

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00364

(22) Data de depozit: 23/05/2018

(41) Data publicării cererii:  
28/09/2018 BOPI nr. 9/2018

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA MATERIALELOR- INCDFM  
BUCUREȘTI, STR.ATOMIȘTILOR NR.405A,  
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:  
• PINTILIE IOANA, STR. ALUNIȘ NR. 10,  
MĂGURELE, IF, RO;  
• TOMULESCU ANDREI GABRIEL,  
SAT OEȘTI, NR.110, COMUNA CORBENI,  
AG, RO;  
• LEONAT LUCIA NICOLETA,  
STR.GALATA, NR.46, BL.2, SC.2, ET.1,  
AP.38, VOLUNTARI, IF, RO;

• STANCU VIORICA, STR. VLĂDEASA,  
NR.3, BL.C68, SC.1, AP.2, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• BEȘLEAGĂ STAN CRISTINA,  
CALEA 13 SEPTEMBRIE, NR.216, BL.V46,  
SC.1, AP.12, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• TOMA VASILICĂ,  
STR. ALBĂSTRELELOR, NR.1, BL.B10,  
SC.1, ET.3, AP.11, MĂGURELE, IF, RO;  
• DUMITRU VIOREL GEORGEI,  
STR.BREBENEI NR.3, BL.5, AP.6,  
COD 100077, PLOIEȘTI, PH, RO;  
• PINTILIE LUCIAN, STR.ALUNIȘ, NR.10,  
MĂGURELE, IF, RO

(54) STRAT MEZOPOROS PENTRU CELULE SOLARE PE BAZĂ  
DE PEROVSKIȚI, ȘI METODĂ DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la straturi subțiri mezoporoase, oxidice, cu structură reticulară rugoasă, cum este, de exemplu, dioxidul de titan  $TiO_2$ , obținute prin pulverizarea pneumatică a unei suspensii de nanoparticule oxidice cristaline, și la o metodă de obținere a acestora, staturile fiind utilizate într-o gamă largă de aplicații, în special pentru celulele solare pe bază de perovskiti, și în domeniul medical. Stratul mezoporos, conform invenției, este constituit din filme subțiri de nanoparticule de  $TiO_2$ , ce formează o structură reticulară, cu cratere de diametre cuprinse în intervalul 1,9...37  $\mu m$  și adâncimi de 0,2...1,3  $\mu m$ . Metoda de obținere conform invenției are următoarele etape: curățarea chimică a substratului folosind pe rând detergent și apă, și apoi solvenți chimici, cum sunt acetona și alcoolul; curățarea fizică a substratului, folosind un tratament uscat în plasmă de oxigen; prepararea unei soluții precursoră sub formă de dispersie în etanol, dintr-o pastă care conține nanoparticule oxidice de  $TiO_2$ , în proporții volumetriche de la 1:100 până la 1:300; depunerea filmului, prin pulverizarea soluției precursoră de la distanțe cuprinse în intervalul 5...30 cm față de substrat, la presiuni ale gazului de pulverizare de 0,5...3,5  $Kgf/cm^2$ , cu substratul menținut la o temperatură care permite evaporarea rapidă a solventului; un tratament de sinterizare în cuptor, care permite fixarea nanoparticulelor de  $TiO_2$  pe substrat.

Revendicări: 3  
Figuri: 5



Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, 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).



8

|  |
|--|
| OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI |
| Cerere de brevet de invenție             |
| Nr. <i>a 2018 00364</i>                  |
| Data depozit .... <i>23-05-2018</i> ..   |

## **Strat mezoporos pentru celule solare pe bază de perovskiți și metoda de obținere**

*Autori: Ioana Pintilie, Andrei-Gabriel Tomulescu, Lucia Nicoleta Leonat, Viorica Stancu, Cristina Besleaga Stan, Vasilica Toma, Viorel-Georgel Dumitru, Lucian Pintilie.*

**Titular: Institutul Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Str. Atomiștilor, Nr. 405A, 077125, Măgurele, România**

### **Descrierea invenției:**

Prezenta invenție se referă la obținerea de straturi subțiri mezoporoase, de exemplu dioxid de titan ( $\text{TiO}_2$ ), cu structură reticulară rugoasă prin metoda de pulverizare pneumatică a unei suspensii de nanoparticule oxidice cristaline. Aceste straturi sunt folosite într-o gamă largă de aplicații, în special pentru celule solare pe bază de perovskiți și în domeniul medical.

