



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00721

(22) Data de depozit: 26/09/2017

(41) Data publicării cererii:
29/03/2019 BOPI nr. 3/2019

(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;
• VAJDA MELINDA,
SAT COLONIA FABRICII, BL.5, ET.3, AP.15,
COMUNA TOMEȘTI, TM, RO

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

(54) CELULĂ SOLARĂ SENSIBILIZATĂ CU COLORANT
DE TIP TANDEM PE BAZĂ DE STRUCTURI DELAFOSSITICE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o celulă solară sensibilizată cu colorant de tip tandem, pe bază de materiale nanocristaline de tipul 3R - CuCrO_2 , structură delafossitică, și nanobare de tipul TiO_2 , și la un procedeu de realizare a acesteia. Celula conform invenției este constituită din două bucăți (1) de sticlă FTO, un fotocatod (2) pe bază de nanoplăchete hexagonale, de tipul 3R - CuCrO_2 , un fotoanod (7) pe bază de nanobare de tipul TiO_2 , un electrolit (5) și două tipuri de coloranți (3 și 6), celula solară fiind sigilată cu ajutorul unui polimer (4). Procedeu conform invenției are următoarele etape:

- construirea fotocatodului,
- construirea fotoanodului,
- prepararea electrolitului,
- construirea celei solare sensibilizate cu colorant de tip tandem - DSSC, utilizând pentru etanșare un polimer Meltonix 1170 - 60, celula având o suprafață de 1 cm^2 și o grosime de $60 \mu\text{m}$ între fotocatod și fotoanod, tot ansamblul fiind încălzit la temperatura de 100°C , după care se introduce electrolitul în spațiul dintre fotocatod și fotoanod în vacuum, fiind sigilat ulterior cu un polimer încălzit și el la 100°C , nanomaterialul de tipul 3R - CuCrO_2 care intră în compoziția fotocatodului obținându-se prin metoda hidrotermală, la o temperatură de 250°C și timp de reacție de 60 h, iar nanobarele de

TiO_2 utilizate la construirea fotoanodului au fost crescute direct pe suport de FTO, prin metoda hidrotermală, la temperatura de 150°C și timpul de reacție de 3 h.

Revendicări inițiale: 4
Revendicări amendate: 4
Figuri: 3

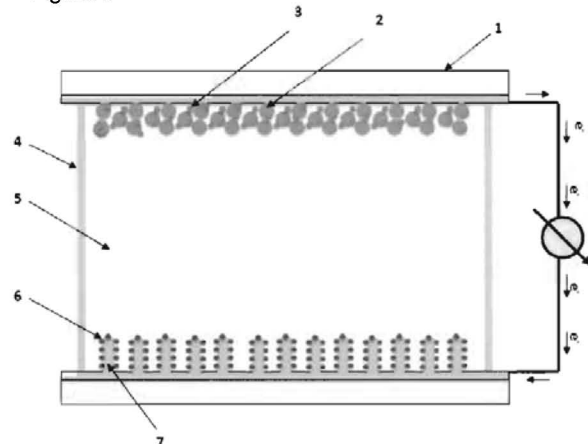


Fig. 1

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).



11

CELULĂ SOLARĂ SENSIBILIZATĂ CU COLORANT DE TIP TANDEM PE BAZĂ DE STRUCTURI DELAFOSSITICE

M. Miclău, M. Vajda, D. Ursu

Invenția se referă la o celulă solară sensibilizată cu colorant de tip tandem pe bază de materiale nanocristaline de tipul $3R-CuCrO_2$ (structură delafossitică) și nanobare de tipul TiO_2 .

Ca și alternativă la celulele convenționale pe bază de siliciu, celulele solare 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. 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. Recent, ideea creării unor DSSC-uri tandem cu o conversie teoretică a eficienței energetice (PCE) de peste 40%, a atras atenția comunității științifice și a mediului economic, utilizarea DSSC-urilor fiind încă în perioada de „pionierat”.

Celula solară de tip tandem-DSSC constă dintr-un fotoanod, un fotocatod, un electrolit și două tipuri de coloranți care absorb în regiunile complementare ale spectrului solar (vizibil și IR apropiat) care sunt integrați separat pe suprafața celor două materiale semiconductoare. Construirea unei celule solare sensibilizate cu colorant de tip tandem-DSSC necesită crearea unei celule solare de tip *p*-DSSC cu o performanță comparabilă cu celulele de tip *n*-DSSC. Cercetarea celulelor solare de tip *p*-DSSC este un domeniu relativ tânăr, iar eficiența lor mai are încă mult loc pentru a fi îmbunătățită: cea mai mare valoare a PCE, pentru celulele de tip *p*-DSSC bază NiO până în prezent este de 1,30%. NiO este materialul cel mai intens cercetat ca și fotocatod în celulele de tip *p*-DSSC.

