



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00624**

(22) Data de depozit: **12/10/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2024 BOPI nr. **4/2024**

(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:
• **URSU DANIEL HORĂȚIU, STR. LEV
TOLSTOI NR. 13, AP. 19, TIMIȘOARA, TM,
RO;**

• **BĂNICĂ RADU, STR.HOREA NR.180,
DEVA, HD, RO;**
• **VAJDA MELINDA, STR.COSMINULUI,
NR.36, SC.B, ET.4, AP.18, TIMIȘOARA, TM,
RO;**
• **BANEASA CORNELIU BIRTOK,
STR.NUCILOR, NR.8, DEVA, HD, RO;**
• **MICLAU MARINELA NICOLETA,
ALEEA STUDENȚILOR NR.25, BL.G,
AP.309, TIMIȘOARA, TM, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A MATERIALELOR OXIDICE PE
BAZĂ DE NANOFIRE DE ARGINT/ Zn_2SnO_4 SFERE ȘI
INTEGRAREA LOR ÎN FOTOANOZI PENTRU CELULE
SENSIBILIZATE CU COLORANT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru obținere de materiale oxidice pentru integrarea lor în fotoanozii celulelor solare. Procedeu, conform invenției, cuprinde etapele: obținerea unui amestec stoichiometric și omogen prin adăugare, cu ajutorul unei micropipete, a 200 μ l suspensie de nanofire de argint, cu o concentrație de 2 mg/ml, în apă distilată, agitându-se pe un agitator magnetic, adăugarea de 0,1 g Zn_2SnO_4 amorf, 12 mg acid alginic, 0,05 g acetat de zinc dihidrat, 4 ml soluție de amoniac 25% și 10 ml etilen glicol,

lăsându-se la agitat timp de 60 min, introducerea soluției obținute într-o autoclavă în care are loc tratarea termică la temperatura de 130° timp de 12 h, spălarea materialului AgNW/ Zn_2SnO_4 obținut cu apă distilată și etanol absolut și uscarea la temperatura de 30° timp de 2 h.

Revendicări: 5
Figuri: 4

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).



42

**Procedeu de obținere a materialelor oxidice pe bază de nanofire de
argint/ Zn_2SnO_4 sfere și integrarea lor în fotoanodi pentru celule
sensibilizate cu colorant**

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 de 624
Data depozit	12-10-2022

Daniel Ursu, Radu Banică, Melinda Vajda, Corneliu Birtok Baneasa, Marinela Miclău

Invenția se referă la o metodă ieftină și rapidă de obținere a unor materiale pe bază de nanofire de argint/ Zn_2SnO_4 și integrarea lor în fotoanodi pentru celule sensibilizate cu colorant.

Celulele solare sensibilizate cu colorant (DSSCs) au fost descoperite pentru prima dată de O'Reagen și Grätzel în anul 1991, atragând un interes considerabil, astfel fiind studiate foarte intens [1]. Până în acest moment randamentul DSSC de tip-*n* bazate pe sensibilizarea fotoanodului de TiO_2 cu doi coloranți au depășit 14% [2]. Avantajele distinctive ale DSSC, față de celulele solare convenționale pe bază de siliciu cum ar fi, costuri reduse, procese de fabricație ușoare, coeficient mare de absorbție molară, promițătoare pentru celule solare flexibile, varietate de culori și performanță fotovoltaică bună chiar și în condiții de lumină difuză conduc la o tehnologie promițătoare în realizarea acestor celule și implemetarea lor la scara largă [3].

Provocarea cercetătorilor din ultimii ani, odată cu creșterea eficienței de conversie a puterii și a stabilității pe termen lung a DSSC, a fost optimizarea celor patru componente importante și anume fotosensibilizatorul, fotoelectrodul, contraelectrodul și electrolitul redox [4]. Realizarea unor fotoanodi pe baza de oxizi metalici mai eficienți este unul dintre factorii cheie de impact asupra performanței fotovoltaice a DSSC-urilor, care sunt responsabili pentru capacitatea de încărcare a coloranților și calea de transfer de electronilor [5]. Până în prezent, materialele cele mai utilizate pentru realizarea de fotoelectrozi eficienți sunt TiO_2 [6], ZnO [7] și SnO_2 [8], dar TiO_2 este cel mai studiat dintre toți semiconductori datorită eficienței fotovoltaice ridicate și a costurilor reduse de preparare [9]. Lucrările anterioare au demonstrat că fotoanodii pe bază de TiO_2 sunt responsabili pentru alterarea fotochimică a moleculelor de colorant în domeniul ultraviolet al spectrului solar, demonstrând necesitatea explorării altor materiale adecvate pentru aplicațiile DSSC [10].

