



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00454

(22) Data de depozit: 22/06/2018

(41) Data publicării cererii:
30/12/2019 BOPI nr. 12/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• MICLAU MARINELA NICOLETA,
ALEEA STUDENȚILOR NR.25, BL.G,
AP.309, TIMIȘOARA, TM, RO;
• URSU DANIEL HORĂȚIU,
STR. LEV TOLSTOI NR. 13, AP. 19,
TIMIȘOARA, TM, RO

(54) CELULĂ SOLARĂ SENSIBILIZATĂ CU COLORANT DE TIP P INTEGRALĂ, PE BAZĂ DE OXID CUPROS, ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTEIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o celulă solară sensibilizată cu colorant de tip p-DSSC și la un procedeu de obținere a acesteia. Celula solară, conform invenției, este formată dintr-un fotocatod (3) pe bază de material de tip oxid cupros, depus pe o sticlă (1) având un strat de sticlă tip FTO (2), un contraelectrod (7) pe bază de oxid cupros, crescut pe un substrat (8) de cupru metalic, un electrolit (6), un colorant de tip p (4) și un polimer (5) de etanșare. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza hidrotermală pentru prepararea fotocatodului și contraelectrodului la temperatura de 180°C, prepararea electrolitului și etanșarea ansamblului cu polimer uzual la temperatura de 100°C, celula rezultată având o tensiune de mers în gol a celulei, Voc, îmbunătățită.

Revendicări: 3
Figuri: 4

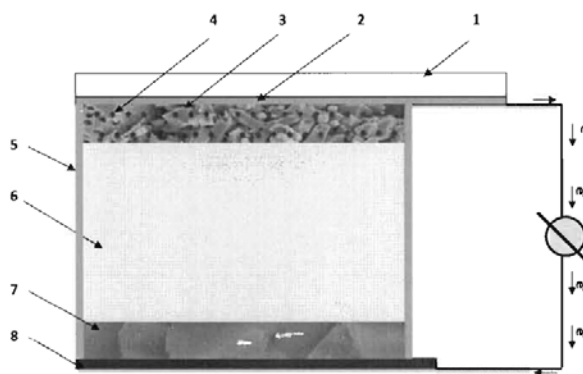


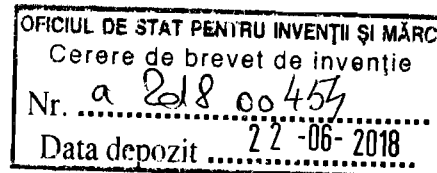
Fig. 1



36

CELULA SOLARA SENSIBILIZATA CU COLORANT DE TIP P INTEGRALA PE BAZA DE OXID CUPROS ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTEIA

M. Miclău, D. Ursu



Invenția se referă la o celulă solară sensibilizată cu colorant de tip p (p-DSSC) integrală pe bază de oxid cupros (Cu_2O), precum și la procedeul de obținere a acesteia.

Ca și alternativă la celulele convenționale pe bază de siliciu, a treia generație de celulele solare, și anume sensibilizate cu colorant (DSSCs) au atras un interes major de cercetare, datorită costurilor de producție scăzute și caracterului ecologic. Recent, Grätzel și colaboratorii au atins un randament record mondial al celulelor de "tip n-DSSC" și anume, 12,3%, utilizându-se porfirina ca și colorant sensibilizat și fotoanodul pe bază de TiO_2 . Cu toate acestea, comercializarea de DSSCs este încă la început, datorită eficienței lor relativ scăzute, dar și a costurilor încă ridicate datorate materialelor utilizate. Îmbunătățirea eficienței de conversie a energiei DSSC-urilor până la 15% este de o importanță critică în aplicarea la scară industrială a acestor tipuri de celule fotovoltaice, care sunt ieftine și nu afectează mediul înconjurător.