Datorită costului scăzut și a proprietăților fotochimice excelente,  $\text{TiO}_2$  prezintă a arie vastă de aplicații, de la fotocataliză [1], unde este necesară o suprafață specifică mare pentru generarea de sarcini, până la aplicații în medicină, în realizarea de proteze osoase [2]. În domeniul fotovoltaic cele mai eficiente celule solare cu perovskiți, la ora actuală, au la bază un strat mezoporos de  $\text{TiO}_2$  pe post de matrice sau suport, obținut dintr-o suspensie de nanoparticule depusă prin centrifugare [3]. Colectarea de electroni fotogenerați are loc la interfața dintre perovskit și mezoporos [4], și de aceea este necesară o suprafață de contact cât mai mare. Mai mult, pe lângă colectare, stratul mezoporos contribuie și la reducerea acumulării de sarcini și a recombinărilor la interfață, ducând la eficiențe fotovoltaice mai mari [5].

Proprietățile structurale, electronice și optice sunt dictate de dimensiunea, forma și structura cristalină a  $\text{TiO}_2$ , iar acestea depind în mare măsură de metodele de sinteză și depunere. În literatură se raportează că pentru obținerea straturilor mezoporoase de  $\text{TiO}_2$  cea mai convenabilă și uzuala metoda de preparare este prin evaporarea solventului, adică prin depunerea din soluții precursorare sau suspensii stabile de nanoparticule, care includ etanol, specii anorganice și agenți tensioactivi, putând astfel fi obținute filme mezoporoase cu diferite structuri, cum ar fi mezostructuri lamelare și 2D hexagonale, deși de cele mai multe ori se folosesc precursori și lianți organici și dopanți [6][7][8][9].

De asemenea, diverse soluții pentru realizarea de straturi mezoporoase au fost propuse în brevete. Astfel, de exemplu, o metodă de tipul sol-gel de obținere a unui strat mezoporos de  $\text{TiO}_2$  este descrisă în CN 1594101 A. Similar, o metodă de preparare a unui nanocompozit pe bază de  $\text{TiO}_2$  și siliciu este descrisă în CN 103691415 A. Un strat de  $\text{TiO}_2$  cu suprafață rugoasă, precum și metoda de obținere a acestuia sunt descrise în US 8 545 899 B2. Straturi de  $\text{TiO}_2$  cu nanostructuri sau mezostructuri tridimensionale realizate prin metoda inkjet printing sunt descrise în US 9343609 B2.

Soluțiile acestea, însă, nu sunt foarte convenabile, întrucât fie utilizează precursori periculoși pentru realizarea structurii, fie implică metode de depunere dificil de aplicat pe arii mari. O metodă de depunere tip pulverizare (spray-coating) a unor straturi ceramice de zirconie stabilizată cu itriu (Yttria-Stabilized-Zirconia, YSZ) potrivită pentru depunerea pe arii mari este descrisă în US 6358567 B2, însă nu abordează depunerea de straturi mezoporoase oxidice cu rugozitate mare.