Invenția se referă la o celulă solară sensibilizată cu colorant de tip tandem ce constă din două bucăți de sticlă FTO (1), un fotocatod pe bază de nanoplăchete hexagonale de tipul $3R-CuCrO_2$ (2) un fotoanod pe bază de

nanobare de tipul TiO_2 (7), un electrolit (5) și două tipuri de coloranți (3 și 6). Celula solara este sigilata cu ajutorul unei polimer (4) (**figura 1**).

Informațiile găsite în literatură referitoare la celulele solare sensibilizate cu colorant de tip tandem se referă la fototoanozi pe bază de TiO_2 și fotocatozi de NiO.

Sub forma de filme subțiri, NiO prezintă mai multe dezavantaje, cum ar fi: imposibilitatea de a ajunge la o absorbantă semnificativa a colorantului, absorbție semnificativă a luminii in domeniul vizibil și conductivitate scazută, acestea limitând drastic atât curentul de scurt circuit (I_{sc}), cât și tensiunea în gol (V_{oc}).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este asigurarea unui material nanocristalin pentru fotocatod pe bază de structură delafossitică, care să permită realizarea unei celule solare sensibilizate cu colorant de tip tandem cu un V_{oc} îmbunătățit.

Materialul nanocristalin cu structură delafossitică elimină dezavantajele materialului NiO, prin aceea că asigură o transparență optică mai bună, bandă interzisă mare, nivelul energetic superior al benzii de valență mic, suprafața mare, afinitate chimică mare de suprafața și mobilitate mare a golurilor.

Soluția propusă este construirea unei celulele solare sensibilizate cu colorant de tip tandem-DSSC pentru îmbunătățirea V_{oc} .

O altă soluția propusă constă în utilizarea materialului nanocristalin de tipul $3R\text{-CuCrO}_2$ cu morfologie plachete hexagonale, pentru realizarea fotocatodului, material obținut prin metoda hidrotermală la temperatura de 250°C și timpul de reacție de 60 h.

O altă soluție propusă este construirea fotoanodului pe bază de nanobare de TiO_2 crescute direct pe suport de FTO, de asemenea prin metoda hidrotermală la temperatura de 150°C și timpul de reacție de 3 h.

Celula solară sensibilizată cu colorant de tip tandem-DSSC conform invenției prezintă avantajul că va obține un V_{oc} îmbunătățit, suma V_{oc} -urilor celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip p și de tip n . Metoda hidrotermală de obținere a materialelor semiconductoare utilizate in construcția celulei solare de tip tandem-DSSC prezintă avantajul controlului dimesiunii și a morfologiei particulelor, asigurând reproductibilitatea acestor caracteristici structural. Un alt avantaj este creșterea absorbției de colorant pe suprafața

fotoelectrozilor datorită dimensiunilor nanometrice și a morfologiilor specifice, cu efect direct asupra proprietăților fotovoltaice ale celulei solare.

Astfel, soluția propusă de invenție rezolvă principalele probleme tehnologice ridicate de performanțele celulei solare sensibilizate cu colorant de tip tandem-DSSC, și anume:

- a. Îmbunătățirea V_{OC} -ului, prin însumarea V_{OC} -urilor celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip p și de tip n .
- b. Utilizarea materialului nanocristalin de tipul $3R-CuCrO_2$ cu morfologie plachete hexagonale, pentru realizarea fotocatodului
- c. Utilizarea de nanobare de TiO_2 crescute direct pe suport de FTO pentru realizarea fotoanodului.
- d. Sinteza hidrotermală a materialelor nanocristaline semiconductoare, ce asigură un mediu perfect ermetic, puritate a materialului obținut de 100%, controlul dimensiunii și a morfologiei particulelor, dar și eliminarea cu desăvârșire posibilității emanării în atmosferă/mediul înconjurător a substanțelor potențial toxice, cât și reducerea costurilor de producție a materialului, consumurile energetice fiind doar o fracțiune din consumurile în incintele deschise.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției referitor la construirea unei celulei solare sensibilizate cu colorant de tip tandem-DSSC pe bază de materiale nanocristaline de tipul $3R-CuCrO_2$ (structură delafossitică) și nanobare de tipul TiO_2 .

1. Construirea fotocatodului.

1.1. Sinteza materialului nanocristalin de tipul $3R-CuCrO_2$

- a. S-au calculat și cântărit cantitățile de Cu_2O și $Cr(OH)_3$ necesare obținerii unei concentrații de 1mmol :2 mmol;
- b. Amestecul celor două materiale precursore a fost mojarat bine pentru obținerea unei omogenizări de calitate;
- c. Amestecul omogenizat este introdus în autoclava de teflon;
- d. Se prepară o soluție bazică 2 M NaOH din 4 g NaOH și 40 ml H_2O , care se adaugă în autoclava de teflon a carei volum total este de 60 ml;

- e. Se închide sistemul de autoclavare și se setează temperatura sistemului de încălzire astfel: crește până la valoarea de 250°C cu viteza de 50°C/h și apoi rămâne în acest regim 60 h;
- f. Răcirea se face cu aceeași viteză de 50°C/h ;
- g. La sfârșitul procesului de sinteză, materialul 3R-CuCrO_2 se spală cu apă distilată și se usucă la temperatura de 80°C timp de 4h.