Cercetarea celulelor solare de tip p-DSSC este un domeniu relativ tânăr, iar eficiența lor mai trebuie îmbunătățită: cea mai mare valoare a eficienței, pentru celulele de tip p-DSSC pe bază de NiO raportată până în prezent este de 1,30%. Sub formă de filme subțiri, NiO prezintă mai multe dezavantaje: absorbție semnificativă a luminii în domeniul vizibil (30–40%), V_{oc} este mic, conductivitate scăzută (2-3 ori mai mică decât cea a TiO_2) și imposibilitatea de a ajunge la o absorbanță semnificativă, dacă coloranții nu au un coeficient de extincție foarte mare (peste $4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Așadar, utilizarea de fotocatozi foarte eficienți pentru celulele de tip p-DSSC solicită crearea unor semiconductori de tip p alternativi, cu transparență optică mai bună, suprafață mare, afinitate chimică mare de suprafață, mobilitate mare a golurilor, abundență naturală și costuri reduse.

Oxidul cupros (Cu_2O) a atras atenția considerabil, deoarece cuprul este unul dintre cele mai importante elemente din tehnologiile moderne și este disponibil imediat și în cantități industriale. Până acum, cu același electrolit și

colorant, cea mai buna eficiență raportată la celulele solare de tip p-DSSC pe baza de oxid de cupru este 0,03%.

De asemenea, înlocuirea platinei utilizate în construirea contraelectrodului este o direcție de cercetare dezvoltată pentru reducerea costurilor de producție.

Inventia se refera la o celula solara sensibilizata cu colorant de tip p ce consta dintr-un fotocatod pe baza de material de tip oxid cupros (3) depus pe sticla (1) cu un strat de FTO (2) un contraelectrod pe baza de oxid cupros (7) crescut pe substrat de cupru metalic (8), un electrolit (6) și un colorant (4). Celula solara este sigilata cu ajutorul unei polimer (5) (**figura 1**).

Conform informatiilor gasite în literatura referitoare la celulele solare sensibilizate cu colorant de tip p, nu s-a raportat un p-DSSC integrala pe baza de oxid de cupru (ambii electrozi) până în prezent.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia este asigurarea unui material poros pentru fotocatod și a unui film subțire cu structura exfoliata pe substrat de cupru, ambele pe baza de oxid cupros, care sa permita realizarea unei celule solare sensibilizate cu colorant de tip p cu un V_{OC} îmbunătățit.

Materialul poros pe baza de oxid cupros elimina dezavantajele materialului NiO, prin aceea ca asigura o transparență optica mai buna, banda interzisa mica, suprafata specific mare, afinitate chimica mare de suprafata și mobilitate mare a golurilor. De asemenea, utilizarea filmului subțire de oxid cupros cu structura exfoliata pe substrat de cupru metalic ca și contraelectrod elimina costurile ridicate ale contraelectrodului pe baza de platina depusa pe FTO.

Soluția propusă este construirea unei celulele solare sensibilizate cu colorant de tip p, integrala pe baza de oxid cupros pentru îmbunătățirea V_{OC} și reducerea costurilor de producție.

O alta solutia propusa consta în utilizarea unui material poros cu doua tipuri de morfologii, și anume: „ancore”, având dimensiunea porilor de 2 – 3 μm și octaedrii cu dimensiunea porilor de 1 – 2 μm , pentru realizarea fotocatodului și a unui material cu morfologie de octaedrii deformați “exfoliați”, pentru realizarea contraelectrodului, ambele materiale fiind obținute in cadrul unei singure sinteze hidrotermale la temperatura de 180°C și timpul de reacție de 24 h.

Celula solara sensibilizata cu colorant de tip p integrala pe baza de oxid cupros conform inventiei prezinta avantajul ca se obtine un V_{OC} imbunatatit .

Metoda hidrotermala de obtinere a materialelor semiconductoare utilizate in constructia celulei solare de tip p-DSSC prezinta avantajul controlului dimensiunii si a morfologiei particulelor, asigurand reproductibilitatea acestor caracteristici structurale. Un alt avantaj este cresterea absorbtiei de colorant pe suprafata fotoelectrozilor datorita morfologiilor poroase specifice, cu efect direct asupra proprietatilor fotovoltaice ale celulei solare.

De asemenea, un alt avantaj conform inventiei este ca ambii electrozi (fotocatodul si contraelectrodul) se obtin direct dintr-o singura sinteza hidrotermala.

