



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00364**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2020** BOPI nr. **6/2020**

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

(73) Titular:
• **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 GEORDEL,
STR.BREBENEI NR.3, BL.5, AP.6,
PLOIEȘTI, PH, RO;**
• **PINTILIE LUCIAN, STR.ALUNIȘ, NR.10,
MĂGURELE, IF, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 8545899 (B1); US 9343609 (B2);
CN 105576134 (A); CN 106098949 (A)**

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



1 Inventția se referă la obținerea de straturi subțiri mezoporoase, de exemplu, dioxid de
titan (TiO_2), cu structură reticulară rugoasă, prin metoda de pulverizare pneumatică a unei
3 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.

5 Sunt cunoscute, din cererea de brevet **CN 105576134 (A)**, un acumulator solar perovskit
cu strat dublu mezoporos, și o metodă de preparare a acestuia, bateria solară fiind compusă
7 dintr-o structură mezoporoasă cu dioxid de titan și dioxid de zirconiu.

9 De asemenea, sunt cunoscute din brevetul **US 8545899 (B1)** metode de formare a
acoperirilor cu dioxid de titan cu compoziții obținute prin metoda sol-gel, iar din brevetul
US 9343609 (B2) este cunoscută o metodă de obținere a unor mezostructuri tridimensionale,
11 dispozitive optoelectronice, rigide sau flexibile, cum ar fi celulele fotovoltaice sau senzorii foto.

13 Datorită costului scăzut și proprietăților fotochimice excelente, TiO_2 prezintă o arie vastă
de aplicații, de la fotocataliză [**X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials:
15 Synthesis, properties, modifications and applications", Chem. Rev., vol. 107, no. 7,
pp. 2891-2959, 2007**], unde este necesară o suprafață specifică mare pentru generarea de
sarcini, până la aplicații în medicină, în realizarea de proteze osoase [**D. J. Cohen et al, "Novel
17 Osteogenic Ti-6Al-4V Device For Restoration Of Dental Function In Patients With Large
Bone Deficiencies: Design, Development And Implementation", Sci. Rep., voi. 6,
19 no. January, pp. 1-12, 2016**]. În domeniul fotovoltaic cele mai eficiente celule solare cu
perovskiți, la ora actuală, au la bază un strat mezoporos de TiO_2 pe post de matrice sau suport,
21 obținut dintr-o suspensie de nanoparticule depusă prin centrifugare [**M. A. Green et al, "Solar
cell efficiency tables (version 50)", Prog. Photovoltaics Res. Appl, vol. 25, no. 7, pp. 668-
23 676, 2017**]. Colectarea de electroni fotogenerați are loc la interfața dintre perovskit și
mezoporos [**J. Kim et al, "Overcoming the challenges of large-area high-efficiency
25 perovskite solar cells", ACS Energy Lett., vol. 2, no. 9, pp. 1978-1984, 2017**], și de aceea
este necesară o suprafață de contact cât mai mare. Mai mult, pe lângă colectare, stratul
27 mezoporos contribuie și la reducerea acumulării de sarcini și a recombinărilor la interfață,
ducând la eficiențe fotovoltaice mai mari [**M. Anaya et al, "Electron injection and scaffold
29 effects in perovskite solar cells", J. Mater. Chem. C, vol. 5, no. 3, pp. 634-644, 2017**].

31 Proprietățile structurale, electronice și optice sunt dictate de dimensiunea, forma și
structura cristalină a TiO_2 , iar acestea depind în mare măsură de metodele de sinteză și
depunere, fiind cunoscut faptul că, pentru obținerea straturilor mezoporoase de TiO_2 , cea mai
33 convenabilă și uzuală metodă de preparare este prin evaporarea solventului, adică prin
depunerea din soluții precursorare sau suspensii stabile de nanoparticule, care includ etanol,
35 specii anorganice și agenți tensioactivi, putând fi astfel obținute filme mezoporoase cu diferite
structuri, cum ar fi mezostructuri lamelare și 2D hexagonale, deși de cele mai multe ori se
37 folosesc precursori și lianți organici și dopanți [**J. L. Vivero-Escoto, Y. D. Chiang, K. C. W. Wu,
and Y. Yamauchi, "Recent progress in mesoporous titania materials: Adjusting
39 morphology for innovative applications", Sci. Technol Adv. Mater., vol. 13, no. 1, 2012,
J. L. Vivero-Escoto et al, "Preparation of mesoporous titania thin films with well-
41 crystallized frameworks by using thermally stable triblock copolymers", Chem. Rev., vol.
13, no. 1, pp. 287-298, 2013, L. Chen, C. Huang, G. Xu, S. L. Hutton, and L. Miao,
43 "Macroporous TiO_2 foam with mesoporous walls", Mater. Charact., vol. 75, pp. 8-12,
1970, K. Liu, H. Fu, K. Shi, B. Xin, L. Jing, and W. Zhou, "Hydrophilicity and formation
45 mechanism of large-pore mesoporous TiO_2 thin films with tunable pore diameters",
Nanotechnology, vol. 17, no. 15, pp. 3641-3648, 2006].**

