

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00297

(22) Data de depozit: 17/05/2017

(41) Data publicării cererii:
29/11/2018 BOPi nr. 11/2018

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• PIȘLARU-DĂNESCU LUCIAN,
STR. STÎNJENILOR NR. 19, BL. 6A, SC. 1,
AP. 4, SINAIA, PH, RO;
• CHIȚANU ELENA, STR. TRIVALE NR.27,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• EL-LEATHEY LUCIA-ANDREEA,
BD. CEAHLĂUL NR. 5, BL. 20, SC. 1, ET. 2,
AP. 5, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• BĂBUȚANU CORINA-ALICE,
ȘOS. PÂTELIMON NR. 312, BL. 6, SC. B,
ET. 10, AP. 79, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• MARIN MARCEL DORIAN,
CALEA CĂLĂRAȘILOR NR.311, BL.71,
SC.C, ET.8, AP.100, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MOREGA ALEXANDRU-MIHAIL,
STR. CRIȘANA NR. 20-22, ET. 6, AP. 37,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• MOREGA MIHAELA, STR. CRIȘANA
NR. 20-22, ET. 6, AP. 37, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• POPA NICOLAE-CĂLIN,
STR.1 DECEMBRIE, NR.90B, ET.I, AP.3,
TIMIȘOARA, TM, RO

(54) SISTEM DE GENERARE A ENERGIEI ELECTRICE
PRIN CONVERSIE FOTOVOLTAICĂ, CU ACOPERIRE
ANTIREFLEXIVĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un sistem de generare a energiei electrice prin conversie fotovoltaică, și la un procedeu de obținere a unei acoperiri antireflexive pentru modulele fotovoltaice din componența sistemului menționat. Procedeu conform invenției, pentru obținerea filmului nanostructurat de ZnO cu rol de acoperire antireflexivă, cuprinde o primă etapă, în care stratul însămânțat de ZnO este preparat folosind o soluție de acetat de zinc dizolvat în 1-propanol, prin aplicarea a trei straturi prin pulverizare pirolitică cu aerograf pe suprafața unei plăci de sticlă încălzite la 100°C, prin aplicare dus-întors, urmată de realizarea a încă trei straturi, prin centrifugarea la 1500...2000 rpm timp de 30...40 s, urmată de tratament termic la 270...300°C, o a doua etapă de obținere a filmului nanostructurat de Zn prin metoda hidrotermală, pe stratul însămânțat de ZnO obținut anterior, la 90°C, timp de 2 h, în cuptor electric, folosind soluții apoase echimoleculare de HMTA și $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

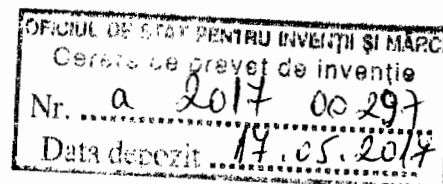
Revendicări: 1
Figuri: 11



Fig. 2

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).





Sistem de generare a energiei electrice prin conversie fotovoltaică, cu acoperire antireflexivă

Invenția se referă la un sistem de generare a energiei electrice prin conversie fotovoltaică, cu acoperire antireflexivă cu film nanostructurat de oxid de zinc (ZnO) și utilizări pentru aplicații de tip „captarea energiei din mediul înconjurător”, (Energy Harvesting), respectiv alimentarea cu energie electrică a consumatorilor din amplasamente izolate.

Se cunosc soluții pentru sisteme de generare a energiei electrice prin conversie fotovoltaică, cu acoperire antireflexivă, astfel :

- module fotovoltaice, cu acoperiri antireflexive nanostructurate obținute printr-o serie de tehnici de creștere: chimică din vapori (CVD) [1], fizică din vapori (PVD) [2], epitaxie cu jet molecular (MBE) [3], ablație laser (PLD) [4] sau evaporare termică [5] simplă; aceste metode se realizează cu echipamente scumpe și consum ridicat de energie, prin urmare una din problemele majore în dezvoltarea acoperirilor antireflexive pentru aplicații fotovoltaice constă în utilizarea unor procese complexe cu un preț de cost ridicat, precum și în limitarea suprafeței de depunere în funcție de echipamentul utilizat (cm^2).

