *Nano Today*, **6** (2011), p. 91–109.
- [172] G.F. Brown, J. Wu, *Lanser & Photonics Reviews*, **3** (2009), p. 394–405.
- [173] W.A. Badawy, S.A. Elmenaiawy, A.N. Hafez, *J. Anal. Chem.*, **22** (2013), p. 97–113.
- [174] Adapted from <http://us.sunpowercorp.com/homes/products-services/solar-panels>, (2013).
- [175] Adapted from <http://www.cheso.ro/panouri-fotovoltaice-monocristaline-sau-policristaline.php>
- [176] L. El Chaar, N. El Zein, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15** (2011), p. 2165–75.
- [177] T. Yousefi, E. Shojaeizadeh, F. Veysi, S. Zinadini, *Solar Energy*, **86** (2012), p. 771–9.
- [178] W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Z. Zhou, G. Sun, et al., *The Journal of Physical Chemistry*, **107** (2003), p. 6292–9.
- [179] E. Meyer, E. Van Dyk, *Renewable Energy*, **28** (2003), p. 1455–69.
- [180] I. Repins, M. Contreras, M. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, et al., *PVSC'08 33rd IEEE*, **DOI: 10.1109/PVSC.2008.4922628** (2008), ISSN: 0160-8371, p. 1–6.
- [181] Adapted from <http://optics.org/news/4/1/36>
- [182] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt.*, **20** (2012), p. 12.
- [183] H. Fujii, K. Watanabe, M. Sugiyama, Y. Nakano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012), 10ND04.
- [184] Vas. P. Kunets, C. S. Furrow, T. Al. Morgan, V Hirono, V Ware, V. G. Dorogan, Yu. I. Mazur, V. P. Kunets, G. J. Salamo, *Applied Physics Letters*, **101** (2012), p. 041106.
- [185] C-H. M. Chuang, P. R. Brown, V. Bulović, M. G. Bawendi, *Nature Materials*, **13** (2014), p. 796–801.

- [186] Adapted from <http://spectrum.ieee.org/nanoclast/green-tech/solar/quantum-dot-solar-cells-break-conversion-efficiency-record> by Dexter Johnson, (2014)
- [187] Adapted from <http://www.solarmer.com>
- [188] G. V. Dubacheva, C.-K. Liang, D. M. Bassani, *Coordination Chemistry Reviews*, **256** (2012), p. 2628–2639.
- [189] D. J. Norris, E. S. Aydil, *Science*, **338** (2012), p. 625–6.
- [190] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature*, **499** (2013), p. 316–319.
- [191] <http://www.pddnet.com/articles/2009/10/bright-spot-dark-economy>, (2009)
- [192] D.-K. Hwang, B. Lee, D.-H. Kim, *RSC Advances*, **3** (2013), p.3017–3023.
- [193] M.J. Katz, M.J. DeVries Vermeer, O. K. Farha, M. J. Pellin, J.T. Hupp, *J. Phys. Chem. B*, **119** (2015), p. 7162–7169.
- [194] J. K. Tsai, W. D. Hsu, T. C. Wu, T. H. Meen, W. J. Chong, *Nanoscale Research Letters*,  
**DOI: 10.1186/1556-276X-8-459** (2013)
- [195] M.K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, *Sol. Energy*, **85** (2011), p.1172–8.
- [196] A. K. Patra, A. Dutta, A. Bhaumik, *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014), p. 16703–16709.
- [197] M. Gorlov, L. Kloo, *Dalton Trans*, **37** (2008), p. 2655–2666.
- [198] M. Giannouli, M. Fakis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **226** (2011), p. 42–50.
- [199] B. Lasse, W. Keld, W. J. Bjorn, J. Torben, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90** (2006), p. 341.
- [200] S. K. Mondal, N. Munichandraiah, *J. Solid State Electrochem*, **10** (2006), p. 78.
- [201] J. A. Anta, *Energy & Environmental Science*, **2** (2009), p. 387–392.
- [202] H. Hug, M. Bader, P. Mair, T. Glatzel, *Applied Energy*, **115** (2014), p. 216–225.
