



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00578

(22) Data de depozit: 14/09/2020

(41) Data publicării cererii:
30/03/2022 BOPI nr. 3/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE
MURGULESCU" AL ACADEMIEI ROMÂNE,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• ANASTASESCU CRINA,
BD.DIMITRIE CANTEMIR NR.2A, BL.P3,
SC.1, ET.3, AP.8, SECTOR 4, BUCUREȘTI,
B, RO;
• SANDULESCU ELENA ALEXANDRA,
STR.PRINCIPALĂ, NR.292, SAT PLOPU,
COMUNA PLOPU, PH, RO;

• STATE RĂZVAN NICOLAE,
ȘOS. PANTELIMON NR. 359, BL. B2,
AP. 32, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• PAVEL MONICA, STR.CORNETULUI,
NR.6, BL.20, SC.1, ET.1, AP.4, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SCARISOREANU GINA-MONICA,
STR.VOINICULUI, NR.5, MĂGURELE, IF,
RO;
• SCARISOREANU NICU DOINEL,
STR.VOINICULUI, NR.5, MĂGURELE, IF,
RO;
• BALINT IOAN, STR.BABEȘTI, NR.8,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35
alin.(20) din HG nr. 547/2008

(54) DEZVOLTAREA DE CELULE SOLARE CU PIGMENT (DSSC) PE BAZĂ DE TiO_2 MEZOPOROS MODIFICAT CU OXID DE CUPRU (CuO_x) CARE DEVIN MAI EFICIENTE CU TIMPUL DE UTILIZARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei celule solare cu pigment pe bază de TiO_2 mezoporos modificat cu CuO_x a cărei fotoreactivitate se îmbunătățește progresiv prin expunerea repetată la lumina solară simulată. Procedeu conform invenției constă în următoarele etape:

a) pe un suport comercial de sticlă acoperită cu oxid transparent semiconductor se depune prin imersare un strat de TiO_2 compact, obținut prin metoda sol gel, pornind de la precursorul de tetra - izopropoxid de titan și 2, 4 - Pentandiona, urmat de calcinarea acestuia în aer la 450°C , timp de 3 ore cu o viteză de încălzire de 1 grad/minut,

b) următorul strat este de TiO_2 mezoporos modificat cu CuO_x care a fost realizat prin depuneri imersare/uscare în vid și calcinări succesive la 450°C , timp de 3 h și viteză de încălzire 1 grad/minut, a unei suspensii conținând precursori ai TiO_2 și CuO_x , pentru obținerea suspensiei de TiO_2 mezoporos utilizându-se un amestec format din tetra - izopropoxid de Ti, alcool etilic, acid oxalic și apă căruia i s-a adăugat NH_3 soluție apoasă 25%, după care în suspensia obținută s-au introdus particule de Cu metalic așa încât să se atingă raportul procentual final al amestecului de oxizi $\text{TiO}_2/\text{CuO}_x = 11/1$, realizându-se trei depuneri succesive constând în imersare, uscare în vid, calcinare la 450°C timp de 3 h cu viteză de încălzire de 1 grad/minut,

c) se depune pigmentul, care este un complex comercial de ruteniu, prin impregnarea stratului de $\text{TiO}_2 - \text{CuO}_x$ mezoporos,

d) contraelectrodul s-a realizat prin depunerea unui precursor de Pt pe suportul de sticlă/TCO urmat de calcinarea în aer la 450°C timp de 1 oră,

e) suportul care conține fotoanodul se impregnează cu pigment și este suprapus cu contraelectrodul de Pt într-o structură de tip sandwich sigilată cu un film termosensibil de tip Meltonix, între cei doi suporti fiind introdus un electrolit non volatil pe bază de iod printr-un orificiu preformat al suportului de sticlă.