RO 132815 B1

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 brevetul **US 6358567 B2**, însă nu abordează depunerea de straturi mezoporoase oxidice cu rugozitate mare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum rezultă din descriere, constă în obținerea de straturi subțiri mezoporoase cu structură reticulară și rugozitate ridicată, printr-o metodă care permite o bună reproductibilitate și obținerea de celule solare cu eficiență de conversie îmbunătățită.

Obținerea unui strat subțire mezoporos din materiale oxidice cu rugozitate mărită, conform invenției, presupune formarea unei structuri reticulate și se referă și la metoda sa de obținere. Specificul metodei este faptul că soluția pulverizată este o suspensie stabilă de nanoparticule oxidice cu structură nanocristalină. Suprafața filmului depus prin pulverizare poate fi vizualizată în fig. 1, acesta prezentând o structură reticulară și o rugozitate ridicată.

Invenția este descrisă în continuare și în legătură cu figurile ce reprezintă:

- fig. 1, 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, structura schematică de celulă solară pe bază de perovskiți având încorporat stratul de TiO_2 mezoporos cu structură reticulară rugoasă;

- fig. 5, detaliile structurii reticulate cu cratere de diferite diametre atunci când se variază presiunea gazului de pulverizare.

Se pornește de la curățarea chimică a substratului, folosind pe rând detergent și apă, apoi solvenți (acetona și alcool), urmată de curățarea fizică folosind un tratament uscat în plasmă de oxigen. Ca un exemplu, filme de 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 fig. 2.

Metoda de obținere a stratului mezoporos oxidic cu structură reticulară rugoasă este ilustrată schematic în fig. 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 volumetrice (de exemplu, în cazul nanoparticulelor de TiO_2 , proporțiile volumetrice 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 Kg/cm². După depunerea nanoparticulelor pe substrat se aplică un tratament termic de fixare. De exemplu, fixarea nanoparticulelor de TiO_2 pe substrat poate fi realizată printr-un tratament de sinterizare în cuptor, în aer la 500°C, timp de 1 h.

Metoda de obținere a stratului mezoporos oxidic cu structură reticulară rugoasă, conform invenției, 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 fig. 1.

RO 132815 B1

1 Ca un exemplu de aplicație, în fig. 4 este indicată încadrarea acestui strat într-o celulă
solară cu perovskit. Stratul de TiO_2 cu structură reticulară rugoasă, având o arie specifică mare,
3 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
5 celule solare cu eficiență de conversie îmbunătățită.

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

Diametrul, adâncimea și grosimea formațiunilor structurii reticulare rugoase (a craterelor
11 observate în fig. 1 și 5) pot fi controlate prin variația parametrilor de depunere. De exemplu, prin
variația presiunii gazului de pulverizare se variază diametrele craterelor astfel: presiunea joasă
13 generează cratere cu diametre mari, presiunea ridicată - cratere cu diametre mici. Acest lucru
este exemplificat în fig. 5, unde variația presiunii gazului purtător între 1 și 3 Kg/cm^2 conduce
15 la formarea de cratere de diametre cuprinse între 37 și 1,9 μm , cu adâncimi cuprinse între
1,3 și 0,2 μm .

17 De asemenea, prin variația vitezei de baleiere și a numărului de cicluri de pulverizare
se poate controla grosimea stratului mezoporos depus, dar și înălțimea pereților craterelor, în
19 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
21 aceeași formă, dar mai puțin înalte, cu rugozitate medie mai mică.