- [203] L. Kavan, *Dye-sensitized solar cells*. Lausanne, Switzerland: EPFL Press, **2** (2010), p. 45–76.
- [204] P. Würfel, John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, **ISBN: 978-3-527-40857-3** (2009).
- [205] F. Bella, R. Bongiovanni, *J. Photochem. Photobiol. C*, **16** (2013), p. 1–21.
- [206] S. H. Park, J. Lim, I.Y. Song, J. R. Lee, T. Park, *Adv. Energy Mater.*, **4** (2014), p. 1300489.
- [207] G. Wang, S. Zhuo, L. Wang, S. Fang, Y. Lin, *Sol. Energy*, **86** (2012), p. 1546–1551.
- [208] S. Thomas, T. G. Deepak, Anjusree G. S., T.A. Arun, S. V. Nair, A. S. Nair, *J. Mater. Chem. A*, **2** (2014), p. 4474–4490.
- [209] Y. L. Lee, C.L. Chen, L. W. Chong, C.H. Chen, Y. F. Liu, C.F. Chi, *Electrochem. Commun*, **12** (2010), p. 1662–1665.
- [210] K. Kalyanasundaram, Switzerland: EPFL Press, **ISBN: 978-2-940222-36-0** (2010).
- [211] K. Soteris, Elsevier Inc., **ISBN 978-0-12-374501-9** (2009).
- [212] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.*, **110** (2010), p.6595–663.
- [213] L. R. Andrade, A. H. A. Mendes A, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd., (2010), p. 53–72.
- [214] F. S. Johnson, *J. Meteorol*, **11** (1954), p. 431–439.

- [215] C. A. Balaras, G. Grossman, H. M. Henning, C. A. Infante-Ferreira, E. Podesser, L. Wang, et al., *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **11** (2007), p.299-314.
- [216] C. S. Solanki, *Solar Photovoltaic Technol. Syst.*, **1** (2013), p. 23-4.
- [217] M. Sorribasa, J. A. Adamec, F.J. Olmoa, J.M. Vilaplana, M. Gil-Ojeda, L. Alados-Arboledas, *Science of the Total Environment*, **511** (2015), p. 723-737.
- [218] D. J. Wojcicki, *Solar Energy*, **112** (2015), p. 272-281.
- [219] I. Pătru, L. Zaharia, R. Oprea, Editura Universitară București, ISBN **978-973-749-065-0**, (2006).
- [220] <http://images.google.ro>= <http://www.scrigroup.com>
- [221] T. J. Cartwright, Baltimore: Johns Hopkins University Press, (1993), pp. 121-144.
- [222] S. I. Seneviratne, et al., *Nature*, 443 (2006), p. 205-209.
- [223] M. Baciuc, A. Busuioc, T. Breza, **6** (2004), p. 1-2.
- [224] <http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/cmmaps/eur.htm>
- [225] Administrația Națională de Meteorologie, Clima României, ISBN **987-973-27-1674-8** (2008), p. 61-104.
- [226] J. A. Duffie, W. A. Beckman, New York: John Wiley & Sons, Inc. (1991), p. 919.
- [227] H. D. Kambezidis, **3** (2012), p. 27-83.
- [228] S. A. Kalogirou, *Elsevier*, **3** (2012), p. 1-25.
- [229] F. Benford, J. E. Back, *Trans Am Illumination Eng Society*, **34** (1939), p. 200.
- [230] W. M. O. Geneva, Switzerland: Secretariat of the World Meteorological Organization, ISBN **978-92-63-10008-5** (2008).
- [231] Y. Zhang, M. K. Ram, E. K. Stefanakos, D. Y. Goswami, *J. Nanomat.*, ID 624520, DOI: **10.1155/2012/624520** (2012).
- [232] X. Liu, X. Wu, H. Cao, R. P. H. Chang, *J. Appl. Phys.*, **95** (2004), p. 3141
- [233] A. R. Bari, L. A. Patil, I. G. Pathan, D. N. Surawanshi, D. S. Rane, *Procedia Materials Science*, **6** ( 2014 ), p. 1798 - 1804.
- [234] T. M. Sabine, S. Hogg, *Acta Crystallogr. Sec. B*, **25** (1969), p. 2254.