Revendicări inițiale: 1
Revendicări amendate: 1
Figuri: 6

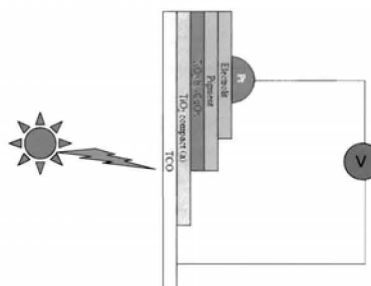


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Dezvoltarea de celule solare cu pigment (DSSC) pe baza de TiO_2 mezoporos modificat cu oxid de cupru (CuO_x) care devin mai eficiente cu timpul de utilizare

Inventia are ca obiect construirea de celule solare cu pigment pe baza de TiO_2 mezoporos nanostructurat (semiconductor fotoactiv), sintetizat prin metoda chimica umeda in prezenta acidului oxalic si modificat cu oxid de cupru, a caror eficienta pentru conversia energiei luminoase in energie electrica creste prin expunerea repetata la radiatia luminoasa (lumina solara simulata AM 1.5).

Este stiut faptul ca, in ultimele decenii, solutiile tehnologice pentru producerea de energie din surse regenerabile (cum ar fi lumina solara) sunt intens investigate. Astfel, au fost construite sisteme fotovoltaice foarte variate, cum ar fi cele pe baza de siliciu (implementate tehnologic pe scara larga) [S. Battersby, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 116 (1) (2019) 7–10], de CdTe si Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS), [M. Green, Y. Hishikawa, E. Dunlop, D. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A. Ho-Baillie, *Progress in Photovoltaics* 27 (1) (2019) 3–12], precum si celulele cu perovskiti (PSC) [M. Saliba, S. Orlandi, T. Matsui, S. Aghazada, M. Cavazzini, J.-P. Correa-Baena, P. Gao, R. Scopelliti, E. Mosconi, K.-H. Dahmen, F. De angelis, A. Abate, A. Hagfeldt, G. Pozzi, M. Graetzel, M.K. Nazeeruddin, *1* (2016) 15017.]. De asemenea, este cunoscut faptul ca s-au dezvoltat numeroase variante tehnologice ale acestor sisteme fotovoltaice prin modificarea sau inlocuirea componentelor principale cu materiale fotoactive mai ieftine si netoxice cum ar fi CuO . Astfel, s-a utilizat CuO in special pentru:

- inlocuirea siliciului [M. Ozga, J. Kaszewski, A. Seweryn, P. Sybilski, M. Godlewski, B.S. Witkowski, *120* (2020) 105279]

-ca si heterojonctiune p-CuO/nSi [S. Masudy-Panah, G. Dalapati, K. Radhakrishnan, A. Kumar, H. Tan *J. Appl. Phys.* 116 (7) (2014), 074501] sau p-CuO/ nZnO [R. Bhardwaj, R. Barman, D. Kaur, *Mater. Lett.* 185 (2016) 230–234]. Cele mai multe utilizari ale CuO in sistemele fotovoltaice se bazeaza pe capacitatea materialului de a transporta sarcinile pozitive (goluri) in celulele solare cu perovskiti [Z.H.Bakr, Q.Wali, A. Fakharuddin, L.Schmidt-Mende, T.M. Brown, R. Jose, *Nano Energy* 34 (2017) 271–305]. Aditivarea

celulelor solare cu pigment (DSSC) cu oxizi de cupru mai puțin întâlniți, s-a făcut mai ales ca și înlocuitor al platinei [C.Tsai, P.Fei, C.Lin, S.Shui, *Coatings* 8 (1) (2018) 21].

Din această perspectivă, utilizarea CuO_x ca și parte componentă a fotoanodului pe bază de TiO_2 mezoporos poate contribui la creșterea eficienței și competitivității economice a celulelor solare cu pigment (DSSC).

Acestea (DSSC) s-au dezvoltat cu precădere după 1990, ca și sisteme nu foarte costisitoare și optimizabile, având următoarele componente de bază: [Md. K.Nazeeruddin, Etienne Baranoff, Michael Gratzel: *Solar Energy* 85(2011) 1172-1178]:

- 1) Suport (sticlă) acoperit cu oxizi conductori transparenti (TCO)
- 2) Semiconductoare cu bandă largă de tipul: TiO_2 , SnO_2 , ZnO (fotoanod)
- 3) Pigment (complexi de ruteniu) reținuți pe semiconductoare
- 4) Electrolit conținând un cuplu redox
- 5) Contraelectrod (Pt)

Caracterul inovativ al prezentului patent constă în obținerea printr-o metodă chimică cu logistică facilă a unui fotoanod având ca și componentă fotoactivă principală sistemul oxidic - **TiO_2 modificat cu CuO_x** - care manifestă capacitate mare de reținere a pigmentului și conferă celulei solare dezvoltate proprietatea de a se condiționa și optimiza cu timpul de folosire, îmbunătățindu-și progresiv eficiența de captare a energiei solare.