Pentru confirmarea unicității fazei cristaline, a simetriei corespunzătoare grupului spațial $R3m$ și a gradului de cristalinitate am utilizat difracția de raze X la temperatura ambiantă, microscopia electronică de baleiaj a permis determinarea dimensiunii particulelor (aproximativ 20 nm), a uniformității distribuției dimensionale a acestora și a morfologiei de tip plachete hexagonale, iar analizele EDAX au pus în evidență compoziția chimică stoichiometrică și puritatea materialului de tip CuCrO_2 .

1.2. Prepararea pastei de 3R-CuCrO_2

- a. 0,1 g de material nanocristalin semiconductor se mojarază într-un mojar de agat până la obținerea unei pudre fine ;
- b. Se adaugă 0,2 mL acid acetic pentru a împiedica agregarea particulelor și se amestecă (2-3 minute) ;
- c. Se adaugă 0,3 mL apa distilată continuând mojararea (2-3 minute) ;
- d. Se prepara o soluție de 0,15 g etil celuloză în 2 mL etanol, având rolul de reglare al vâscozității pastei, se adaugă treptat în mojar peste materialul semiconductor, amestecând continuu timp de 2-3 minute ;
- e. Se adaugă 2 mL α -terpineol pentru o mai bună dispersare a particulelor ;
- f. Se transferă amestecul într-un pahar Berzelius de 50 mL și se ultrasonează într-o baie cu ultrasunete timp de 30 minute pentru omogenizarea particulelor, apoi se agită pe o plită cu agitare magnetică la temperatura de 50°C și viteza de 350 rpm pentru evaporarea solventului până la obținerea unei paste cu vâscozitatea dorită.

1.3. Prepararea filmului de 3R-CuCrO_2 prin metoda Doctor Blade

- a. Se depune pasta cu ajutorul unei forme rotunde pe o sticlă de FTO având dimensiunea de 1 cm^2 ;

b. Filmul se lasa la uscat timp de 10 min la temperatura ambianta.

c. Filmul se calcinează la temperatura de 340 °C, timp de 60 min ;

1.4. Prepararea fotocatodului pe bază de 3R-CuCrO₂, 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 fotoanodului.

2.1. Sinteza nanobarelor de tipul TiO₂ direct pe suport de FTO

a. S-au calculat și masurat cu ajutorul unui cilindru gradat cantitățile de 15mL acid clorhidric (HCl 36.5%), 12.5 mL de apa deionizata și 2.5 mL solutie de NaCl (70%) necesare obținerii unui volum total de 30 mL solutie;

b. Amestecul a fost agitat pe un agitator magnetic la temperatura ambianta timp de 10 minute înainte de adăuga a 1 ml de butoxid de titan (97% Aldrich).

c. Placuta de FTO (SnO₂:F) este spalata cu etanol si acetona timp de 10 min pentru fiecare etapa, dupa care este spălata cu apa deionizata si introdusa la temperatura de 80 °C pentru uscare.

d. Placuta de FTO este introdusa în autoclava de teflon, peste care se adauga solutia preparata;

e. Se inchide sistemul de autoclavare și se setează temperatura sistemului de încălzire astfel: crește până la valoarea de 150 °C cu viteza de 50 °C/h și apoi rămâne în acest regim 3 h;

f. Răcirea se face cu viteza de 50 °C/h;

g. La sfârșitul procesului de sinteză, materialul de TiO₂ depus pe FTO se spală cu apă distilată și se usucă la temperatura de 80 °C timp de 4h.

Pentru confirmarea unicității fazei cristaline, a simetriei corespunzătoare grupului spațial *P42/mnm* și a gradului de cristalinitate am utilizat difracția de raze X la temperatura ambiantă, microscopia electronică de baleiaj a permis determinarea dimensiunii particulelor (aproximativ 20 nm), a uniformității



distribuției dimensionale a acestora și a morfologiei de tip nanobară, iar analizele EDAX au pus în evidență compoziția chimică stoichiometrică și puritatea materialului de tip TiO_2 .

2.2. Prepararea fotoanodului pe bază de TiO_2 , prin încărcarea cu colorant.

- a. Filmul obținut în etapa 2.1. este încălzit la temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$, timp de 20 minute;
- b. Se introduce într-o soluție 0.4 mM de colorant pe baza de ruteniu (N749) în etanol pentru 24 de ore.