- [235] K. A. Alim, V. A. Fonoberov, M. Shamsa and A. A. Balandin, *J. Appl. Phys.*, **97** (2005), p. 124313.
- [236] T. Minami, H. Sato, K. Ohashi, T. Tomofuji, S. Taka, *J. Cryst. Growth*, **117** (1992), p. 370.
- [237] H. M. Ismail, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **21** (1991), p. 315.
- [238] V. Parthasarathi, G. Thilagavathi, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, **3** (2011), p. 392.
- [239] A. Becheri, M. Durr, P.L Nostro, P. Baglioni, *Nanopart J. Res.*, **10** (2008), p. 679.
- [240] P. Kubelka, F. Munk, *Zh. Tekh. Fiz.*, **12** (1931), p. 593.
- [241] A. E. Morales, E. S. Mora, U. Pal, *Rev. Mexicana Fis.*, **53** (2007), p. 18.
- [242] S. Tachikawa, A. Noguchi, T. Tsuge, M. Hara, O. Odawara, H. Wada, *Materials*, **4** (2011), p. 1132-1143.
- [243] J. Tauc, R. Grigorovichi, A. Vancu, *Phys. Status Solidi*, **15** (1966), p. 627.
- [244] Y.L. Zhang, Y. Yang, J. Zhao, W. Song, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **51** (2009), p.198-203.
- [245] P. Vlazan, **C.-V. Irina-Moisescu**, I. Miron, P. Sfirloaga, I. Grozescu, *Nonconventional Technologies Review, Romania* (2014).
- [246] P. Vlazan, **C. Irina-Moisescu**, I. Miron, P. Sfarloaga, I. Grozescu, *Optoelectronics and advanced materials – rapid communications*, **9** (2015), p. 1139 - 1142.

- [247] R. Viswanatha, T. G. Venkatesh, C. C. Vidyasagar, Y. Arthoba Nayaka, Archives of Applied Science Research, **4** (2012), p. 480-486.
- [248] S. Suwanboon, A. Amornpitoksuk, A. Haidoux, J.C. Tedenac, J. Alloys Compd., **462** (2008), p. 335.
- [249] P. Vlazan, D.H. Ursu, **C. Irina-Moiescu**, I.Mirona, P. Sfirloaga, E. Rusu, Materials Characterization, **101** (2015), p. 153-158.
- [250] K. V. K. Rao, S. V. Nagender Naidu, L. Iyengar, J. Am. Ceram. Soc., **53** (1970), p. 124.
- [251] A. M. Asiria, M. S. Al-Amoudic, S. A. Bazaidc, A. A. Adamc, K. A. Alamrya, S. Anandand, Journal of Saudi Chemical Society, **18** (2014), p. 155-163.
- [252] J. B. Naceur, M.Gaidi, F.Bousbih, R.Mechiakh, R. Chtourou, Current applied physics, **12** (2012), p. 422-428.
- [253] D. P. Macwan, N. D. Pragnesh, S. Chaturvedi, Journal of Materials Science, **46** (2011), p. 3669-3686.
- [254] A. M. Luis, M. C. Neves, M. H. Mendonça, O. C. Monteiro, Materials Chemistry and Physics, **125** (2011), p. 20-25.
- [255] L. Wenzhang, J. Li, X. Wang, Q. Chen, Applied Surface Science, **256** (2010), p. 7077-7082.
- [256] L. Wan, Y. Gao. X. Xia, Q. Deng, G. Shao, Mater. Res. Bull., **46** (2011), p. 442.
- [257] H. Zhou, Y. Qu, T. Zeid and X. Duan, Energy Environ. Sci., **5**(2012), p. 6732-6743.
- [258] R. Wang, G. Jiang, Y. Ding, Y. Wang, X. Sun, X. Wang and W. Chen, ACS Appl. Mater. Interfaces, **3**(2011), p. 4154-4158.
- [259] Z. Zheng, W. Xie, Z. S. Lim, L. You, J. Wang, Scientific Reports, **4** (2014), p. 5721.