Prezenta cerere de patent descrie :

I.-elementele utilizate pentru construirea celulelor solare, sinteza TiO_2 mezoporos fotoactiv și modificarea acestuia cu CuO_x ; asamblarea și caracterizarea morfo-structurală a componentelor enumerate

II.-caracterizarea funcțională a celulelor solare dezvoltate prin înregistrarea parametrilor fotovoltici obținuți prin expunere la iradiere luminoasă: intensitatea curentului, tensiune (curba fotocurent-tensiune), factor de umplere, eficiența conversiei energiei luminoase.

Exemplul 1.

Prezentarea schematica a unei celule solare DSSC pe baza de $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$ este realizata in **Figura 1.**(Arhitectura celulei solare de tip DSSC pe baza de $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$)

Astfel, pentru realizarea celulelor solare, pe un **suport** comercial de **sticla** acoperita cu **oxid transparent semiconductor** (TCO 22-7/LI, Solaronix) (Figura 2a) s-a depus prin imersare un strat de TiO_2 (a) compact (Figura 2b) obtinut prin metoda sol gel pornind de la precursorul de tetra-izopropoxid de titan si 2,4-Pentandiona [C. Anastasescu, N. Spataru, D. Culita, I. Atkinson, T. Spataru, V. Bratan, C. Munteanu, M. Anastasescu, C. Negrila, I. Balint, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 303–311]. Prezenta acestui strat are rolul de a impiedica contactul dintre oxidul transparent conductor si pigmentul care impregneaza materialul fotoactiv precum si de a reduce recombinarea sarcinilor electrice. Dupa depunerea gelului de TiO_2 (a) pe suportul de sticla/TCO, acesta a fost supus calcinarii in aer la 450°C , timp de 3h, cu o viteza de incalzire de 1 grad /minut.

Urmatoarea si cea mai importanta componenta a fotoanodului este reprezentata de TiO_2 mezoporos modificat cu CuO_x (Figura 2c). Acest strat a fost realizat prin depuneri (imersare / uscare la vid) si calcinari successive (450°C , timp de 3h, viteza de incalzire 1 grad /minut) ale unei suspensii continand precursori ai TiO_2 si CuO_x .

Pentru obtinerea suspensiei de **TiO_2 mezoporos** s-au utilizat:

tetra-izopropoxid de titan, alcool etilic, acid oxalic si apa. Acestui amestec i s-a adaugat NH_3 solutie apoasa 25%. In suspensia obtinuta s-au introdus particule de Cu metalic asa incat sa se atinga raportul procentual final al amestecului de oxizi $\text{TiO}_2/\text{CuO}_x = 11/1$. S-au facut 3 depuneri succesive constand in imersare, uscare la vid, calcinare la 450°C timp de 3h (viteza de incalzire 1 grad /minut).

Pigmentul utilizat, care a fost un complex comercial de ruteniu (Ruthenizer 535-bisTBA Solaronix), a fost depus prin impregnare stratul de $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$ mezoporos.

Contraelectrodul s-a realizat prin depunerea unui precursor de Pt (Platisol T/SP Solaronix) pe suportul de sticla/TCO urmat de calcinarea in aer la 450°C timp de 1ora, pentru a obtine nanoparticule active de Pt.

Suportul care contine **fotoanodul** (**sticla TCO/ TiO_2 compact(a) / TiO_2 mezoporos(b)- CuO_x**), a fost impregnat cu pigment si suprapus cu contraelectrodul de Pt intr-o structura de tip “sandwich”, sigilata cu un film termosensibil de tip Meltonix (Solaronix). Intre cei

doi suporti s-a introdus un electrolit non volatil continand un cuplu redox pe baza de iod (Mosalyte TDE 250 Solaronix) printr-un orificiu preformat al suportului de sticla (excesul fiind eliminat printr-un alt orificiu similar).