Unul dintre semiconductorii de oxid ternar, oxidul de zinc staniu (Zn_2SnO_4), a atras atenția la nivel mondial datorită proprietăților optice și electrice unice, în ceea ce

privește utilizarea sa în DSSC ca material fotoelectrod. În primul rând, banda interzisă a Zn_2SnO_4 este de aproximativ 3,6 eV și mobilitatea electronilor este între 10–15 $cm^2V^{-1}s^{-1}$, ceea ce este foarte mare în comparație cu TiO_2 (0,1–1,0 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) [11]. Cu o fotoactivitate UV mai scăzută, Zn_2SnO_4 este inactiv fotocatalitic și prin urmare, este de așteptat la o degradare mai mică a colorantului organic în comparație cu TiO_2 . În al doilea rând, Zn_2SnO_4 prezintă o rezistență mai bună la coroziune chimică, ceea ce afectează pozitiv stabilitatea celulei pe termen lung [12].

Conform literaturii de specialitate obținerea materialului Zn_2SnO_4 având morfologie de sfere a fost obținut prin metoda hidrotermală la o temperatură destul de mare de 160 °C și un timp de 6h [13]. Yang și coautori au obținut materialul Zn_2SnO_4 având morfologie de sfere la o temperatură mică de aproximativ 80 °C, dar un timp foarte mare de sinteză de aproximativ 48h, ceea ce duce la un consum foarte mare de energie pentru fiecare sinteză [14]. Lee și coautori au obținut materialul Zn_2SnO_4/SnO_2 la o temperatură de 100 °C și un timp de 6h. Se poate observa faptul că materialul Zn_2SnO_4 nu este pur și cu impuritate de SnO_2 , ceea ce îl face diferit asupra proprietăților și aplicabilități în cadrul celulelor solare sensibilizate cu colorant [15].

Conform informațiilor găsite în literatură până în prezent cel mai mare randament al DSSC pe bază de Zn_2SnO_4 este de 5,04% unde este folosit un amestec de colorant (0,3 mM N719, 0,3 mM colorant D131 și 3 mM acid deoxicolic) [16]. Recent, Deevi și Imma Reddy au demonstrat o eficiență de fotoconversie de 0,86% (0,74 V și 1,8 mA/cm^2) pentru nanoparticulele de Zn_2SnO_4 încărcate cu colorant N719 [17]. Chiar dacă până acum utilizarea materialului Zn_2SnO_4 sub formă de nanoparticule pentru DSSC a adus multe beneficii, și anume, capacitatea mare de încărcare a coloranților și creșterea PCE, uneori aceste nanoparticule prezintă un dezavantaj din cauza capacității slabe de împrăștiere a luminii din cauza dimensiunilor reduse (~ zeci de nanometri).

Prin urmare, cercetătorii depun eforturi enorme pentru a realiza fotoanodi cu transport mare de electroni și viteză scăzută de recombinare prin utilizarea unor structuri semiconductoare alternative. Astfel, au fost investigate structuri unidimensionale (1D) (nanotuburi, nanofire și nanobare) pentru a evidenția efectul favorabil asupra lungimii de difuzie a electronilor pentru colectarea mare de electroni precum și pentru a îmbunătăți eficiența cuantică pe o perioadă lungă de timp [18].

Recent, o deosebită atenție a atras nanofirele de argint (AgNWs) caracterizate prin proprietăți ridicate electronice, optice, catalitice și plasmonice. Pe baza acestor caracteristici, multe lucrări au fost dedicate sintetizării AgNW cu dimensiune uniformă

și randamente ridicate folosind diferite metode de preparare. R. Banica și coautori, au prezentat o nouă metodă de creștere a AgNW-urilor folosind metoda de creștere poliolsolvotermă în două etape, unde a arătat că AgNW-urile sunt în general mai uniforme decât cele sintetizate prin alte metode [19].