Astfel, solutia propusa de inventie rezolva principalele probleme tehnologice ridicate de performantele celulei solare sensibilizate cu colorant de tip p-DSSC, si anume:

- a. Imbunatatirea V_{OC} -ului, prin utilizarea unui contraelectrod pe baza de oxid cupros crescut direct pe un substrat de cupru metalic..
- b. Utilizarea unui material poros pe baza de oxid cupros cu doua tipuri de morfologii, si anume: „ancore”, avand dimensiunea porilor de 2 – 3 μm si octaedrii cu dimensiunea porilor de 1 – 2 μm , pentru realizarea fotocatodului
- c. Sinteza hidrotermala a ambelor materialelor semiconductoare pentru cei doi electrozi in cadrul unui singur experiment, utilizand temperaturi mici de reactie.
- d. Sinteza hidrotermala asigura un mediu perfect ermetic, puritate a materialului obtinut de 100%, controlul dimensiunii si a morfologiei particulelor, dar si eliminarea cu desavarsire posibilitatii emanarii in atmosfera/mediul inconjurator a substantelor potential toxice, cat si reducerea costurilor de productie a materialului, consumurile energetice fiind doar o fractiune din consumurile in incintele deschise.
- e. Reducerea costurilor de productie prin:
 - utilizarea unor materiale ieftine pe baza de cupru,
 - obtinerea simultana a materialelor semiconductoare in cadrul unei singure sinteze hidrotermale la temperatura de 180°C,

Se prezinta în continuare un exemplu de realizare a inventiei referitor la construirea unei celulele solare sensibilizate cu colorant de tip p-DSSC integrala pe baza de materiale de tipul oxid cupros.

1. Construirea fotocatodului.

1.1. Sinteza materialului poros de tipul Cu_2O și a filmului de de tipul Cu_2O pe substratul de cupru metalic.

- a. S-au calculat si cântărit cantitățile de acetatul de cupru (II) (2,4g) și polivinilpirolidona - PVP (1.2g).
- b. Soluția obținută din amestecul celor doua materiale precursora în 30 ml de apa se transferata într-o autoclava de teflon de tip Morey, având un volum de 60 mL.
- c. Placăta de cupru cu dimensiunea de 20 x 20 x 0.5 mm de puritate 99% a fost spalata într-o soluție de 0.1 M HCl timp de 30 de minute, ultrasonata în alcool etilic timp de 20 minute si spalata cu apa distilata.
- d. Placăta de cupru este adăugată în autoclavă ca sursă de cupru metalic.
- e. Se inchide sistemul de autoclavare și se seteaza temperatura sistemului de încălzire astfel: creste până la valoarea de 180 °C cu viteza de 50 °C/h si apoi ramâne în acest regim 24 h;
- f. Racirea se face cu aceeași viteza de 50 °C/h;
- g. La sfârșitul procesului de sinteza, materialul de Cu_2O precipitat în soluție (materialul poros) și plăcuța de cupru pe care s-a depus un strat de Cu_2O se spala cu apa distilata si se usuca la temperatura de 80 °C timp de 4h.

Pentru confirmarea unicitatii fazei cristaline, a simetriei corespunzatoare grupului spatial $Pn-3m$ si a gradului de cristalinitate am utilizat difractia de raze X la temperatura ambianta, microscopia electronica de baleiaj a permis determinarea dimensiunii particulelor, a uniformitatii distributiei dimensionale a acestora și a structurii de tip poros cu doua tipuri de morfologii, și anume: „ancore”, având dimensiunea porilor de 2 – 3 μm și octaedrii cu dimensiunea porilor de 1 – 2 μm , pentru materialul precipitat din soluție (**figura 2a și b**) și a unui material cu morfologie de octaedrii deformați “exfoliați” pentru filmul subțire de Cu_2O depus pe substratul de cupru (**figura 2c**).

1.2. Prepararea pastei din materialul poros de tipul Cu_2O

- a. 0,05 g de material semiconductor se mojară într-un mojar de agat până la obținerea unei pudre fine ;
- b. Se adauga 0,1 mL acid acetic pentru a împiedica agregarea particulelor și se amesteca (2-3 minute) ;
- c. Se prepara o solutie de 0,075 g etil celuloza in 5 mL etanol, având rolul de reglare al vâscozității pastei, se adauga treptat în mojar peste materialul semiconductor, amestecând continuu timp de 2-3 minute ;
- d. Se adauga 1 mL a-terpineol pentru o mai buna dispersare a particulelor ;
- e. Se transfera amestecul într-un pahar Berzelius de 50 mL și se ultrasoneaza într-o baie cu ultrasunete timp de 30 minute pentru omogenizarea particulelor, apoi se agita pe o plita cu agitare magnetica la temperatura de 50°C și viteza de 350 rpm pentru evaporarea solventului până la obținerea unei paste cu vâscozitatea dorita.