Prezenta invenție este descrisă în continuare și în legătură cu figurile ce reprezintă:

Fig. 1 Prezintă imagini AFM ale stratului mezoporos pe diferite substraturi, Sq reprezintă media rugozității suprafeței, în nanometri;

Fig. 2 Pistol cu duză atomizatoare pneumatică Lechler, cu rezervor de soluție precursoră;

Fig.3 Schema procesului de depunere;

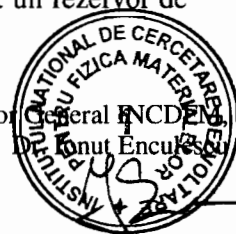
Fig.4 Prezintă schematic structura de celulă solară pe bază de perovskiți având incorporat stratul de  $\text{TiO}_2$  mezoporos cu structura reticulară rugoasă;

Fig. 5 Prezintă detaliile structurii reticulate cu cratere de diferite diametre atunci când se variază presiunea gazului de pulverizare.

Prezenta invenție se referă la obținerea unui strat subțire mezoporos din materiale oxidice cu rugozitate mărită datorită formării unei structuri reticulate și la metoda sa de obținere. Specificul metodei este faptul ca soluția pulverizată este o suspensie stabilă de nanoparticule oxidice cu structură nanocristalină. Suprafața filmului depus prin pulverizare poate fi vizualizată în figura 1 acesta prezentând o structură reticulară și o rugozitate ridicată.

### ***Metoda de fabricație***

Se pornește de la curățarea chimică a substratului, folosind pe rând detergent și apă, apoi solvenți (acetonă și alcool), urmată de curățarea fizică folosind un tratament uscat în plasmă de oxigen. Ca un exemplu, filme de  **$\text{TiO}_2$  mezoporos** sunt depuse prin pulverizare (*spray coating*) folosind o duză atomizatoare pneumatică comercială, de tip Lechler, cu diametrul aperturii de 0,4 mm, conectată la o sursă de gaz sub presiune și având atașat un rezervor de soluție precursoră, dispozitiv prezentat în figura 2.



Metoda de obținere a stratului mezoporos oxidic cu structură reticulară rugoasă este ilustrată schematic în figura 3. Filmul se depune pulverizând soluția precursoră prin baleiere, la distanțe cuprinse în intervalul 5–30 cm față de substrat, cu substratul menținut la o temperatură ce permite evaporarea rapidă a solventului. Soluția precursoră este o dispersie care poate fi obținută și dintr-o pastă comercială ce conține nanoparticule oxidice, în diferite proporții volumetriche (de exemplu, în cazul nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , proporțiile volumetriche pot fi de la 1:100 până la 1:300), gazul fiind sub presiune aceasta putând fi cuprinsă în intervalul de 0,5 – 3,5  $\text{Kgf/cm}^2$ . După depunerea nanoparticulelor pe substrat se aplica un tratament termic de fixare. De exemplu, fixarea nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  pe substrat poate fi realizată printr-un tratament de sinterizare în cuptor, în aer la  $500^\circ\text{C}$  timp de 1h.

Comparativ cu metodele din literatură enumerate mai sus, această metodă folosește o pulbere de nanoparticule dispersată stabil într-un solvent care poate fi apă, alcool sau alt solvent dorit și o duză pneumatică de pulverizare cu care este depus materialul folosind un gaz purtător, precum oxigen, azot, argon sau chiar aer. Ca substrat se poate utiliza siliciul monocristalin, sticlă, sticlă acoperită cu FTO, sau alte tipuri de substraturi, structura de film mezoporos reticulat rugos fiind obținută indiferent de compoziția și microstructura suprafeței pe care este depus filmul, fapt ce poate fi vizualizat în figura 1.

Ca un exemplu de aplicație, în figura 4 este indicată încadrarea acestui strat într-o celulă solară cu perovskit. Stratul de  $\text{TiO}_2$  cu structura reticulară rugoasă, având o arie specifică mare, favorizează depunerea și infiltrarea unui strat de perovskit cu grosime și aderență mărite și induce formarea de cristale de perovskit în cavitățile porilor, conducând în final la obținerea de celule solare cu eficiență de conversie îmbunătățită.