Încorporarea nanofirelor de argint în sferele de Zn_2SnO_4 cu ajutorul sintezei hidrotermale, fiind astfel folosite ca materiale în realizarea fotoanodului pentru DSSC de tip-*n* nu s-a raportat până în prezent în literatura de specialitate.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este asigurarea unui procedeu de sinteză la temperaturi scăzute care să permită obținerea de materiale oxidice pe bază de AgNWs/ Zn_2SnO_4 și integrarea lor în fotoanodi pentru celulele sensibilizate cu colorant, având un grad ridicat de cristalinitate, costuri reduse și o metodă ecologică de sinteză.

Soluția propusă constă în obținerea materialului oxidic pe bază de AgNWs/ Zn_2SnO_4 cu morfologie de sfere dintr-o singură etapă prin introducerea nanofirelor de argint în autoclava de teflon împreună cu Zn_2SnO_4 amorf, acidul aginic și precursorul de zinc utilizând metoda hidrotermală la temperatura de 130 °C și timpul de reacție de 12 h.

Utilizarea metodei hidrotermale în obținere de materiale oxidice utilizate în construcția celulei solare de tip *n*-DSSC prezintă avantajul controlului dimensiunii și a morfologiei particulelor, asigurând astfel reproductibilitatea acestor caracteristici structurale.

Astfel, soluția propusă de invenție rezolvă principalele probleme tehnologice ridicate în procesul de sinteză a materialelor oxidice pe bază de AgNW/ Zn_2SnO_4 , cât și a aplicațiilor în care sunt implementate și anume:

- a) Reducerea temperaturi de sinterizare până la 130 °C pentru a nu declanșa dizolvarea nanofirelor de argint cât și reducerea costurilor de fabricație prin reducerea timpului de reacție la 12 h.
- b) Creșterea conductivității electrice a materialului pe bază de Zn_2SnO_4 prin introducerea nanofirelor de argint
- c) Grad ridicat de cristalinitate a materialului pe bază de Zn_2SnO_4 ;
- d) Mediul de sinteză perfect ermetic asigurat de sistemul simplu de autoclavare propus în invenție, asigură o puritate ridicată a materialului dar și eliminarea cu desăvârșire a posibilității emanării în atmosferă/mediul înconjurător a substanțelor potențial toxice.

- e) Randamentul celulei solare sensibilizate cu un colorant comercial ieftin (N719) a crescut de la 0.4% pentru Zn_2SnO_4 până la 1.6% pentru AgNW/ Zn_2SnO_4

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției referitor la procedeul de obținere al materialului oxidic pe bază de AgNWs/ Zn_2SnO_4 în condiții hidrotermale cât și rezultatele obținute prin integrarea lor în fotoanodi pentru celule sensibilizate cu colorant.

1. Sinteza nanofirelor de argint

- a) Se dizolvă 416.2 mg de polivinilpirolidonă (PVP) având masă molară de 40.000 în 27 mL etilenglicol (EG) și se formează soluția 1;
- b) Se dizolvă 425,0 mg $AgNO_3$ în 10 mL EG și se formează soluția 2;
- c) Se dizolvă 0.5 mL Na_2S de concentrație 15 mM în EG și se amestecă cu 12.5 mL EG. EG folosit în sinteză a fost încălzit în prealabil în aer la temperatura de 150 °C timp de 10 minute, după care a fost răcit la 5 °C, deoarece în experimentele anterioare s-a observat că acest proces conduce la obținerea unui produs de sinteză mai pur în care fracția de nanofire de argint este mai mare.
- d) Amestecul din soluția 2 este adăugat peste amestecul din soluția 1 sub agitare pe un agitator magnetic la o rotație de 500rot/min la o temperatură de $20 \pm 3^\circ C$. Suspensia rezultată a fost lăsată sub agitare timp de 5 minute, la temperatura de $20 \pm 3^\circ C$. Soluția finală a avut o culoare galben brună datorită formării centrilor de nucleație Ag_2S . Concentrația finală a ionilor sulfură în reactant a fost de 0.15 mM, care s-a obținut cu ajutorul unei soluții stoc de 15 mM de $Na_2S \cdot 9H_2O$ dizolvat în etilen glicol.
- e) Soluția obținută a fost pusă în 2 autoclave cu volumul de circa 40 mL acoperite, cu manta de PTFE și un grad de umplere de cca. 70 %.
- f) S-a tratat termic în etuva preincalzită la temperatura de 160 °C, timp de 2h 30min, după care autoclavele s-au răcit natural până la temperatura camerei.
- g) Nanofirele de argint au fost purificate prin centrifugare și spălate de 5 ori în etanol.
- h) Nanofirele obținute în urma centrifugării și spălării cu etanol au fost redispersate în etanol 96% până la atingerea unei concentrații de 2,0 mg/mL, determinată gravimetric.