I. Identificarea si caracterizarea structurilor fotoactive s-a realizat prin

-Microscopie de forta atomica (**AFM**)

-Spectroscopie **UV VIS**

-Difractie de raze (**XRD**)

Se observa (Figura 3) o scadere a absorbantei specifice TCO dupa depunerea primului strat de TiO_2 (a) compact, insotita de deplasarea maximului de absorbtie spre domeniul vizibil al spectrului, deplasare accentuata in cazul depunerilor de TiO_2 mezoporos (b) si TiO_2 mezoporos(b)- CuO_x .

Compozitie (Faze cristaline)	Procent (%)	Dimensiune de cristalit (Å) (Metoda Williamson-Hall)
Anatas (TiO_2) -Fisa ICDD 00-021-1272	89	168.8
Tenorit (CuO)-Fisa ICDD 00-048-1548	7.4	179.2
Casiterit (SnO_2)-Fisa ICDD 00-041-1445	3.56	152.9

Tabel 1.Fazele cristaline identificate la fotoanodul din sticla TCO/ TiO_2 compact (a)/ TiO_2 mezoporos(b)- CuO_x prin difractie de raze X

Pentru fotoanodul pe baza de TiO_2 - CuO_x , sunt identificate fazele cristaline (Figura 4) si dimensiunea medie de cristalit (Tabelul 1).

II. Caracteristicile potential curent (I-V) si eficienta celulelor solare dezvoltate pe baza de TiO_2 - CuO_x

Evaluarea performantelor celulei solare s-a facut prin reprezentarea curbelor curent(A)/tensiune(V) (**Figura5**) din care a fost calculata eficienta de captare si transformare a energiei solare in energie electrica (**Figura 6**)

Măsurătoare	Voc / V	Isc / mA	Jsc /mA cm ⁻²	I _{max} / mA	Vmax / V	P _{max} / mW	Factor de umplere / %	Eficiență / %
1	0,75	5,1	2,33	3,9	0,58	2,27	59,33	1,03
2	0,74	5,2	2,37	4,0	0,58	2,29	59,13	1,04
3	0,78	4,4	2,01	3,8	0,61	2,30	66,97	1,05
4	0,76	5,3	2,39	4,1	0,59	2,41	60,31	1,10
5	0,78	4,4	2,00	3,8	0,61	2,34	68,56	1,06
6	0,75	5,9	2,69	4,4	0,58	2,54	57,16	1,15
7	0,74	6,0	2,72	4,4	0,57	2,51	56,60	1,14
8	0,74	5,9	2,69	4,4	0,57	2,49	56,94	1,13
9	0,77	4,6	2,10	4,0	0,61	2,40	67,22	1,09
10	0,76	5,6	2,55	4,3	0,59	2,52	59,36	1,15
11	0,74	6,1	2,78	4,5	0,57	2,53	55,85	1,15
12	0,74	6,2	2,80	4,5	0,56	2,52	55,54	1,14
13	0,74	6,1	2,77	4,5	0,56	2,51	56,01	1,14
14	0,77	4,5	2,02	3,9	0,61	2,38	69,08	1,08
15	0,76	5,6	2,54	4,3	0,59	2,52	59,74	1,15

Tabel 2 Parametrii experimentali masurati la o celula de tipul TiO₂-CuO_x expusa la lumina solara simulata (AM 1.5, 1000 W m⁻²); V_{oc} = tensiunea de circuit deschis, I_{sc}= curentul de scurt circuit, I_{SC} =densitatea de curent, I_{max}=curentul maxim, P_{max}=puterea maxima.

Se observa (Tabelul 2, Figura 5, Figura 6) ca eficienta celulei solare de tip DSSC pe baza de TiO₂-CuO_x creste progresiv cu timpul de expunere la lumina solara simulata si se stabilizeaza in jurul valorii de 1,15%.