3. Prepararea electrolitului

- a. Pe o balanță analitică, într-un pahar Berzelius (5mL) se cântăresc 0,27g (1M) 1-Butyl-3-methylimidazolium iodide -BMII ;
- b. Se cântăresc 0,05g (0,2M) I_2 și se adaugă în paharul Berzelius ;
- c. Se adaugă 0,04284g (0,6M) 4-tert-Butylpyridine-TBP;
- d. Se adaugă 0,134g (0,5M) LiI ;
- e. Se adaugă 1 mL acetonitril - AN ;
- f. Amestecul se ultrasonează într-o baie cu ultrasunete timp de 5 minute și se agită pe o plită cu agitare magnetică pentru alte 5 minute pentru omogenizare.

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

- a. Fotoanodul pe bază de TiO_2 și fotocatodul pe bază de 3R-CuCrO_2 au fost spălate cu acetonitril pentru a îndepărta surplusul de colorant
- b. Se realizează o gaură cu diametrul de 1mm în fotocatod pentru introducerea electrolitului.
- c. Se decupează un polimer (Meltonix 1170-60) având o suprafață de 1cm^2 și o grosime de 60 μm cu rol de separator între fotocatod și fotoanod.
- d. Polimerul introdus între fotocatod și fotoanod se încălzește la temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ pentru a se realiza etanșeitatea asamblului .





- e. Se introduce electrolitul in spatiul lasat liber dintre fotocatod si fotoanod in vacuum.
- f. Gaura realizata in fotocattod este sigilata cu un polimer care este de asemenea incalzit la de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru a se realiza etanseitatea
- g. Celulă solară sensibilizată cu colorant de tip tandem-DSSC (**figura 2**)

Pentru a pune în evidență avantajele celulei solare sensibilizate cu colorant de tip tandem-DSSC conform invenției, au fost construite 2 celule solare sensibilizate cu colorant astfel:

- a. DSSC de tip p ce constă dintr-un fotocatod pe bază de material nanocristalin de tipul $3R\text{-CuCrO}_2$ (preparat ca la **1**), contraelectrod de platina și electrolit (preparat ca la **3**).
- b. DSSC de tip n ce constă dintr-un fotoanod pe bază de nanobare de TiO_2 (preparat ca la **2**), contraelectrod de platina și electrolit (preparat ca la **3**).

Testarea celulei solare sensibilizate cu colorant de tip tandem-DSSC comparativ celulă solară sensibilizată cu colorant de tip p și de tip n , a demonstrat îmbunătățirea V_{OC} , în conformitate cu curbele I-V din **figura 3**.



Revendicări

1. Celulă solară sensibilizată cu colorant de tip tandem pe bază de materiale nanocristaline de tipul $3R-CuCrO_2$ (structură delafossitică) și nanobare de tipul TiO_2 , **caracterizat prin aceea că:**

- a. Se utilizează material nanocristalin de tipul $3R-CuCrO_2$ cu morfologie plachete hexagonale, pentru realizarea fotocatodului
- b. Se utilizează nanobare de TiO_2 crescute direct pe suport de FTO pentru realizarea fotoanodului.
- c. Se obțin prin metoda hidrotermală materialele nanocristaline semiconductoare.

2. Procedul conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, nanomaterialul de tipul $3R-CuCrO_2$ cu morfologie plachete hexagonale s-a obținut prin metoda hidrotermală la temperatura de $250^\circ C$ și timpul de reacție de 60 h.

3. Procedul conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, nanobare de TiO_2 au fost crescute direct pe suport de FTO prin metoda hidrotermală la temperatura de $150^\circ C$ și timpul de reacție de 3 h.

4. Procedul conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, mediul de sinteză este perfect ermetic în sistemul simplu de autoclavare propus de invenție, asigurând o puritate a materialului obținut de 100%, controlul dimensiunilor și morfologiei particulelor.