Pentru confirmarea unicității fazei cristaline și a gradului de cristalinitate am utilizat difracția de raze X la temperatura ambiantă (**figura 1a**). Materialul obținut este argint în stare pură, fără alte urme de impuritate. Microscopia electronică de baleiaj a permis vizualizarea morfologiei de nanofire și a uniformității distribuției dimensionale a acestora, (**figura 1b**)

2. Sinteza materialului oxidic Zn_2SnO_4 sub formă amorfă

- a) S-au cântărit și amestecat 1,3 g de stanat de sodiu trihidrat și a 0,125 mg de acid alginic cu 75 mL apă deionizată într-un pahar Berzelius pentru a se obține o primă soluție .
- b) S-au cântărit și amestecat 2,25 g de acetat de zinc dihidrat cu 40 mL de soluție de amoniac 25% și 100 mL apă deionizată pentru a se obține a doua soluție.
- c) Ambele soluții au fost amestecate sub agitare intensă pe un agitator magnetic (700 rot/min) timp de 60 de minute.
- d) Sedimentul de $ZnSn(OH)_6$ a fost obținut și spălat cu un amestec de apă DI și etanol de 5 ori prin centrifugare și uscat la 50 °C timp de 12 ore.
- e) $ZnSn(OH)_6$ obținut a fost sinterizat la 200 °C într-un mediu de azot timp de 3 ore pentru a obține Zn_2SnO_4 amorf.

3. Sinteza materialului oxidic AgNW/ Zn_2SnO_4

- a) Într-un pahar Berzelius s-au adăugat 20 mL apă distilată și pusă sub agitare pe un agitator magnetic (400rot/min)
- b) S-au luat 200 μ L de AgNW cu ajutorul unei micropipete având o concentrație de 2,0 mg/mL și s-au adăugat prin picurare peste apa distilată
- c) S-au cântărit și adăugat pe rand 0,1 g Zn_2SnO_4 amorf, 12 mg acid alginic, 0,05 g acetat de zinc dihidrat, 4 ml soluție de amoniac 25% și 10 ml EG. Sa lăsat la gîtat timp de 60 min
- d) Soluția obținută a fost pusă într-o autoclavă cu volumul de circa 40 mL acoperite, cu manta de PTFE și un grad de umplere de cca. 50 %.
- e) S-a tratat termic în etuva preincalzită la temperatura de 130 °C, timp de 12h după care autoclavele s-au racit natural până la temperatura camerei.

- f) La sfârșitul procesului de sinteză, materialul AgNW/Zn₂SnO₄ se spală cu apă distilată și etanol absolut și se usucă la temperatura de 30 °C timp de 2h.

Pentru confirmarea unicității fazei cristaline, și a gradului de cristalinitate am utilizat difracția de raze X la temperatura ambiantă (**figura 2a**). Se observa faptul că, toate maximele de difracție ale probelor sunt indexate cu maximele caracteristice ale Zn₂SnO₄ (JCPDS 024-1470) și Ag (JCPDS 01-087-0711). Nu s-au găsit alte impurități în modelele XRD. Microscopia electronică de baleiaj a permis vizualizarea morfologiei materialului oxidic AgNW/Zn₂SnO₄, unde se pot observa sfere cu un diametru mediu al sferelor de $1,44 \pm 0,23 \mu\text{m}$ (**figura 2b**). Din mapa elementelor realizată cu ajutorul EDX se observa o distribuție uniformă a tuturor patru elemente (Zn, Sn, Ag și O) de pe suprafața zonei scanate pentru filmul de AgNW/Zn₂SnO₄ (**figura 3**).