Dezavantajele soluțiilor cunoscute sunt următoarele:

- Tehnologie complexă de realizare, echipamente speciale;
- Preț de cost ridicat.

Problema tehnică pe care invenția o rezolvă constă în realizarea unui sistem de generare a energiei electrice prin conversie fotovoltaică, cu partea activă pe bază de Si policristalin acoperit cu un film nanostructurat antireflexiv obținut printr-un procedeu de depunere pe suprafața plăcii de sticlă încălzite la 100°C a stratului însămânțat de ZnO prin sprejere pirolitică și centrifugare la 1500 - 2000 rpm timp 30-40 s, urmat de tratament termic la $270 - 300^\circ\text{C}$ timp de 30 minute și obținerea filmului nanostructurat de ZnO prin creșterea hidrotermală a nanostructurilor la 90°C timp de 2 ore, care prin structura și morfologia sa, îmbunătățește conversia fotovoltaică la valori reduse ale radiației solare, datorită reflexiilor interne și nanostructurilor crescute pe suprafața sticlei de acoperire a modulelor fotovoltaice astfel: eficiența de transformare a energiei solare în energie electrică de 8,06% pentru radiația solară de 100 W/m^2 , 8,44% pentru radiația solară de 200 W/m^2 , de 8,95% pentru radiația solară de 400 W/m^2 , de 9,2% pentru radiația solară de 700 W/m^2 și 9,26% pentru radiația solară de 1000 W/m^2 ; puterea generată de sistemul fotovoltaic de 0,109 W pentru radiația solară de 100 W/m^2 , 0,208 W pentru radiația solară de 200 W/m^2 , de 0,451 W pentru radiația solară de 400 W/m^2 , de 0,814 W pentru radiația solară de 700 W/m^2 și 1,139 W pentru radiația solară de 1000 W/m^2 .

Sistemul de generare a energiei electrice prin conversie fotovoltaică cu acoperire antireflexivă, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, acoperirea antireflexivă se obține printr-un procedeu care se realizează astfel:

- În prima etapă, stratul însămânțat de ZnO este preparat folosind o soluție de acetat de zinc dizolvat în 1-propanol, rezultat prin aplicarea a 3 straturi prin speyere pirolitică cu aerograf pe suprafața plăcii de sticlă încălzite la 100 °C de la distanță de 10-15 cm printr-o aplicare dus-întors, ce formează un strat, la 20 s, apoi se mai aplică încă 3 straturi prin centrifugarea la 1500 - 2000 rpm timp 30 - 40 s urmate de tratament termic la 270 - 300 °C;
- În etapa a doua, este obținut filmul nanostructurat de ZnO prin metoda hidrotermală pe stratul însămânțat de ZnO obținut la etapa 1, la 90 °C timp de 2 ore în cuptor electric, folosind soluții apoase echimoleculare de HMTA și Zn (NO₃)₂ 6H₂O;
- Filmul nanostructurat de ZnO cu rol antireflexiv obținut în etapa a doua prezintă următoarele caracteristici: nanostructuri de ZnO vertical orientate cu dimensiuni și geometrie uniforme, cu lungimi de 200 nm și diametre de 50 nm obținute pe stratul însămânțat cu dimensiunea particulei de 30 - 55 nm, deus prin 3 spreyeri pirolitice, 3 centrifugări urmate de tratamente termice;
- Sistemul de generare a energiei electrice prin conversie fotovoltaică, cu acoperire antireflexivă, prezintă următoarele caracteristici:
 - Eficiența de transformare a energiei solare în energie electrică de 8,06% pentru radiația solară de 100 W/m², 8,44% pentru radiația solară de 200 W/m², de 8,95% pentru radiația solară de 400 W/m², de 9,2% pentru radiația solară de 700 W/m² și 9,26% pentru radiația solară de 1000 W/m²;
 - Puterea generată de sistemul fotovoltaic de 0,109 W pentru radiația solară de 100 W/m², 0,208 W pentru radiația solară de 200 W/m², de 0,451 W pentru radiația solară de 400 W/m², de 0,814 W pentru radiația solară de 700 W/m² și 1,139 W pentru radiația solară de 1000 W/m².