- [260] I. A. Ji, M. J. Park, J.Y. Jung, M.J. Choi, Y.W. Lee, J.H. Lee, J.H. Bang, Bull. Kor. Chem. Soc., **33** (2012), p. 2200-2206.
- [261] D. Shaoa, H. Sunb, G. Xinb, J. Lianb, S. Sawyer, Applied Surface Science, **314** (2014), p. 872-876.
- [262] Y. Wang, Q. Wang, X. Zhan, F. Wang, M. Safdar, J. He, Nanoscale, **5**(2013), p. 8326-8339.
- [263] O. Lupana, V. M. Guérina, I. M. Tiginyanub, V. V. Ursakib, L. Chowc, H. Heinrichc, T. Pauportéa, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **211** (2010), p. 65-73.
- [264] D. Shaoa, H. Sunb, G. Xinb, J. Lianb, S. Sawyer, Applied Surface Science **314** (2014), p. 872-876.
- [265] S.M. Hsu , S.W. Yung , Yi-Chuan Hsu , F.B. Wu , Chuni Fu , Y.S. Lai , Yi-Mu Lee, Ceramics International, **42** (2016), p. 4019-4025.
- [266] Knorr Fritz J, Mercado Candy C, McHale Jeanne L (2008) Trap-state distributions and carrier transport in pure and mixed-TiO<sub>2</sub>:influence of contacting solvent and interphasial electron transfer. J Phys Chem C 112:12786-12794
- [267] Wan YW, Chang YM, Ting JM (2010) Room-temperature synthesis of single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> nanowires. Cryst Growth Des 10:1646-1651
- [268] Nick S (2006) Is the band gap of pristine TiO<sub>2</sub> narrowed by anion and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts. J. Phys Chem B 110:24287-24293
- [269] Yu JC, Yu J, Ho W, Jiang Z, Zhang L (2002) Effects of F- doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders. Chem Mater 14:3808-3816

- [270] F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N. G. Romanov, D.M. Hofmann, B. K. Meyer, *Physica*, **B 340** (2003), p. 201–204.
- [271] M. Willander, O. Nur, J. R. Sadaf, M. I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, I. Hussain, *Materials*, **3** (2010), p. 2643-2667.
- [272] H. A. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta, H. K. Cho, *J. Appl. Phys.*, **105** (2009), p. 013502.
- [273] P. Susmita, *Appl Nanosci*, **4** (2014), p. 839–847.
- [274] J. Mattila, R. M. Nieminen, *Phys. Rev.*, **B 55** (1997), p. 9571–9576.
- [275] M. A. Kanjwal, N. A. M. Barakat, F. A. Sheikh, S. J. Park, H. Y. Kim, *Macromol. Res.*, **18** (2010), p. 233–240.
- [276] A. Shalaby, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, Y. Dimitriev, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, **48** (2013), p. 585-590.
- [277] L.G. Devi, N. Kottam, B.N. Murthy, S.G. Kumar, *J Mol Catal A: Chem* **328** (2010), p.44–52.
- [278] Yu.P. Gnatenko, P.M. Bukivskij, A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, M.M. Kolesnyk, V.V. Kosyak, H. Khlyap, *Journal of Luminescence*, **132** (2012), p. 2885–2888.
- [279] Q. Zhang, W. Fan, L. Gao, *Applied Catalysis B: Environmental* **76** (2007), p. 168-173.
- [280] M. Gratzel, *J. Photochem. Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **4** (2003), p. 145-153.
- [281] <http://www.sigmaaldrich.com>
- [282] <https://www.solaronix.com> - Toby Meyer. Solaronix SA, Rue de l'Ouriette 129, CH-1170 Aubonne, Switzerland, 2005
- [283] M. Ziolek, I. Tacchini, M.T. Martinez, X. Yang, L. Sun, A. Douhal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011), p. 4032–4044
- [284] F. Pichot, R. Pitts, B. Gregg, *Langmuir*, **16** (2000), p. 5626–5630.
- [285] Y. Liu, H. Wang, H. Shen, W. Chen, *Appl. Environ.*, **87** (2010), p. 436–441.
- [286] H.P. Lu, C.-Y. Tsai, W.N. Yen, C.-P. Hsieh, C.-W. Lee, C.-Y. Yeh, E.W.G. Diau, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009), p. 20990–20997.