4. Testarea materialului oxidic AgNW/Zn₂SnO₄ ca și fotoanod pentru celule sensibilizate cu colorant

4.1. Prepararea pastei din materialul oxidic AgNW/Zn₂SnO₄

- a. 100mg de material oxidic se mojarază într-un mojar de agat până la obținerea unei pudre fine ;
- b. Se adaugă 0,1 mL acid acetic pentru a împiedica agregarea particulelor și se amestecă (2-3 minute) ;
- c. Se prepara o soluție de 0,15 g etil celuloză în 7 mL etanol, având rolul de reglare al vâscozității pastei, se adaugă treptat în mojar peste materialul semiconductor, amestecând continuu timp de 2-3 minute ;
- d. Se adaugă 1 mL α -terpineol pentru o mai bună dispersare a particulelor ;
- e. 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.

4.2. Prepararea filmului de materialul oxidic AgNW/Zn₂SnO₄ prin metoda Doctor Blade

- a. Se depune pasta cu ajutorul unei forme rotunde (1cm²) pe o sticla de FTO având dimensiunea de 2 x 3 cm;
- b. Filmul se lasa la uscat timp de 10 min la temperatura ambiantă.

- c. Filmul se calcinează la temperatura de 450°C , timp de 60 min cu $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- d. Filmele sunt introduse în colorant N719 pentru 24h la temperatura camerei

4.3. Construirea contraelectrozilor

- a. Se realizează o soluție de 20 mM de H_2PtCl_6 în etanol și se amestecă timp de 1h pe agitatorul magnetic cu o turație de 400 rot/min
- b. Depunerea pe FTO se face cu ajutorul spin coating (Model WS-400B 6NPP) la o turație de 1000 rot/min timp de 30 secunde.
- c. Filmul se lasă la uscat timp de 10 min la temperatura ambiantă.
- d. Filmul se calcinează la temperatura de 400°C , timp de 30 min cu $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.4. Prepararea electrolitului

- a. Pe o balanta analitică , într-un pahar Berzelius (2mL) se cantaresc 1.06 g (2M) 1-Butyl-3-methylimidazolium iodide -BMII ;
- b. Se cantaresc 0,025g (0,05M) I_2 si se adaugă în paharul Berzelius ;
- c. Se adauă 0,135g (0,5M) 4-tert-Butylpyridine-TBP;
- d. Se adaugă 2 mL acetonitril - AN ;
- e. Amestecul se ultrasonează într-o baie cu ultrasunete timp de 20 minute și se agită pe o plită cu agitare magnetică pentru alte 20 minute pentru omogenizare.

4.5. Construirea celulelor solare sensibilizate cu colorant de tip *n*-DSSC

- a. Fotoanozii pe bază de $\text{AgNW}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ au fost spălați cu acetonitril pentru a îndepărta surplusul de colorant
- b. Se realizează o gaură cu diametrul de 1mm în contraelectrod pentru introducerea electrolitului.
- c. Se decupează un polimer (Meltonix 1170-60) având dimensiunea de 4.7 x 2.6 cm exterior, fiind gaurit la o dimensiune de 1.2 cm^2 , având o grosime de $60\text{ }\mu\text{m}$ cu rol de separator între fotoanod și contraelectrod.
- d. Polimerul introdus între fotoanod și contraelectrod se încălzește la temperatura de 130°C pentru a se realiza etanșeitarea ansamblului .
- e. Se introduce electrolitul în spațiul lăsat liber dintre fotoanod și contraelectrod în vacum.

f. Gaura realizată în fotoanod este sigilată cu un polimer care este de asemenea încălzit la temperatura de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru a se realiza etanșeitatea.

g. La final se depun contactele de indiu cu ajutorul aparatului Ultrasonic Soldering Statio, pe lateral astfel se obține un contact ohmic.