Avantajele invenției sunt următoarele:

- Tehnologie de fabricație simplificată;
- Preț de cost redus;
- Realizarea de acoperire antireflexivă pe suprafețe mari;
- Îmbunătățirea eficienței sistemului, modulelor fotovoltaice pentru valori reduse ale radiației solare (100 - 400 W/m²).

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figurile 1...11, care reprezintă:

Fig. 1 - Ansamblul general al sistemului de conversie fotovoltaică, conform invenției;

Fig. 2 - Fluxul tehnologic pentru obținerea acoperirii antireflexive;

Fig. 3 - Spectrele de difracție de raze X pentru stratul subțire însămânțat de ZnO;

Fig. 4 - Spectrele de difracție de raze X pentru filmul nanostructurat de ZnO;

Fig. 5 - Imagini obținute prin microscopie electronică de baleiaj pentru stratul însămânțat de ZnO (mărire - 100 000 ori);

Fig. 6 - Imagini obținute prin microscopie electronică de baleiaj pentru filmul nanostructurat de ZnO (mărire -100 000 ori);

Fig. 7 - Caracteristici funcționale pentru sistemul fotovoltaic conform invenției rezultate pentru radiația solară de 1000 W/m²;

Fig. 8 - Caracteristici funcționale pentru sistemul fotovoltaic conform invenției rezultate pentru radiația solară de 400 W/m²;

Fig. 9 - Caracteristici funcționale pentru sistemul fotovoltaic conform invenției rezultate pentru radiația solară de 100 W/m²;

Fig. 10 - Eficiența sistemului fotovoltaic utilizând comparativ: placa de sticlă cunoscută și placa de sticlă cu acoperire antireflexivă conform invenției;

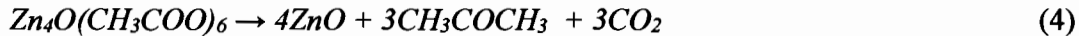
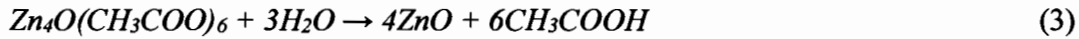
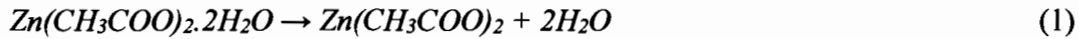
Fig. 11 - Puterea generată de sistemul fotovoltaic utilizând comparativ: placa de sticlă cunoscută și placa de sticlă cu acoperire antireflexivă conform invenției;

Sistemul de conversie fotovoltaică, conform invenției, (fig.1), este constituit din module fotovoltaice pe bază de Si policristalin, cunoscute și acoperite cu placă de sticlă cu film nanostructurat antireflexiv.

Sistemul de conversie fotovoltaică are partea activă alcătuită din module fotovoltaice de Si policristalin. Modulele fotovoltaice sunt acoperite cu plăci de sticlă cu film nanostructurat de ZnO cu rolul de acoperire antireflexivă. Această acoperire se obține printr-un procedeu conform fig. 2 - Fluxul tehnologic pentru obținere acoperire antireflexivă ce constă într-o tehnologie ce se realizează prin depunerea pe suprafața plăcii de sticlă a stratului însămânțat de ZnO pe care se cresc nanoparticule de ZnO din soluție de acetat de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$) și 1 propanol (C_3H_7OH) (sprayere pirolitică, centrifugare și tratament termic) și creșterea hidrotermală a nanostructurilor de ZnO utilizând soluții apoase de hexametilentetramină (*HMTA*, $C_6H_{12}N_4$) și azotat de zinc dihidratat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$).