Figuri

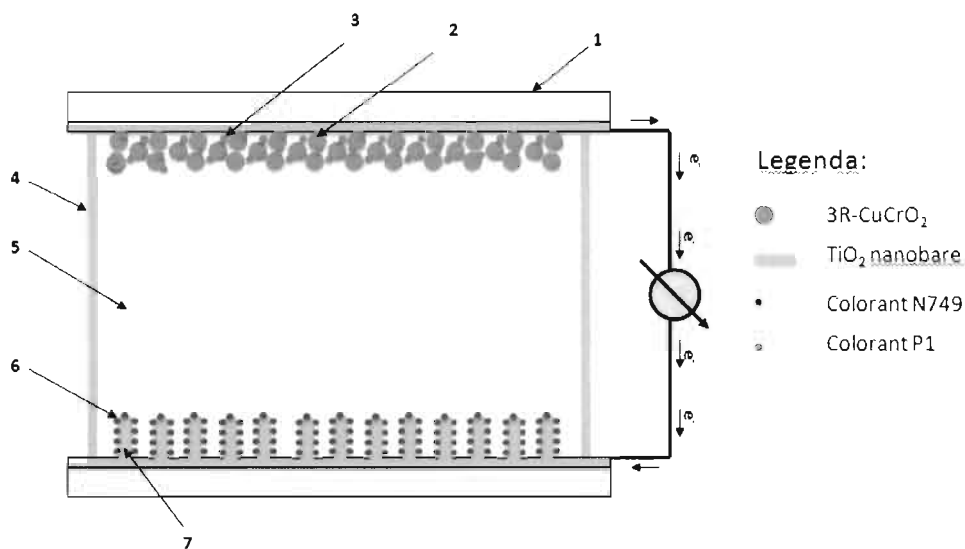


Figura 1. Schema celulei solare sensibilizate cu colorant de tip tandem-DSSC

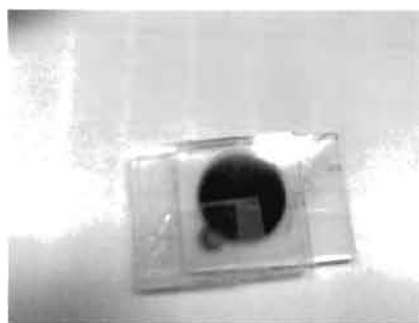


Figura 2. Celulă solară sensibilizată cu colorant de tip tandem-DSSC



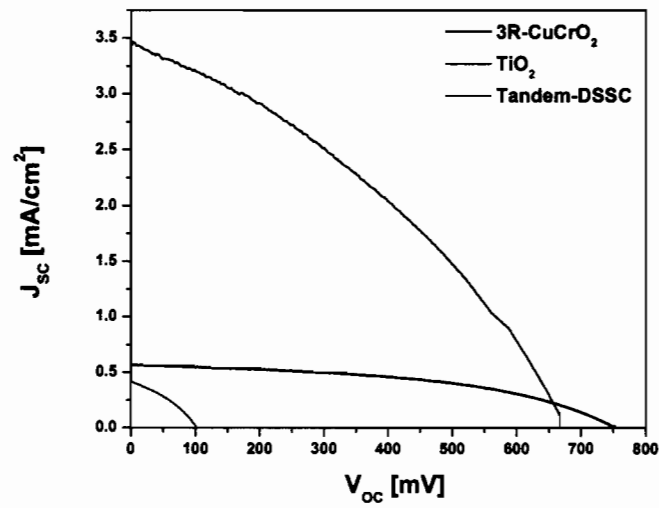


Figura 3. Curbele I-V ale celulei solare sensibilizate cu colorant de tip tandem-DSSC, de tip p si de tip n

**CELULA SOLARA SENSIBILIZATA CU COLORANT DE TIP TANDEM PE
BAZA DE STRUCTURI DELAFOSSITICE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A
ACESTEIA****M. Miclău, M. Vajda, D. Ursu**

Inventia se refera la o celula solara sensibilizata cu colorant de tip tandem pe baza de materiale nanocristaline de tipul $3R-CuCrO_2$ (structura delafossitica) și nanobare de tipul TiO_2 , precum și la procedeul de obținere a acesteia.

Ca și alternativa la celulele convenționale pe baza de siliciu, celulele solare sensibilizate cu colorant (DSSCs) au atras un interes major de cercetare, datorita costurilor de producție scazute 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 baza de TiO_2 . Cu toate acestea, comercializare de DSSCs este încă la început, datorita eficienței lor relativ scazute. Îmbunătățirea eficienței de conversie a energiei DSSC-urilor până la 15% este de o importanță critică în aplicarea la scara industrială a acestor tipuri de celule fotovoltaice, care sunt ieftine și nu afectează mediul înconjurător. Recent, ideea creării unor DSSC-uri tandem cu o conversie teoretică a eficienței energetice (PCE) de peste 40%, a atras atenția comunității științifice și a mediului economic, utilizarea DSSC-urilor fiind încă în perioada de „pionierat”.

Celula solara de tip tandem-DSSC consta dintr-un fotoanod, un fotocathod, un electrolit și doua tipuri de coloranți care absorb în regiunile complementare ale spectrului solar (vizibil și IR apropiat) care sunt integrați separat pe suprafața celor doua materiale semiconductoare. Construirea unei celulele solare sensibilizate cu colorant de tip tandem-DSSC necesita crearea unei celule solare de tip *p*-DSSC cu o performanță comparabilă cu celulele de tip *n*-DSSC. Cercetarea celulelor solare de tip *p*-DSSC este un domeniu relativ tânăr, iar eficiența lor mai are încă mult loc pentru a fi îmbunătățită: cea mai mare valoare a PCE, pentru celulele de tip *p*-DSSC baza NiO până în prezent este de 1,30%. NiO este materialul cel mai intens cercetat ca și fotocathod în celulele de tip *p*-DSSC.

Inventia se refera la o celula solara sensibilizata cu colorant de tip tandem ce consta din doua bucati de sticla FTO (1), un fotocatod pe baza de nanoplachte hexagonale de tipul 3R-CuCrO₂ (2) un fotoanod pe baza de nanobare de tipul TiO₂ (7), un electrolit (5) și două tipuri de coloranți (3 și 6). Celula solara este sigilata cu ajutorul unei polimer (4) (**figura 1**).