Dezvoltarea de celule solare cu pigment (DSSC) pe baza de TiO_2 mezoporos modificat cu oxid de cupru (CuO_x) care devin mai eficiente cu timpul de utilizare

Autori: Anastasescu Crina, Sandulescu Elena Alexandra, State Razvan Nicolae,
Pavel Monica, Scarisoreanu Gina-Monica, Scarisoreanu Nicu Doinel,
Balint Ioan

Revendicari

Revendicarea 1.

1. Procedeu de obtinere a fotoanodului unei celule solare cu pigment (DSSC) pe baza de TiO_2 mezoporos modificat cu CuO_x a carui fotoreactivitate se imbunatateste progresiv prin expunerea repetata la lumina solara simulata (AM 1.5).

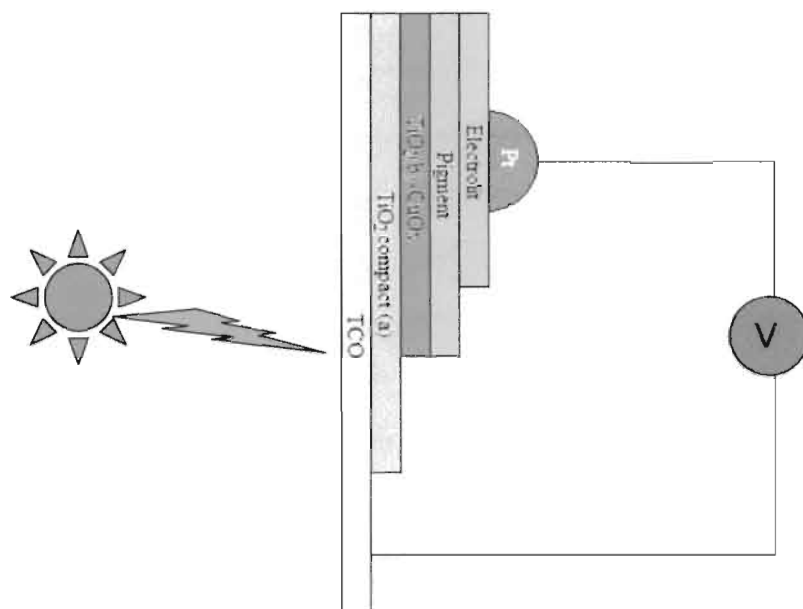


Figura 1. Arhitectura celulei solare de tip DSSC pe baza de $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$

Figura 2a Imagine topografica AFM a suportului de sticla TCO (nanoparticule de 50 – 100 nm)	Figura 2b Imagine topografica AFM capturata la marginea suportului de sticla TCO / $\text{TiO}_2\text{compact(a)}$ (grosimea stratului de ~ 300 nm)	Figura 2c Imagine topografica AFM a suportului de sticla TCO / <math>\text{TiO}_2\text{compact (a) / $\text{TiO}_2\text{mezoporos(b)-CuO}_x$</math> (strat nanostructurat cu grosimea de ~ 300nm)

Figura 2 a), b), c)- AFM (microscopie de forta atomica)