1.3. Prepararea filmului de materialul poros de tipul Cu_2O prin metoda Doctor Blade

- a. Se depune pasta cu ajutorul unei forme rotunde pe o sticla de FTO avand dimensiunea de 1 cm^2 ;
- b. Filmul se lasa la uscat timp de 10 min la temperatura ambianta.
- c. Filmul se calcineaza la temperatura de 300°C , timp de 60 min ;

1.4. Prepararea fotocatodului pe baza de materialul poros de tipul Cu_2O , prin incarcarea cu colorant.

- a. Filmul obținut in etapa 1.3. este încălzit la temperatura de 100°C , timp de 25 minute;
- b. Se introduce într-o soluție 0,4 mM de colorant P1 în acetonitril pentru 24 de ore.

2. Construirea contraelectrodului

Se folosește fără alte etape tehnologice intermediare, filmul subțire de Cu_2O pe substrat de cupru obținut în etapa 1.1.

3. Prepararea electrolitului

- a. Pe o balanta analitica , intr-un pahar Berzelius (5mL) se cantaresc 0,27g (1M) 1-Butyl-3-methylimidazolium iodide -BMII ;
- b. Se cantaresc 0,05g (0,2M) I_2 si se adauga in paharul Berzelius ;
- c. Se adauga 0,04284g (0,6M) 4-tert-Butylpyridine-TBP;
- d. Se adauga 0,134g (0,5M) Lil ;
- e. Se adauga 1 mL acetonitril - AN ;
- f. Amestecul se ultrasoneaza intr-o baie cu ultrasunete timp de 5 minute si se agita pe o plita cu agitare magnetica pentru alte 5 minute pentru omogenizare.

4. Construirea celulei solare sensibilizate cu colorant de tip p-DSSC

- a. Fotocatodul poros de tipul Cu_2O a fost spalut cu acetonitril pentru a îndepărta surplusul de colorant
- b. Se realizeaza o gaura cu diametrul de 1mm în fotocatod pentru introducerea electrolitului.
- c. Se decupeaza un polimer (Meltonix 1170-60) având o suprafața de $1cm^2$ și o grosime de 60 μm cu rol de separator între fotocatod și contraelectrod.
- d. Polimerul introdus între fotocatod și contraelectrod se încălzește la temperatura de $100^{\circ}C$ pentru a se realiza etanșeitatea ansamblului .
- e. Se introduce electrolitul în spațiul lasat liber dintre fotocatod și contraelectrod în vacuum.
- f. Gaura realizata în fotocatod este sigilata cu un polimer care este de asemenea încălzit la temperatura de $100^{\circ}C$ pentru a se realiza etanșeitatea.
- g. Celula solara sensibilizata cu colorant de tip p-DSSC (**figura 3**)

Pentru a pune în evidență avantajele celulei solare sensibilizate cu colorant de tip p-DSSC conform invenției, a fost construită o celula solara sensibilizate cu colorant de tip *p* ce consta dintr-un fotocatod pe baza de material poros de Cu_2O (preparat ca la 1), contraelectrod de platina și electrolit (preparat ca la 3).

Testarea celulei solare sensibilizate cu colorant de tip p-DSSC integrala pe baza de oxid cupros comparativ celula solara sensibilizata cu colorant de tip *p* cu contraelectrod de platina, a demonstrat îmbunătățirea V_{OC} , în conformitate cu curbele I-V din **figura 4**.

Revendicari

1. Celula solara sensibilizata cu colorant de tip p (p-DSSC) integrala pe baza de oxid cupros (Cu_2O), **caracterizat prin aceea ca**, este constituita dintr-un fotocatod pe baza de material de tip oxid cupros (3) depus pe sticla (1) cu un strat de FTO (2) un contraelectrod pe baza de oxid cupros (7) crescut pe substrat de cupru metalic (8), un electrolit (6) și un colorant (4). Celula solara este sigilata cu ajutorul unei polimer (5) (figura 1).