RO 132815 B1

Revendicări

- | | |
|--|----------|
| | 1 |
| 1. Strat mezoporos oxidic cristalin, cu structură reticulată rugoasă, pentru celule solare pe bază de perovskiți, caracterizat prin aceea că este constituit din filme subțiri de nanoparticule de TiO ₂ cu structură reticulată, cu cratere de diametre cuprinse între 37 și 1,9 μm și adâncimi cuprinse între 1,3 și 0,2 μm. | 3
5 |
| 2. Metodă de obținere a stratului mezoporos cu structură reticulată, pentru celule solare pe bază de perovskiți, caracterizată prin aceea că are următoarele etape: | 7 |
| - curățarea chimică a substratului folosind pe rând detergent și apă, și apoi solvenți chimici, cum sunt acetona și alcoolul; | 9 |
| - curățarea fizică a substratului utilizând un tratament uscat în plasmă de oxigen; | 11 |
| prepararea unei soluții precursoră sub formă de dispersie în etanol, dintr-o pastă care conține nanoparticule oxidice de TiO ₂ , în proporții volumetrice de la 1:100 până la 1:300; | 13 |
| - depunerea filmului, prin pulverizarea soluției precursoră de la distanțe cuprinse în intervalul 5...30 cm față de substrat, la presiuni ale gazului de pulverizare cuprinse în intervalul de 0,5...3,5 Kg/cm ² , cu substratul menținut la o temperatură ce permite evaporarea rapidă a solventului; | 15
17 |
| - fixarea nanoparticulelor de TiO ₂ pe substrat printr-un tratament de sinterizare în cuptor. | |

(51) Int.Cl.

C23C 20/02 (2006.01);

H01L 31/18 (2006.01)

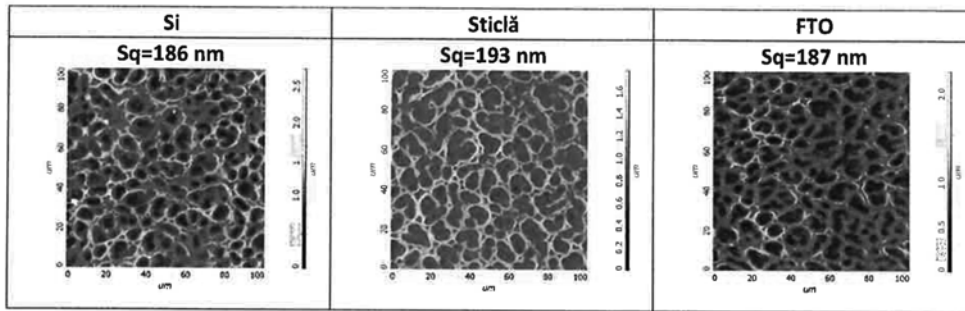


Fig. 1



Fig. 2

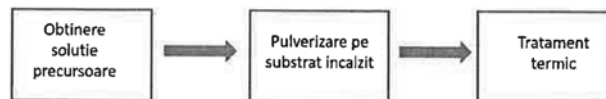


Fig. 3



Fig. 4

(51) Int.Cl.

C23C 20/02 (2006.01),

H01L 31/18 (2006.01)

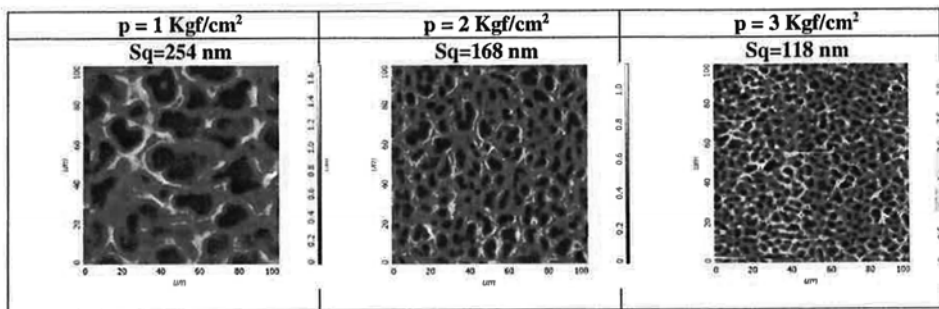


Fig. 5



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 275/2020