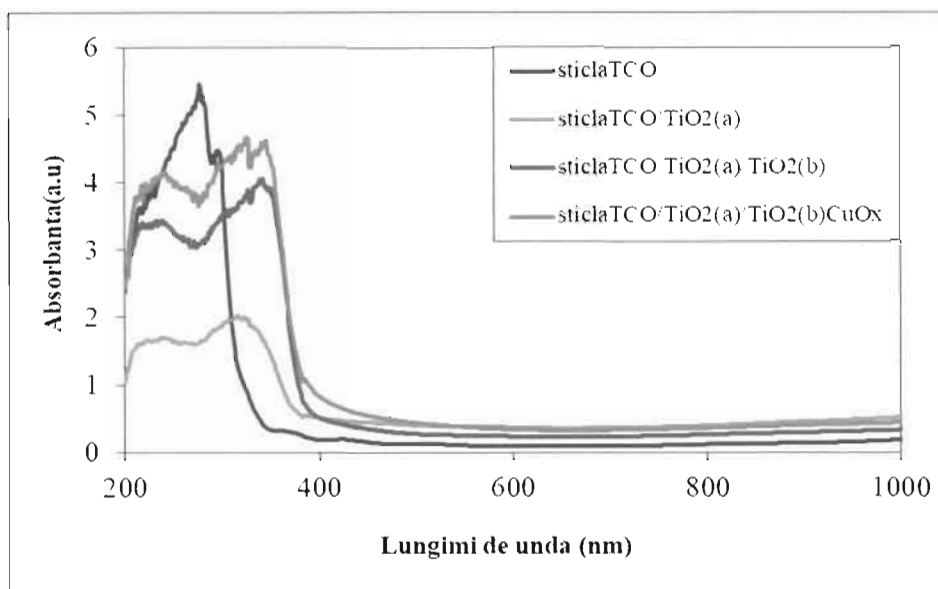


Figura 3 Spectrele UV VIS ale componentelor fotoactive din structura fotoanodului

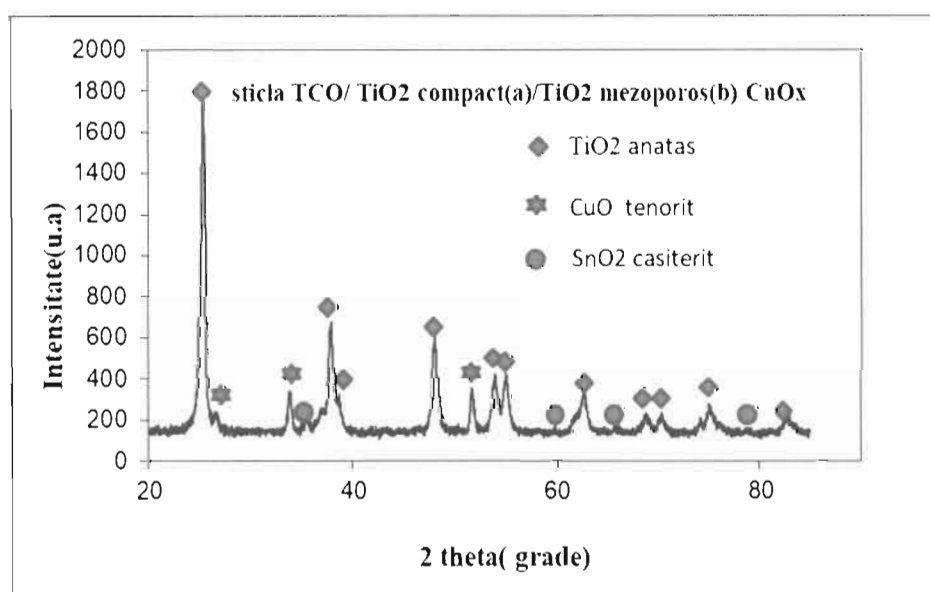


Figura 4. Difractograma de raze X pentru sistemul sticlă TCO/TiO₂ compact(a)/TiO₂ mezoporos(b)-CuOx