Într-o primă etapă, straturile însămânțate de ZnO sunt preparate folosind o soluție de acetat de zinc dizolvat în 1-propanol, pentru spreierea pirolitică cu aerograf pe suprafața plăcii de sticlă încălzite la 100 °C de la distanța de 10 - 15 cm printr-o aplicare dus-întors cu un timp de așteptare de 20 s, astfel formându-se un strat. Ulterior se efectuează centrifugarea la 1500 - 2000 rpm timp de 30 - 40 s urmată de tratament termic la 270 - 300 °C timp de 30 minute. Se efectuează mai multe probe pentru obținerea stratului însămânțat prin aplicarea unui număr variabil de spreieri și centrifugări, rezultând varianta optimă pentru stratul însămânțat în vederea obținerii unor nanostructuri cu morfologie îmbunătățită astfel: prin aplicarea a 3 straturi prin spreiere pirolitică urmată de aplicarea a 3 straturi prin centrifugare și apoi tratamentul termic la 270 - 300 °C. Descompunerea sau hidroliza sărurilor de zinc pentru obținerea nanocristalelor de ZnO reprezintă o metodă cunoscută. Descompunerea ulterioară a acetatului de zinc la temperaturi cuprinse în intervalul 100 - 280 °C, conduce la formarea de $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, care se descompune în cele din urmă în ZnO. În timpul procesului de obținere a ZnO prin această metodă, sunt degajate o serie de produse gazoase: apă (H_2O), dioxid de carbon (CO_2), acetonă ($(CH_3)_2CO$) și acid acetic (CH_3COOH). Aceste produse se elimină în jurul temperaturii de 270°C

((1)-(4)). Pe măsura ce temperatura crește, nanoparticulele de ZnO se formează conform reacțiilor chimice:



În etapa a doua, urmează creșterea nanoparticulelor de ZnO prin metoda hidrotermală la 90 °C timp de 2 ore în cuptor electric pe stratul însămânțat de ZnO obținut la etapa 1, folosind soluții apoase echimoleculare de HMTA și $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ implicând reacțiile (5-9) cunoscute:



HMTA hidrolizează ușor în apă, obținându-se aldehida formică (HCHO) și amoniac (NH_3), eliberând energie, care este asociată cu structura sa moleculară, așa cum se poate vedea în reacțiile (5) și (7). Această etapă este critică în procesul de creștere a nanoparticulelor de ZnO. În cazul în care *HMTA* hidrolizează foarte repede, producând o cantitate foarte mare de ioni OH^- într-un timp foarte scurt, ionii Zn^{2+} din soluție precipită rapid datorită *pH*-ului bazic, iar această reacție conduce la un consum rapid de precursori și la o inhibare a creșterii nanoparticulelor de ZnO. Din reacțiile (8) și (9), NH_3 provenit din hidroliza *HMTA* are două roluri esențiale. În primul rând, acesta produce mediul bazic necesar pentru formarea $\text{Zn}(\text{OH})_2$. În al doilea rând, acesta coordonează ionii de Zn^{2+} și astfel stabilizează soluția apoasă. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ se deshidratează atunci când este încălzit prin ultrasonare sau chiar sub radiația solară. Toate cele cinci reacții (5) - (9) sunt în echilibru și pot fi controlate prin ajustarea parametrilor de reacție: concentrația precursorilor, temperatura și timpul de creștere, aceștia putând influența pozitiv sau negativ echilibrul reacțiilor. Astfel, concentrația precursorilor determină densitatea nanoparticulelor, iar temperatura și timpul de creștere controlează morfologia și raportul dimensiunilor. În reacția (5), se poate observa că șapte moli de reactanți produc zece moli de produși de reacție, ceea ce înseamnă o creștere a entropiei în timpul reacției, rezultând o creștere a temperaturii, și în final rezultatul constă în mutarea echilibrului către produșii de reacție. Viteza de hidroliză a *HMTA* crește cu creșterea bazicității mediului și viceversa. De asemenea, cele cinci reacții continuă și la temperatura camerei dar cu o viteză foarte mică.

În continuare, sunt prezentate spectrele de difracție de raze X ale stratului însămânțat de ZnO (fig. 3) și ale filmului nanostructurat de ZnO (fig. 4). Pentru cele două straturi subțiri pe bază de ZnO (stratul însămânțat) și pentru filmul nanostructurat, în urma analizei structurale prin difracție de raze X sunt identificate peak-uri doar pentru ZnO ceea ce confirmă faptul că acesta se obține fără impurități. Stratul însămânțat de ZnO prezintă o structură de wurtzite hexagonală cu structură P63mc, fapt confirmat prin peak-urile de mică intensitate corespunzătoare planurilor (002) și (110). În cazul filmului nanostructurat de ZnO, analiza structurală evidențiază aceeași

structură de wurtzite hexagonală cu structură P63mc, dar cu peak-uri cu intensitate mai mare corespunzătoare planurilor (100), (002), (101) și (102).