Testarea celulei solare sensibilizate cu colorant pe bază de materiale oxidice de tipul AgNW/ Zn_2SnO_4 , a demonstrat îmbunătățirea atât a I_{SC} cât și a V_{OC} , în conformitate cu curbele I-V din **figura 4**. Se poate observa și o creștere a factorului de umplere (FF) datorită creșterii conductivității electrice datorate nanofirelor de argint. Astfel randamentul celulei a crescut de la 0.4% pentru Zn_2SnO_4 până la 1.6% pentru AgNW/ Zn_2SnO_4 .

Bibliografie

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, , Nature 353 (1991) 737–740
- [2] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa, M. Hanaya, , Chem. Commun. 51 (2015) 15894–15897
- [3] M.N. Mustafa, Y. Sulaiman, Sol. Energy 215 (2021) 26–43,
- [4] Y. Huang, H. Wu, Q. Yu, J. Wang, C. Yu, J. Wang, S. Gao, S. Jiao, X. Zhang, P. Wang, ACS Sustain. Chem. Eng. 6 (2018) 3411–3418
- [5] S. Gu, E. Bi, B. Fu, G. Dodbiba, T. Fujita, D.P. Wilkinson, Y. Wei, B. Fang, Chem. Commun. 53 (2017) 5561–5564
- [6] H. Sayahi, K. Aghapoor, F. Mohsenzadeh, M. Mohebi Morad, H.R. Darabi, Energy 215 (2021) 311–320
- [7] R. Shashanka, H. Esgin, V.M. Yilmaz, Y. Caglar, J. Sci.: Adv. Mater. Devices 5 (2020) 185–191,
- [8] R. Ramarajan, N. Purushothamreddy, R.K. Dileep, M. Kovendhan, G. Veerappan, K. Thangaraju, D. Paul Joseph, Sol. Energy 211 (2020) 547–559, <https://doi>.
- [9] N. Tomar, A. Agrawal, V.S. Dhaka, P.K. Surolia, Sol. Energy 207 (2020) 59–76,
- [10] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 81 (2004) 439–457
- [11] W.B. Jackson, R.L. Hoffman, G.S. Herman, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 193503,
- [12] Q. Zhang, G. Cao, Nano Today 6 (2011) 91–109
- [13] Rongmei Liu, Wei Du, Qun Chen, Feng Gao, Chengzhen Wei, Jing Sun, Qingyi Lu, RSC Adv., 2013,3, 2893-2896

- [14] H.M. Yang , S.Y. Ma , H.Y. Jiao , Q. Chen , Y. Lu , W.X. Jin , W.Q. Li , T.T. Wang, X.H. Jiang, Z. Qiang, H. Chen, *Sensors and Actuators B* 245 (2017) 493–506
- [15] Ji WonLee, Sang-Hun Nam, Jung-HoonYu, Dong In Kim, Rak Hyun Jeong, Jin-Hyo Boo, *Applied Surface Science* 474, (2019), 78-84
- [16] J. Dou, X. Li, Y. Li, Y. Chen, M. Wei, *Sol. Energy* 181 (2019) 424–429,
- [17] K. Deevi, V.S.R.Imma Reddy, *Mater. Lett.* 283 (2021) 128848
- [18] A. Machin, K. Fontanez, J.C. Arango, D. Ortiz, J. De Leon, S. Pinilla, V. Nicolosi, F.I. Petrescu, C. Morant, F. Marquez, , *Materials* 14 (2021) 2609
- [19] R. Banica, D. Ursu, T. Nyari, A. Kellenberger, *Mater. Lett.* 194 (2017) 181–184

Revendicări

1. Procedeu ieftin și simplu de obținere a unor materiale oxidice pe bază de nanofire de argint/ Zn_2SnO_4 și integrarea lor în fotoanodi pentru celule sensibilizate cu colorant, **caracterizat prin aceea că:**