Informatiile gasite în literatura referitoare la celulele solare sensibilizate cu colorant de tip tandem se refera la fotoanodi pe baza de TiO₂ și fotocatozi de NiO.

Sub forma de filme subțiri, NiO prezintă mai multe dezavantaje, cum ar fi: imposibilitatea de a ajunge la o absorbanță semnificativa a colorantului, absorbție semnificativă a luminii in domeniul vizibil și conductivitate scazută, acestea limitând drastic atât curentul de scurt circuit (I_{sc}), cât și tensiunea în gol (V_{oc}).

Problema tehnica pe care o rezolva inventia este asigurarea unui material nanocristalin pentru fotocatod pe baza de structura delafossitica, care sa permita realizarea unei celule solare sensibilizate cu colorant de tip tandem cu un V_{oc} îmbunătățit.

Materialul nanocristalin cu structura delafossitica elimina dezavantajele materialului NiO, prin aceea ca asigura o transparență optica mai buna, banda interzisa mare, nivelul energetic superior al benzii de valenta mic, suprafata mare, afinitate chimica mare de suprafata și mobilitate mare a golurilor.

Soluția propusă este construirea unei celulele solare sensibilizate cu colorant de tip tandem-DSSC pentru îmbunătățirea V_{oc} .

O alta solutia propusa consta în utilizarea materialului nanocristalin de tipul 3R-CuCrO₂ cu morfologie plachte hexagonale, pentru realizarea fotocatodului, material obținut prin metoda hidrotermală la temperatura de 250°C și timpul de reacție de 60 h.

O alta soluție propusă este construirea fotoanodului pe bază de nanobare de TiO₂ crescute direct pe suport de FTO, de asemenea prin metoda hidrotermala la temperatura de 150°C și timpul de reacție de 3 h.

Celula solara sensibilizata cu colorant de tip tandem-DSSC conform inventiei prezinta avantajul ca va obține un V_{oc} îmbunătățit , suma V_{oc} -urilor celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip p și de tip n . Metoda hidrotermala de obținere a materialelor semiconductoare utilizate in construcția celulei solare de tip tandem-DSSC prezinta avantajul controlului dimesiunii și a

morfologiei particulelor, asigurând reproductibilitatea acestor caracteristici structural. Un alt avantaj este creșterea absorbției de colorant pe suprafața fotoelectrozilor datorita dimensiunilor nanometrice și a morfologiilor specifice, cu efect direct asupra proprietăților fotovoltaice ale celulei solare.

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

- a. Îmbunătățirea V_{OC} -ului, prin însumarea V_{OC} -urilor celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip p și de tip n .
- b. Utilizarea materialului nanocristalin de tipul $3R-CuCrO_2$ cu morfologie plachete hexagonale, pentru realizarea fotocatodului
- c. Utilizarea de nanobare de TiO_2 crescute direct pe suport de FTO pentru realizarea fotoanodului.
- d. Sinteza hidrotermala a materialelor nanocristaline semiconductoare, ce asigura un mediu perfect ermetic, puritate a materialului obtinut de 100%, controlul dimensiunii și a morfologiei particulelor, dar și eliminarea cu desăvârșire posibilității emanației în atmosfera/mediul înconjurător a substanțelor potențial toxice, cât și reducerea costurilor de producție a materialului, consumurile energetice fiind doar o fracțiune din consumurile în incintele deschise.

Se prezinta în continuare un exemplu de realizare a inventiei referitor la construirea unei celulei solare sensibilizate cu colorant de tip tandem-DSSC pe baza de materiale nanocristaline de tipul $3R-CuCrO_2$ (structura delafossitica) și nanobare de tipul TiO_2 .

1. Construirea fotocatodului.

1.1. Sinteza materialului nanocristalin de tipul $3R-CuCrO_2$

- a. S-au calculat și cântărit cantitățile de Cu_2O și $Cr(OH)_3$ necesare obținerii unei concentrații de 1mmol :2 mmol;
- b. Amestecul celor doua materiale precursora a fost mojarat bine pentru obținerea unei omogenizari de calitate;
- c. Amestecul omogenizat este introdus în autoclava de teflon;

- d. Se prepara o solutie bazica 2 M NaOH din 4 g NaOH si 40 ml H_2O , care se adauga în autoclava de teflon a carei volum total este de 60 ml;
- e. Se inchide sistemul de autoclavare și se seteaza temperatura sistemului de încălzire astfel: creste până la valoarea de $250^{\circ}C$ cu viteza de $50^{\circ}C/h$ si apoi ramâne în acest regim 60 h;
- f. Racirea se face cu aceeasi viteza de $50^{\circ}C/h$;
- g. La sfârșitul procesului de sinteza, materialul $3R-CuCrO_2$ se spala cu apa distilata si se usuca la temperatura de $80^{\circ}C$ timp de 4h.

