

I.O.S.U.D. Universitatea Politehnica Timișoara
Școala doctorală de studii inginerești

**OXIZI ȘI NANOCOMPOZITE DE TIP *CORE/SHELL*, CU DIFERITE
CONFIGURAȚII, ÎN SISTEMUL $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, PENTRU APLICAȚII ÎN
ENERGETICA SOLARĂ**

Ingineria Materialelor

Rezumat

Semiconductorii oxidici, categorie din care fac parte oxidul de zinc, ZnO, și dioxidul de titan, TiO₂, au primit o atenție sporită în ultimele decenii, datorită proprietăților lor fotocatalitice, utile în numeroase aplicații [1-2], printre acestea se numără și energie solară.

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].

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^{II}B^{VI}, unde A este un element bivalent și B este un element hexavalent, au energia de activare în intervalul 1-3 eV [7], rezistivitate electrică scăzută și tranziții electronice directe bandă-bandă [8].

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.

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^{II}B^{VI}), 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.

Dioxidul de titan (TiO₂) 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 TiO₂ 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. TiO₂ este un semiconductor cu banda interzisă directă largă care se obține și se manipulează ușor, este netoxic și este puțin costisitor [45]. În stare naturală prezintă în trei forme cristaline: anatas (tetragonal), rutil (tetragonal), brookit (ortorombic) [46].

Unirea celor doi semiconductori într-o structură de tip miez-înveliș (core/shell) conduce la obținerea unui semiconductor cu proprietăți unice. Semiconductorii de tip core/shell cu dimensiuni nanometrice ale particulelor, sub 100 nm, au fost mult studiați 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. Nanomaterialele core/shell conțin cel puțin două materiale semiconductoare într-o structură de tip „ceapă” [87]. 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 un număr de sinteze chimice tot mai mare ale acestor nanomateriale. Scopul fiind acela de a fi utilizate în diferite aplicații

Lucrarea de față, intitulată **Oxizi și nanocompozite de tip core/shell, cu diferite configurații, în sistemul TiO₂-ZnO, pentru aplicații în energetica solară**, este structurată în două părți. Partea I, cuprinde capitolele 1-4 și este axată pe studiul teoretic al semiconductorilor ZnO, TiO₂, 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 energetica solară.

Capitolul 1 prezintă considerații generale privind nanomaterialele de ZnO, TiO₂, 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, TiO₂, 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 condiții meteorologice favorabile propagării radiației solare sau iradierea.

Pentru a studia climatologic un anumit teritoriu este necesară elaborarea unui studiu privind datelor 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 le-am studiate prin diferite metode de caracterizare.

Capitolul 6 cuprinde datele experimentale privind obținerea pulberilor de TiO₂ 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 TiO₂.

Capitolul 7 descrie cum prin două metode de sinteză, precipitarea și metoda hidrotermală, am obținut heterostructuri de tip core/shell ce au în componența lor ZnO și TiO₂, oxizi semiconductori cu bandă interzisă largă (3,37 eV, respectiv 3,2 eV). Am obținut heterostructuri de tip core/shell ZnO/TiO₂, unde ZnO este miez iar TiO₂ înveliș, dar și heterostructuri de tip core/shell TiO₂/ZnO, unde TiO₂ este miez iar ZnO înveliș.

Capitolul 8 conține partea care prezintă rezultate obținute în cadrul testărilor nanomaterialelor preparate și caracterizate în teză pentru realizarea celulelor solare sensibilizate cu colorant având ca semiconductori pulberile nanocristaline de ZnO și TiO₂ și heterostructurile de tip core/shell ZnO/TiO₂, TiO₂/ZnO.

Eficiența 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 obținut o eficiență cuantică mai bună pentru celulelor solare cu strat semiconductor TiO₂ față de cele cu strat semiconductor de ZnO. Acest rezultat l-am pus pe seama interacțiunii dintre atomi 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.

Am obținut o eficiență fotocatalitică mai ridicată pentru heterostructurile de tip core/shell în rol de semiconductoare au atunci când material utilizat pentru straturile exterioare are banda interzisă mai mare față de cea a stratului interior.

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

Bibliografia cuprinde 315 de trimiteri bibliografice.

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

Reactanții folosiți pentru sinteza probelor sunt:

- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (azotat de zinc hexahidrat) de puritate 99%, achiziționat de la firma Merck
- $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ (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 colorant s-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 $7 \Omega/\text{cm}^2$ 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, $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$, (lamelă de sticlă FTO), peste care s-a depus platină prin descompunerea termică a soluției de acid hexacloroplatinic (H_2PtCl_6) în isopropanol calcinat la 450°C , timp de 15 minute

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

- cuplul redox iodură-triiodură (I^-/I_3^-) - soluția compusă din 0,5 M iodură de litiu (LiI), 0,05 M iod molecular (I_2), 5 ml acetonitril (CH_3CN) 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 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

Referințe:

- [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. Kadhum, 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.
- [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.
- [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.
- [86] M. Li, T. S. Mayer, J. A. Sioss, C. D. Keating, R. B. Bhiladvala, *Nano Lett.*, **7** (2007), p. 3281.