Morfologia straturilor subțiri pe bază de ZnO este determinată prin microscopie electronică de baleiaj: stratul însămânțat (fig. 5) și filmul nanostructurat (fig. 6). Morfologia stratului însămânțat prezintă o influență importantă asupra morfologiei filmului nanostructurat, particulele componente acționând ca centrii de creștere pentru nanostructurile de ZnO. În cazul unor straturi însămânțate depuse în mai multe straturi, se pot observa aglomerări cu dimensiuni mai mari de 100 nm, care conduc la obținerea unor nanostructuri orientate aleatoriu și cu dimensiuni variabile. Pentru obținerea unor nanostructuri de ZnO vertical orientate cu dimensiuni și geometrie uniforme, cu lungimi de 200 nm și diametre de 50 nm (fig. 6), se utilizează stratul însămânțat cu dimensiunea particulei de 30-55 nm, depus prin 3 spreyeri pirolotice și 3 centrifugări urmate de tratamente termice (fig. 5).

Rezultă că morfologia stratului însămânțat, conform invenției, are o influență majoră asupra proprietăților optice, filmul nanostructurat de ZnO prezentând astfel o transmisie optică în domeniul vizibil (domeniul de utilizare a modulelor fotovoltaice) de 80% (cu ~10% mai mică decât a sticlei simple cunoscute) și o reflexie de 9,5% (reducere cu 5% față de sticla simplă cunoscută).

Sistemul de conversie fotovoltaică (fig. 1) conform invenției, s-a realizat din 4 module fotovoltaice de Si policristalin având 36 de celule conectate în serie (suprafața unei celule este de 3,42 cm²). Modulele sunt acoperite cu plăci de sticlă cu film nanostructurat de ZnO cu rolul de acoperire antireflexivă.

Pentru sistemul de generare fotovoltaică, conform invenției, s-au obținut următorii parametri funcționali: eficiența de transformare a energiei solare în energie electrică și puterea generată de sistemul fotovoltaic pentru valori diferite ale radiației solare, pentru condiții de testare standard, 1000 W/m², (fig. 7) și pentru valori inferioare ale radiației solare, 700 W/m², 400 W/m² (fig. 8), 200 W/m² și 100 W/m² (fig. 9).

Prin utilizarea unei acoperiri antireflexive sub formă de film nanostructurat de ZnO, conform invenției, s-au îmbunătățit parametrii funcționali ai sistemului de generare fotovoltaică la valori reduse ale radiației solare, și anume: eficiența de transformare a energiei solare în energie electrică (fig. 10) de 8,06% pentru radiația solară de 100 W/m² (îmbunătățire cu 0,27% în comparație cu sistemul acoperit cu sticlă simplă cunoscută), de 8,44% pentru radiația solară de 200 W/m² (îmbunătățire cu 1,08% în comparație cu sistemul acoperit cu sticlă simplă cunoscută), de 8,95% pentru radiația solară de 400 W/m² (îmbunătățire cu 1,25% în comparație cu sistemul acoperit cu sticlă simplă cunoscută), de 9,2% pentru 700 W/m² (îmbunătățire cu 1,67% în comparație cu sistemul acoperit cu sticlă simplă cunoscută) și de 9,26% pentru radiația solară de 1000 W/m² (îmbunătățire cu 0,04% în comparație cu sistemul acoperit cu sticlă simplă cunoscută); puterea generată de sistemul fotovoltaic (fig. 11) de 0,109 W pentru radiația solară de 100 W/m² (îmbunătățire cu 0,0047 W în comparație cu sistemul acoperit cu sticlă simplă cunoscută), de 0,208 W pentru radiația solară de 200 W/m² (îmbunătățire cu 0,27 W în comparație cu sistemul acoperit cu sticlă simplă cunoscută), de 0,451 W pentru radiația solară de

400 W/m² (îmbunătățire cu 0,265 W în comparație cu sistemul acoperit cu sticlă simplă cunoscută), de 0,814 W pentru radiația solară de 700 W/m² (îmbunătățire cu 0,147 W în comparație cu sistemul acoperit cu sticlă simplă cunoscută) și de 1,139 W pentru radiația solară de 1000 W/m² (îmbunătățire cu 0,005 W în comparație cu sistemul acoperit cu sticlă simplă cunoscută).