Pentru confirmarea unicitatii fazei cristaline, a simetriei corespunzatoare grupului spatial $R3m$ si a gradului de cristalinitate am utilizat difractia de raze X la temperatura ambianta, microscopia electronica de baleiaj a permis determinarea dimensiunii particulelor (aproximativ 20 nm), a uniformitatii distributiei dimensionale a acestora și a morfologiei de tip plachete hexagonale, iar analizele EDAX au pus în evidență compoziția chimica stoichiometrica și puritatea materialului de tip $CuCrO_2$.

1.2. Prepararea pastei de $3R-CuCrO_2$

- a. 0,1 g de material nanocristalin semiconductor se mojaraza într-un mojar de agat până la obținerea unei pudre fine ;
- b. Se adauga 0,2 mL acid acetic pentru a împiedica agregarea particulelor și se amesteca (2-3 minute) ;
- c. Se adauga 0,3 mL apa distilata continuând mojararea (2-3 minute) ;
- d. Se prepara o solutie de 0,15 g etil celuloza in 2 mL etanol, având rolul de reglare al vâscozității pastei, se adauga treptat în mojar peste materialul semiconductor, amestecând continuu timp de 2-3 minute ;
- e. Se adauga 2 mL a-terpineol pentru o mai buna dispersare a particulelor ;
- f. Se transfera amestecul într-un pahar Berzelius de 50 mL și se ultrasonoeaza într-o baie cu ultrasunete timp de 30 minute pentru omogenizarea particulelor, apoi se agita pe o plita cu agitare magnetica la temperatura de $50^{\circ}C$ și viteza de 350 rpm pentru evaporarea solventului până la obținerea unei paste cu vâscozitatea dorita.

1.3. Prepararea filmului de 3R-CuCrO₂ prin metoda Doctor Blade

- a. Se depune pasta cu ajutorul unei forme rotunde pe o sticla de FTO avand dimensiunea de 1 cm²;
- b. Filmul se lasa la uscat timp de 10 min la temperatura ambianta.
- c. Filmul se calcineaza la temperatura de 340 °C, timp de 60 min ;

1.4. Prepararea fotocatodului pe baza de 3R-CuCrO₂, 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 fotoanodului.**2.1. Sinteza nanoparelor de tipul TiO₂ direct pe suport de FTO**

- a. S-au calculat si masurat cu ajutorul unui cilindru gradat cantitatile de 15mL acid clorhidric (HCl 36.5%), 12.5 mL de apa deionizata și 2.5 mL solutie de NaCl (70%) necesare obtinerii unui volum total de 30 mL solutie;
- b. Amestecul a fost agitat pe un agitator magnetic la temperatura ambianta timp de 10 minute înainte de adauga a 1 ml de butoxid de titan (97% Aldrich).
- c. Placuta de FTO (SnO₂:F) este spalata cu etanol si acetona timp de 10 min pentru fiecare etapa, dupa care este spalata cu apa deionizata si introdusa la temperatura de 80 °C pentru uscare.
- d. Placuta de FTO este introdusa în autoclava de teflon, peste care se adauga solutia preparata;
- e. Se inchide sistemul de autoclavare și se seteaza temperatura sistemului de încălzire astfel: creste până la valoarea de 150 °C cu viteza de 50 °C/h si apoi ramâne în acest regim 3 h;
- f. Racirea se face cu viteza de 50 °C/h;
- g. La sfârșitul procesului de sinteza, materialul de TiO₂ depus pe FTO 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 $P42/mnm$ si a gradului de cristalinitate am utilizat difractia de raze X la temperatura ambianta, microscopia electronica de baleiaj a permis determinarea dimensiunii particulelor (aproximativ 20 nm), a uniformitatii distributiei dimensionale a acestora și a morfologiei de tip nanobară, iar analizele EDAX au pus în evidență compoziția chimică stoichiometrică și puritatea materialului de tip TiO_2 .

2.2. Prepararea fotoanodului pe baza de TiO_2 , prin încărcarea cu colorant.

- a. Filmul obținut in etapa 2.1. este încălzit la temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, timp de 20 minute;
- b. Se introduce într-o soluție 0.4 mM de colorant pe baza de ruteniu (N749) în etanol pentru 24 de ore.

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 ultrasonoeaza 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 tandem-DSSC

- a. Fotoanodul pe baza de TiO_2 și fotocatodul pe baza de 3R-CuCrO₂ au fost spalate cu acetonitril pentru a îndepărta surplusul de colorant
- b. Se realizeaza o gaura cu diametrul de 1mm in fotocatod pentru introducerea electrolitului.