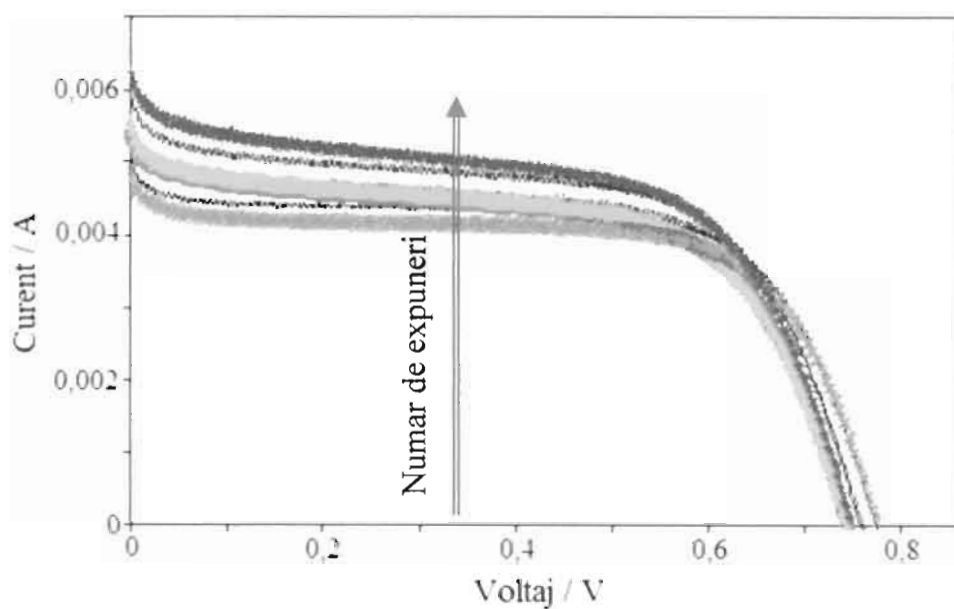


Figura 5. Caracteristicile I-V ale celulelor solare pe baza de $\text{TiO}_2.\text{CuOx}$ functie de numarul de masuratori (timp de expunere la lumina solara simulata).

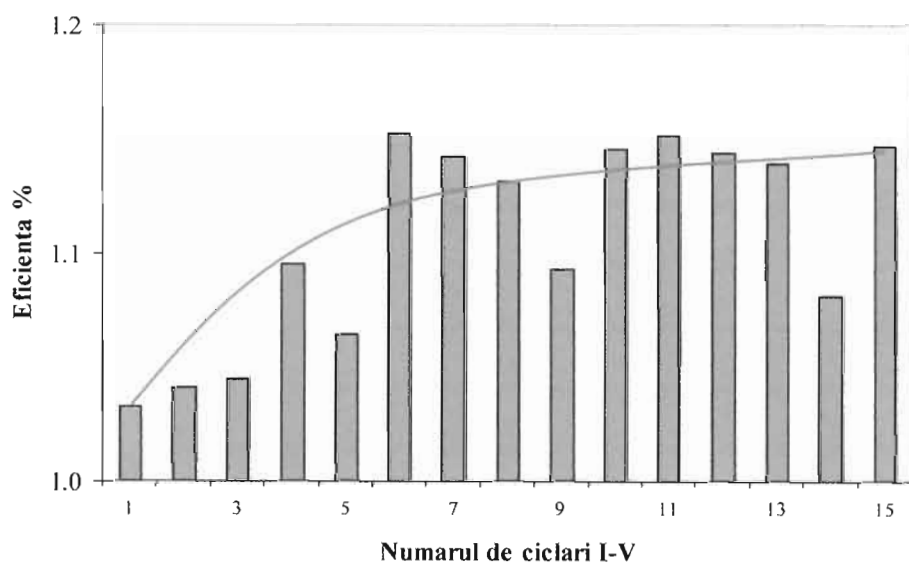


Figura 6 Cresterea eficientei de captare a energiei solare cu timpul de expunere la lumina solara simulata

Revendicari

Revendicarea 1.

1.Procedeu de obtinere a unui fotoanod eficient pentru o celula solara cu pigment pe baza de TiO_2 mezoporos modificat cu CuO_x , **caracterizat prin aceea ca** are urmatoarele etape : **a)** pe un suport comercial de sticla acoperita cu oxid transparent semiconductor se depune un strat de TiO_2 compact obtinut prin metoda sol gel **b)** se adauga un strat de TiO_2 mezoporos modificat cu CuO_x in raport 11/1, obtinut prin depuneri succesive ale unei suspensii continand precursori ai TiO_2 si CuO_x **c)** se depune pigmentul, un complex comercial de ruteniu, prin impregnarea stratului de $\text{TiO}_2\text{-CuO}_x$ mezoporos **d)** se realizeaza contraelectrodul prin depunerea unui precursor de Pt pe suportul de sticla/TCO si calcinare in aer **e)** se suprapune atat suportul continand fotoanodul impregnat cu pigment cat si contraelectrodul de Pt intr-o structura de tip sandwich sigilata cu un film termosensibil, intre cei doi suporti fiind introdus un electrolit non volatil pe baza de iod.