Revendicări

Sistem de generare a energiei electrice prin conversie fotovoltaică cu acoperire antireflexivă, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, acoperirea antireflexivă se obține printr-un procedeu care se realizează astfel:

- În prima etapă, stratul însămânțat de ZnO este preparat folosind o soluție de acetat de zinc dizolvat în 1-propanol, rezultat prin aplicarea a 3 straturi prin speyere pirolitică cu aerograf pe suprafața plăcii de sticlă încălzite la 100 °C de la distanță de 10-15 cm printr-o aplicare dus-întors, ce formează un strat, la 20 s, apoi se mai aplică încă 3 straturi prin centrifugarea la 1500 - 2000 rpm timp 30 - 40 s urmate de tratament termic la 270 - 300 °C;

- În etapa a doua, este obținut filmul nanostructurat de ZnO prin metoda hidrotermală pe stratul însămânțat de ZnO obținut la etapa 1, la 90 °C timp de 2 ore în cuptor electric, folosind soluții apoase echimoleculare de HMTA și Zn (NO₃)₂ 6H₂O;

- Filmul nanostructurat de ZnO cu rol antireflexiv obținut în etapa a doua prezintă următoarele caracteristici: nanostructuri de ZnO vertical orientate cu dimensiuni și geometrie uniforme, cu lungimi de 200 nm și diametre de 50 nm obținute pe stratul însămânțat cu dimensiunea particulei de 30 - 55 nm, deus prin 3 spreyeri pirolotice, 3 centrifugări urmate de tratamente termice;

- Sistemul de generare a energiei electrice prin conversie fotovoltaică, cu acoperire antireflexivă, prezintă următoarele caracteristici:

- Eficiența de transformare a energiei solare în energie electrică de 8,06% pentru radiația solară de 100 W/m², 8,44% pentru radiația solară de 200 W/m², de 8,95% pentru radiația solară de 400 W/m², de 9,2% pentru radiația solară de 700 W/m² și 9,26% pentru radiația solară de 1000 W/m²;

- Puterea generată de sistemul fotovoltaic de 0,109 W pentru radiația solară de 100 W/m², 0,208 W pentru radiația solară de 200 W/m², de 0,451 W pentru radiația solară de 400 W/m², de 0,814 W pentru radiația solară de 700 W/m² și 1,139 W pentru radiația solară de 1000 W/m².