- [287] R.G. Gordon, *Criteria for Choosing Transparent Conductors*, *MRS Bulletin*, **25** (2000), p. 52-57.
- [288] K. Ellmer, R. Mientus, *Thin Solid Films*, **516** (2008), p. 4620-4627.
- [289] G. Syrokostas, M. Giannouli, P. Yianoulis, *Renew. Environ.*, **30** (2009), p. 1759–1764.
- [290] M.Y.A. Rahman, A.A. Umar, R. Taslim, M.M. Salleh, *Electrochimica Acta*, **88** (2013), p. 639–643.
- [291] T.P. Chou, Q.F. Zhang, G.Z. Cao, *J Phys Chem C.*, **111** (2007), p. 18804–18811.
- [292] J. Tornow, K. Schwarzburg, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007), p. 8692.
- [293] F. P. Yan, L.H. Huang, J.S. Zheng, J. Huang, Z. Lin, F. Huang, M.D. Wei, *Langmuir*, **26** (2010), p. 7153–7156.
- [294] M. Giannouli, G. Syrokostas, and P. Yianoulis, *Progress in Photovoltaics*, **18** (2010), p. 128–136.
- [295] S. K. Dhungel, J. G. Park, *Renewable Energy*, **35** (2010), p. 2776-2780.
- [296] D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J. F. Guillemoles, I. Riess, *J. Phys. Chem.*, **B, 104** (2000), p. 2053–2059.
- [297] S. Kambe, S. Nakade, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002), p. 723–728.
- [298] P.C. Ribeiro P.C. et al., *Materials Research*, **16** (2013), p. 468-472.

- [299] H. Yang, K. Zang, R. Shi, X. Li, X. Dong, Y. Yu., *Journal of Alloys and Compounds*, **413** (2006), p. 302-306.
- [300] G. Li, C. P. Richter, R. L. Milot, L. Cai, C. A. Schmuttenmaer, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, V. S. Batista, *Dalton Trans.*, (2009), p.10078-10085.
- [301] D. C. Hurum, A. G. Agrios, S. E. Crist, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **150** (2006), p. 155-163.
- [302] J.M. Herman, *Catalysis Today*, **53** (1999) , p. 115-129.
- [303] S.Yanagida, T. Kitamura, Y. Wada, Elsevier, Amsterdam, **ISBN : 0-444-51091-5** (2003), pp. 83-104.
- [304] X. Jiangbin, Y. Shozo, *Solar Energy*, **85** (2011), p. 3143-3159.
- [305] R. Rao, V. Dutta, *Nanotechnology*, **19** (2008), p. 445712-445721.
- [306] S. Nakade, T. Kanzaki, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005), p. 3480-3487.
- [307] 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.*, **34** (2005), p. 4351-4353.
- [308] M. Y. Song, D. K. Kim, S. M. Jo, D. Y. Kim, *Synth. Met.*, **155** (2005), p. 635-638.
- [309] M.K.I. Senevirathne, P.K.D. Pitigala, V. Sivakumar, P.V.V. Jayaweera, A.G.U. Perera, K. Tennakone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **195** (2008), p. 364-367.
- [310] K. Keis, C. Bauer, G. Boschloo, A. Hagfeldt, K. Westermark, H. Rensmohr, H. Siegbahn, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **148** (2002), p. 57-64.
- [311] D.W. Bahnemann, *Israel J. Chem.*, **33** (1993), p. 115-136.
- [312] K. E. Kim, S. R. Jang, J. Park, R. Vittal, K. J. Kim, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **91** (2007), p. 366.
- [313] S. J. Roh, R. S. Mane, S. K.Min,W. J. Lee, C. D. Lokhande, S. H. Han, *Appl.Phys. Lett.*, **89** (2006), p. 253512.
- [314] K. Ahmadi, A. A. Ziabari, K. Mirabbaszadeh, A. Ahadpour Shal, *Bull. Mater. Sci.*, **38** (2015), p. 1-7.
- [315] Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou and C. Cao, *Adv. Mater.*, **21** (2009), p. 4087-4108.