- c. Se decupeaza un polimer (Meltonix 1170-60) avand o suprafata de 1cm^2 si o grosime de $60\ \mu\text{m}$ cu rol de separator intre fotocatod si fotoanod.
- d. Polimerul introdus intre fotocatod si fotoanod se incalzeste la temperatura de $100\ ^\circ\text{C}$ pentru a se realiza etanseitatea ansamblului .
- e. Se introduce electrolitul in spatiul lasat liber dintre fotocatod si fotoanod in vacuum.
- f. Gaura realizata in fotocatod este sigilata cu un polimer care este de asemenea incalzit la de $100\ ^\circ\text{C}$ pentru a se realiza etanseitatea
- g. Celula solara sensibilizata cu colorant de tip tandem-DSSC (**figura 2**)

Pentru a pune în evidență avantajele celulei solare sensibilizate cu colorant de tip tandem-DSSC conform invenției, au fost construite 2 celule solare sensibilizate cu colorant astfel:

- a. DSSC de tip *p* ce consta dintr-un fotocatod pe baza de material nanocristalin de tipul 3R-CuCrO_2 (preparat ca la **1**), contraelectrod de platina și electrolit (preparat ca la **3**).
- b. DSSC de tip *n* ce consta dintr-un fotoanod pe baza de nanobare de TiO_2 (preparat ca la **2**), contraelectrod de platina și electrolit (preparat ca la **3**).

Testarea celulei solare sensibilizate cu colorant de tip tandem-DSSC comparativ celula solara sensibilizata cu colorant de tip *p* și de tip *n*, a demonstrat îmbunătățirea V_{oc} , în conformitate cu curbele I-V din **figura 3**.

Revendicari

1. Celula solara sensibilizata cu colorant de tip tandem pe baza de materiale nanocristaline de tipul $3R-CuCrO_2$ (structura delafossitica) și nanobare de tipul TiO_2 , **caracterizat prin aceea ca**, este constituita din doua bucati de sticla FTO (1), un fotocatod pe baza de nanoplachete hexagonale de tipul $3R-CuCrO_2$ (2) un fotoanod pe baza de nanobare de tipul TiO_2 (7), un electrolit (5) și două tipuri de coloranți (3 si 6). Celula solara este sigilata cu ajutorul unei polimer (4) (figura 1).

2. Procedeu de obținere a celulei solare sensibilizate cu colorant de tip tandem pe baza de materiale nanocristaline de tipul $3R-CuCrO_2$ (structura delafossitica) și nanobare de tipul TiO_2 , **caracterizat prin aceea ca**, are urmatoarele etape:

I. Construirea fotocatodului.

I.1. Sinteza materialului nanocristalin de tipul $3R-CuCrO_2$, utilizând Cu_2O și $Cr(OH)_3$ ca și material precursor și o solutie bazica 2 M NaOH.

I.2. Prepararea pastei de $3R-CuCrO_2$, utilizând ethil celuloza, a-terpineol și acid acetic pentru reglarea vâscozității pastei.

I.3. Prepararea filmului de $3R-CuCrO_2$ prin metoda Doctor Blade, urmata de calcinarea la temperatura de $340^{\circ}C$, timp de 60 min.

I.4. Prepararea fotocatodului pe baza de $3R-CuCrO_2$, prin incarcarea cu colorant într-o soluție 0,4 mM de colorant P1 în acetonitril pentru 24 de ore.

II. Construirea fotoanodului.

II.1. Sinteza nanobarelor de tipul TiO_2 direct pe suport de FTO prin metoda hidrotermala, utilizând butoxid de titan în soluție de acid clorhidric (HCl 36.5%), apa deionizata și NaCl (70%), la temperatura de $150^{\circ}C$ si timpul de reacție de 3 h.

II.2. Prepararea fotoanodului pe baza de TiO_2 , prin încarcarea cu colorant într-o soluție 0.4 mM de colorant pe baza de ruteniu (N749) în etanol pentru 24 de ore.

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

IV. Construirea celulei solare sensibilizate cu colorant de tip tandem-DSSC, etanșeitata celulei realizându-se prin aplicarea unui polimer (Meltonix 1170-60)

avand o suprafața de 1cm^2 și o grosime de $60\ \mu\text{m}$ între fotocatod și fotoanod, apoi ansamblul fiind încălzit la temperatura de $100\ ^\circ\text{C}$. Electrolitul este introdus în spațiul lăsat liber între fotocatod și fotoanod în vacuum, spațiul fiind sigilat cu un polimer care este de asemenea încălzit la de $100\ ^\circ\text{C}$.

3. Procedeul conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, nanomaterialul de tipul 3R-CuCrO_2 cu morfologie plachete hexagonale s-a obținut prin metoda hidrotermala la temperatura de $250\ ^\circ\text{C}$ și timpul de reacție de 60 h.

4. Procedeul conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, nanobare de TiO_2 au fost crescute direct pe suport de FTO prin metoda hidrotermala la temperatura de $150\ ^\circ\text{C}$ și timpul de reacție de 3 h.