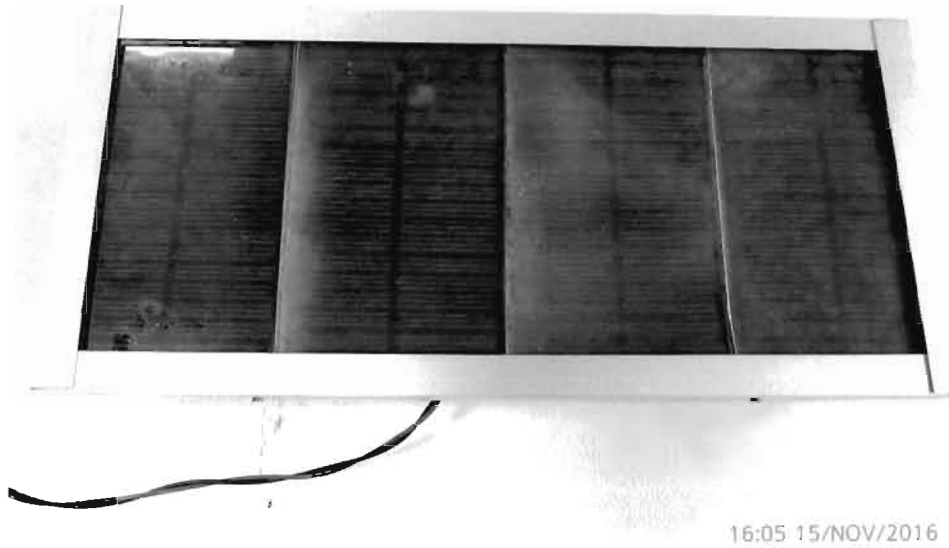


Fig. 1

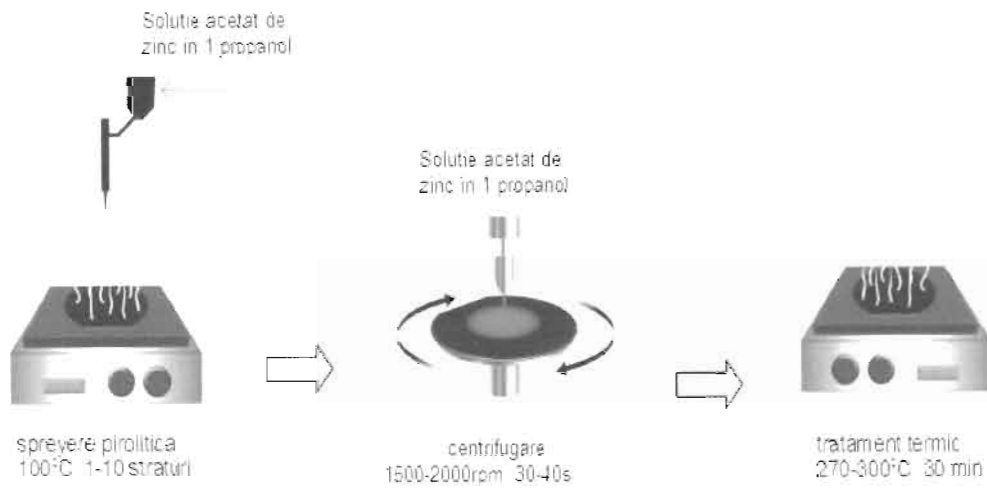


Fig. 2

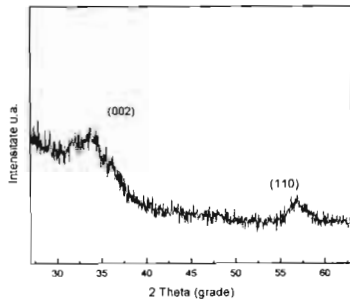


Fig. 3

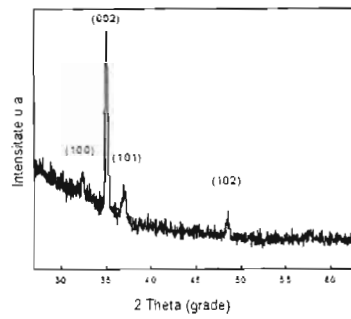


Fig. 4

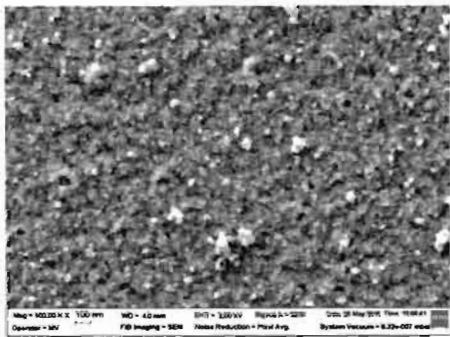


Fig. 5

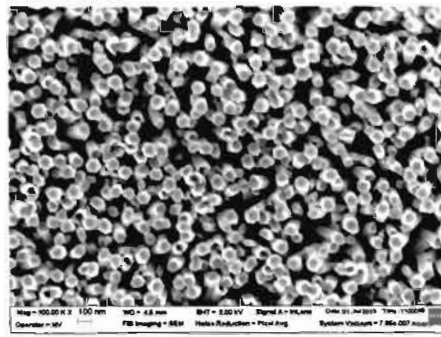