Parametrii critici care determină formarea acestei structuri reticulate sunt: înălțimea dintre duză și substrat, viteza de baleiere, presiunea gazului folosit, temperatura substratului. Deasemenea, pentru reproductibilitate, nanoparticulele oxidice trebuie să fie dispersate omogen în soluție și suspensia rezultată trebuie să fie stabilă în timp.

Diametrul, adâncimea și grosimea formațiunilor structurii reticulare rugoase (a craterelor observate în Figurile 1 și 5), pot fi controlate prin variația parametrilor de depunere. De exemplu, prin variația presiunii gazului de pulverizare se variază diametrele craterelor astfel: presiune joasă generează cratere cu diametre mari, presiune ridicată – cratere cu diametre mici. Acest lucru este exemplificat în figura 5, unde variația presiunii gazului purtător între 1 și 3  $\text{Kgf/cm}^2$  conduce la formarea de cratere de diametre cuprinse între 37 și 1,9  $\mu\text{m}$ , cu adâncimi cuprinse între 1,3 și 0,2  $\mu\text{m}$ .



Deasemenea, prin variația vitezei de baleiere și a numărului de cicluri de pulverizare se poate controla grosimea stratului mezoporos depus, dar și înălțimea peretilor craterelor, în același timp păstrând constante diametrele. Pentru viteze mici se obțin straturi mai groase cu cratere înalte și rugozitate medie mare, pentru viteze mari rezultând structuri cu cratere de aceeași formă dar mai puțin înalte, cu rugozitate medie mai mică.

#### Bibliografie

- [1] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, 2007.
- [2] D. J. Cohen *et al.*, "Novel Osteogenic Ti-6Al-4V Device For Restoration Of Dental Function In Patients With Large Bone Deficiencies: Design, Development And Implementation," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. January, pp. 1–12, 2016.
- [3] M. A. Green *et al.*, "Solar cell efficiency tables (version 50)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 25, no. 7, pp. 668–676, 2017.
- [4] J. Kim *et al.*, "Overcoming the challenges of large-area high-efficiency perovskite solar cells," *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 9, pp. 1978–1984, 2017.
- [5] M. Anaya *et al.*, "Electron injection and scaffold effects in perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 3, pp. 634–644, 2017.
- [6] J. L. Vivero-Escoto, Y. D. Chiang, K. C. W. Wu, and Y. Yamauchi, "Recent progress in mesoporous titania materials: Adjusting morphology for innovative applications," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 13, no. 1, 2012.
- [7] J. L. Vivero-Escoto *et al.*, "Preparation of mesoporous titania thin films with well-crystallized frameworks by using thermally stable triblock copolymers," *Chem. Rev.*, vol. 13, no. 1, pp. 287–298, 2013.
- [8] L. Chen, C. Huang, G. Xu, S. L. Hutton, and L. Miao, "Macroporous TiO<sub>2</sub> foam with mesoporous walls," *Mater. Charact.*, vol. 75, pp. 8–12, 1970.
- [9] K. Liu, H. Fu, K. Shi, B. Xin, L. Jing, and W. Zhou, "Hydrophilicity and formation mechanism of large-pore mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films with tunable pore diameters," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 15, pp. 3641–3648, 2006.



**Revendicări:**

1. Un strat mesoporos oxidic cristalin **caracterizat prin aceea că** are o suprafață reticulară rugoasă, cu forme specifice (cratere) ale caror dimensiuni pot fi controlate;
2. Un strat ca cel descris în revendicarea 1 **caracterizat prin aceea ca:**
  - Stratul oxidic este de  $\text{TiO}_2$
  - Stratul mesoporos este utilizat la realizarea celulelor solare perovskitice
3. Metoda de obținere a stratului mesoporos din materiale oxidice cristaline cu structură reticulară rugoasă **caracterizata prin aceea ca** include pulverizarea suspensiei stabile pe substratul încălzit.