- a. Se obține un amestec stoichiometric și omogen prin adăugarea a 200 μ L suspensie (2 mg/ml) nanofire de argint cu ajutorul unei micropipete și se agită cu ajutorul unei bare magnetice.
- b. Se adaugă 0,1 g Zn_2SnO_4 amorf, 12 mg acid alginic, 0,05 g acetat de zinc dihidrat, 4 ml soluție de amoniac de 25% și 10 ml EG. Sa lasat la agitat timp de 60 min
- c. Se închide sistemul de autoclavare și se setează temperatura sistemului de încălzire astfel: crește până la valoarea de 130 $^{\circ}C$ cu viteza de 20 $^{\circ}C/h$ și apoi rămâne în acest regim 12 h;
- d. Răcirea se face cu aceeași viteză de 20 $^{\circ}C/h$;
- e. La sfârșitul procesului de sinteză, materialul AgNW/ Zn_2SnO_4 se spală cu apă distilată și etanol absolut și se usucă la temperatura de 30 $^{\circ}C$ timp de 2h.

1. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, procesul de sinteză are o singură etapă tehnologică la temperatura de lucru de 130 $^{\circ}C$ și un timp de 12h, ceea ce permite un grad ridicat de cristalinitate al materialului obținut.
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, introducerea nanofirelor de argint în sinteza materialelor oxidice pe bază de AgNWs/ Zn_2SnO_4 se face înainte de efectuarea procesului hidrotermal.
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, mediul de sinteză este perfect ermetic în sistemul simplu de autoclavare, asigurând o puritate ridicată a materialului obținut dar și eliminarea cu desăvârșire a posibilității emanării în mediul înconjurător a substanțelor potențial toxice.

2. Celulă solară sensibilizată cu colorant obținută prin integrarea de materiale oxidice pe bază de nanofire de argint/ Zn_2SnO_4 în fotoanod, **caracterizat prin aceea că:**

- a. Materialul oxidic pe bază de nanofire de argint/ Zn_2SnO_4 obținut prin procedeul conform revendicării 1 a fost implementat în fotoanod prin depunerea unui film subțire pe substrat de FTO. Încarcarea fotoanodului s-a făcut cu colorant comercial ieftin N719;
- b. Contraelectrodul a fost realizat prin depunerea unei soluții de 20 mM de H_2PtCl_6 în etanol pe substrat de FTO urmată de calcinare la temperatura de 400 °C, timp de 30 min cu 1 °C/min.
- c. Electrolitul utilizat este pe bază de redox I_3^-/I^- .

Procedeul conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, randamentul celulei solare sensibilizate cu colorant a crescut de la 0.4% pentru Zn_2SnO_4 până la 1.6% pentru AgNW/ Zn_2SnO_4 .