Fig. 6

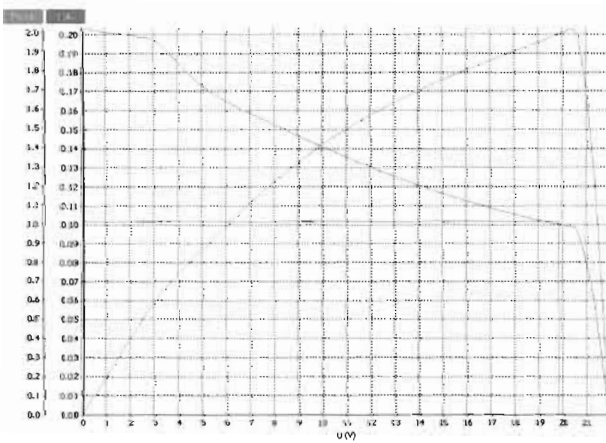


Fig. 7

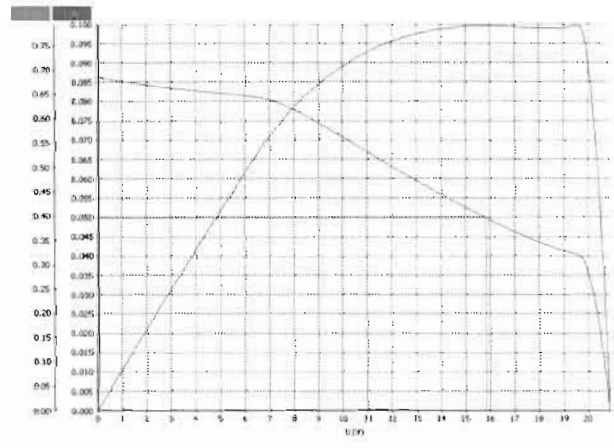


Fig. 8

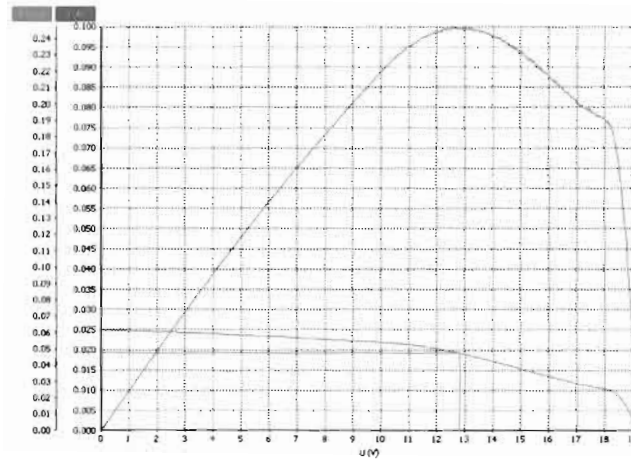


Fig. 9

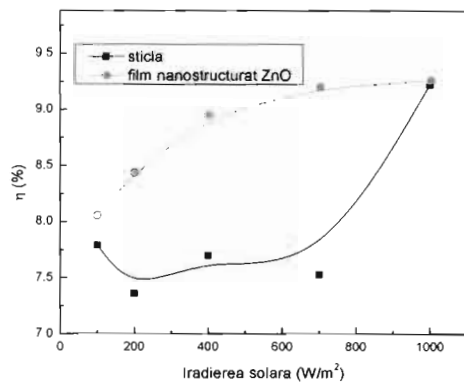


Fig. 10

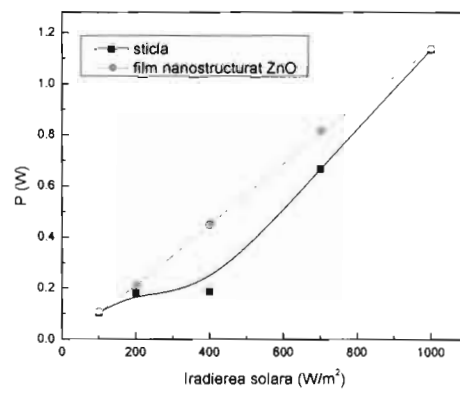


Fig. 11