2. Procedeu de obținere a celulei solare sensibilizate cu colorant de tip p integrala pe baza de oxid cupros (Cu_2O), **caracterizat prin aceea ca**, are urmatoarele etape:

I. Construirea fotocatodului.

1.1. *Sinteza materialului poros de tipul Cu_2O și a filmului de tipul Cu_2O pe substratul de cupru metalic.*

1.2. *Prepararea pastei din materialul poros de tipul Cu_2O , utilizând etil celuloza, a-terpineol și acid acetic pentru reglarea vâscozității pasteii.*

1.3. *Prepararea filmului poros de tipul Cu_2O prin metoda Doctor Blade, urmata de calcinarea la temperatura de 300°C , timp de 60 min.*

1.4. *Prepararea fotocatodului pe baza de Cu_2O poros, prin incarcarea cu colorant într-o soluție 0,4 mM de colorant P1 în acetonitril pentru 24 de ore.*

II. Construirea contraelectrodului.

Se folosește fără alte etape tehnologice intermediare, filmul subțire de Cu_2O pe substrat de cupru obținut în etapa 1.1.

III. Prepararea electrolitului, utilizând 1-Butyl-3-methylimidazolium iodide (1M), I_2 (0,2M), 4-tert-Butylpyridine (0,6M), LiI (0,5M) și 1 mL acetonitril.

IV. Construirea celulei solare sensibilizate cu colorant de tip p-DSSC integrala pe baza de oxid cupros, etanșeitatea celulei realizându-se prin aplicarea unui polimer (Meltonix 1170-60) având o suprafață de 1cm^2 și o grosime de $60\text{ }\mu\text{m}$ între fotocatod și contraelectrod, apoi ansamblul fiind încălzit la temperatura de 100°C . Electrolitul este introdus în spațiul lăsat liber între fotocatod și

contraelectrod în vacuum, spațiul fiind sigilat cu un polimer care este de asemenea încălzit la temperatură de 100 °C.

3. Procedeul conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, materialul de tip poros cu două tipuri de morfologii, și anume: „ancore”, având dimensiunea porilor de 2 – 3 μm și octaedrii cu dimensiunea porilor de 1 – 2 μm (materialul precipitat din soluție) și filmul subțire de Cu₂O depus pe substratul de cupru cu morfologie de tip octaedrii deformați “exfoliați” s-au obținut într-o singură sinteză hidrotermală la temperatura de 200°C și timpul de reacție de 24 h.

Figuri

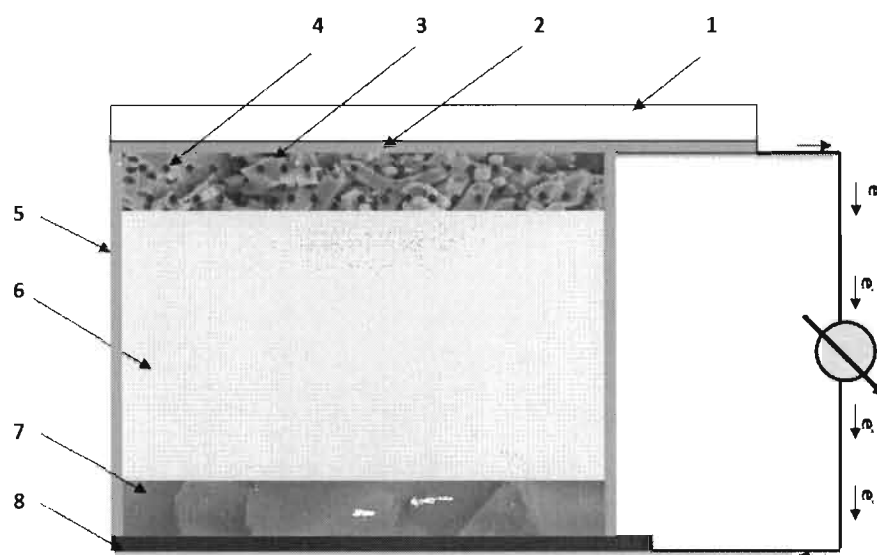


Figura 1. Schema celulei solare sensibilizate cu colorant de tip p-DSSC integrala pe baza de oxid cupros