Figuri:

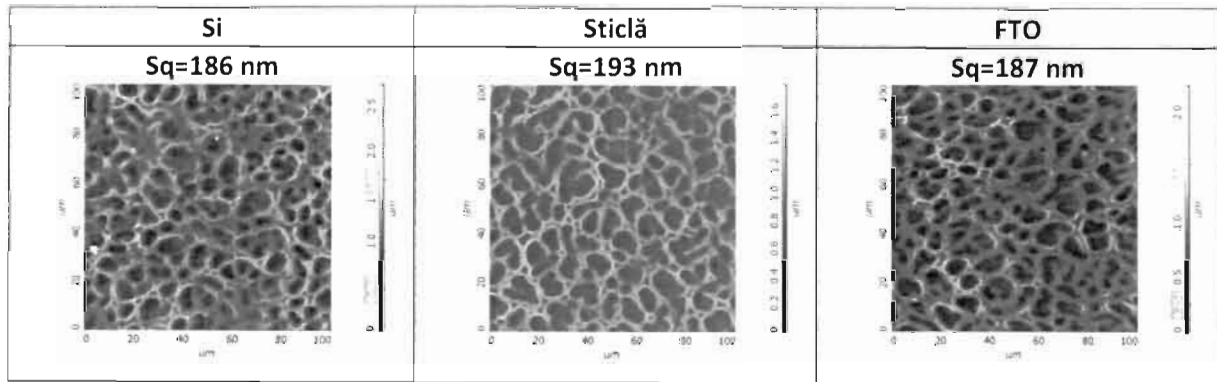


Fig 1.



Fig 2.

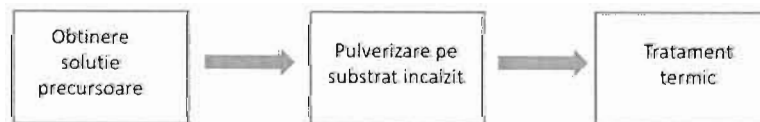


Fig 3.

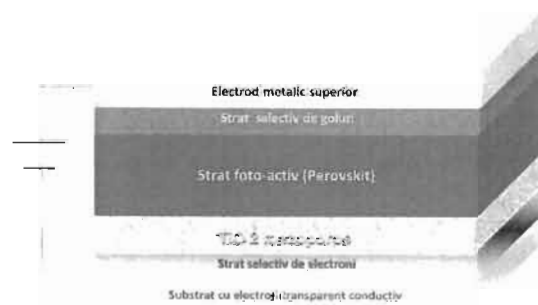


Fig 4.



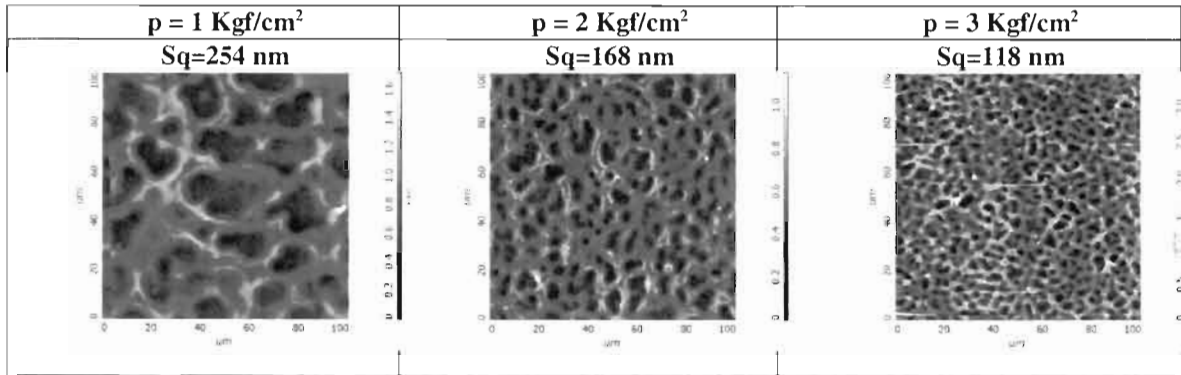


Fig 5