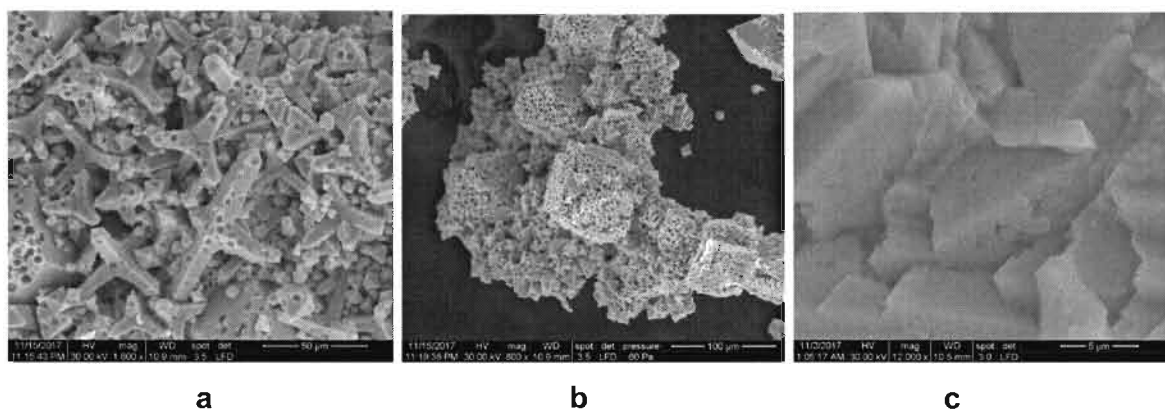


Figura 2, Imagini SEM ale morfologiei materialului poros de tip Cu_2O precipitat din soluție (a, b) și a filmului subțire de Cu_2O depus pe substratul de cupru (c).

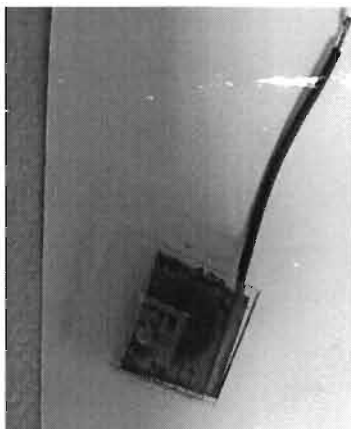


Figura 3. Celula solara sensibilizata cu colorant de tip p-DSSC integrala pe baza de oxid cupros

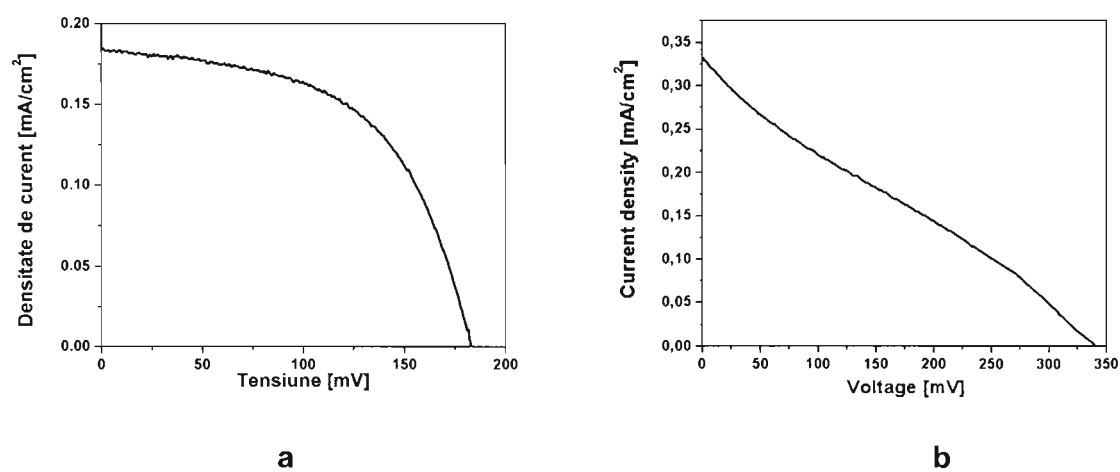


Figura 4. Curbele I-V ale celulei solare sensibilizate cu colorant de tip de tip p-DSSC integrala pe baza de oxid cupros cu contraelectrod de platina (a) și oxid cupros pe substrat de cupru (b)