Figuri

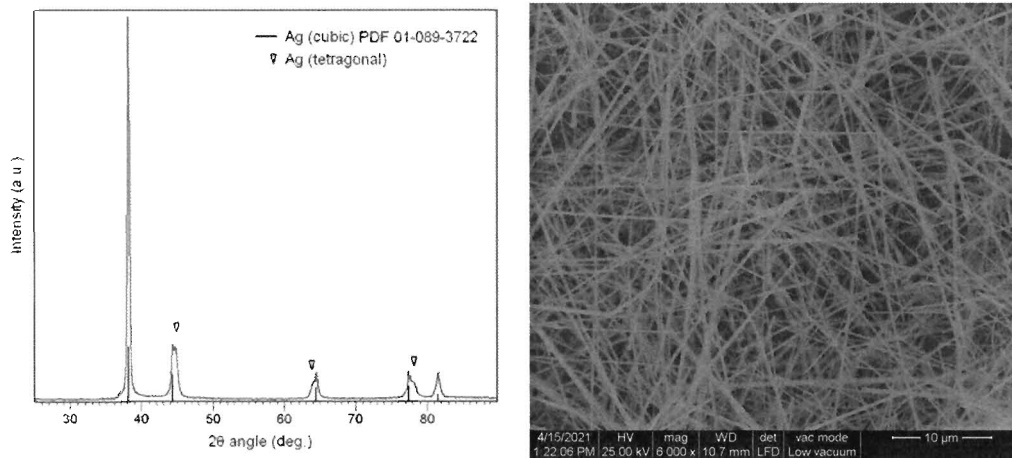


Figura 1. a) Difractia de Raze X și b) imaginea SEM pentru nanofirele de argint

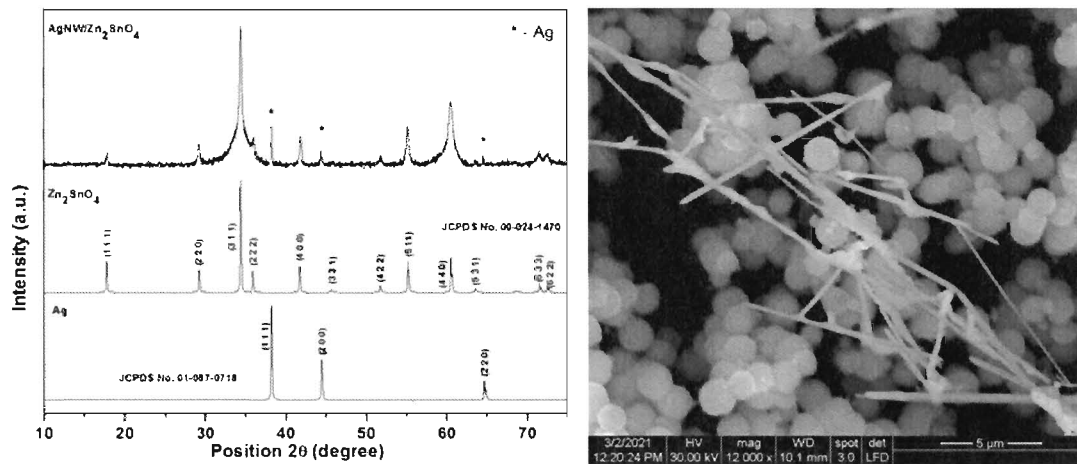


Figura 2. a) Difractia de Raze X și b) imaginea SEM a materialului oxidic AgNW/Zn₂SnO₄

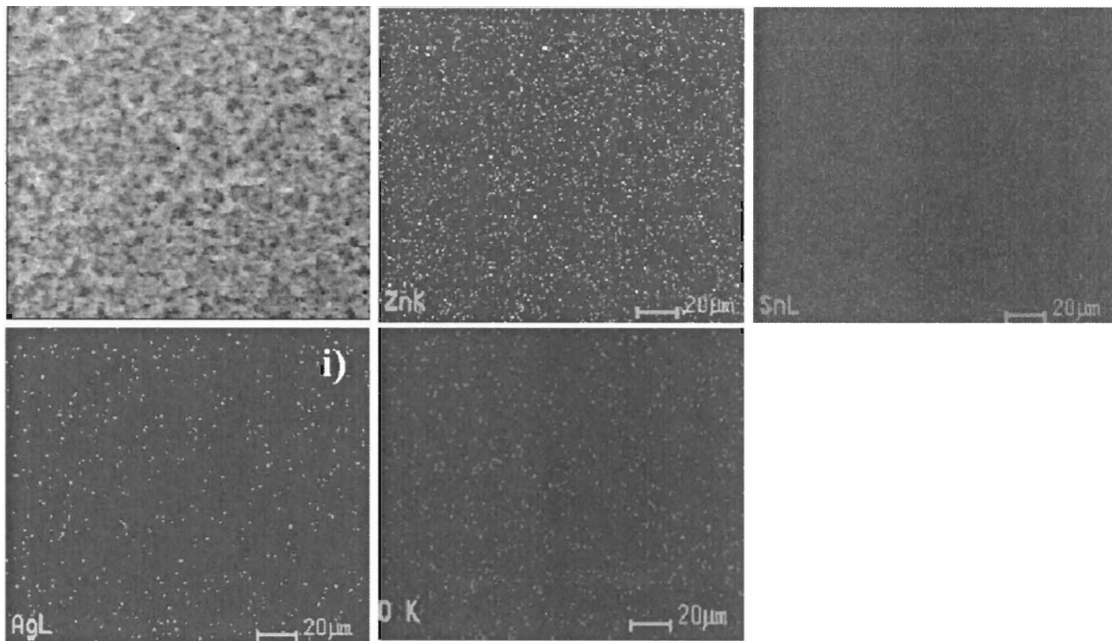


Figura 3. Mapa elementelor pentru materialul oxidic AgNW/Zn₂SnO₄

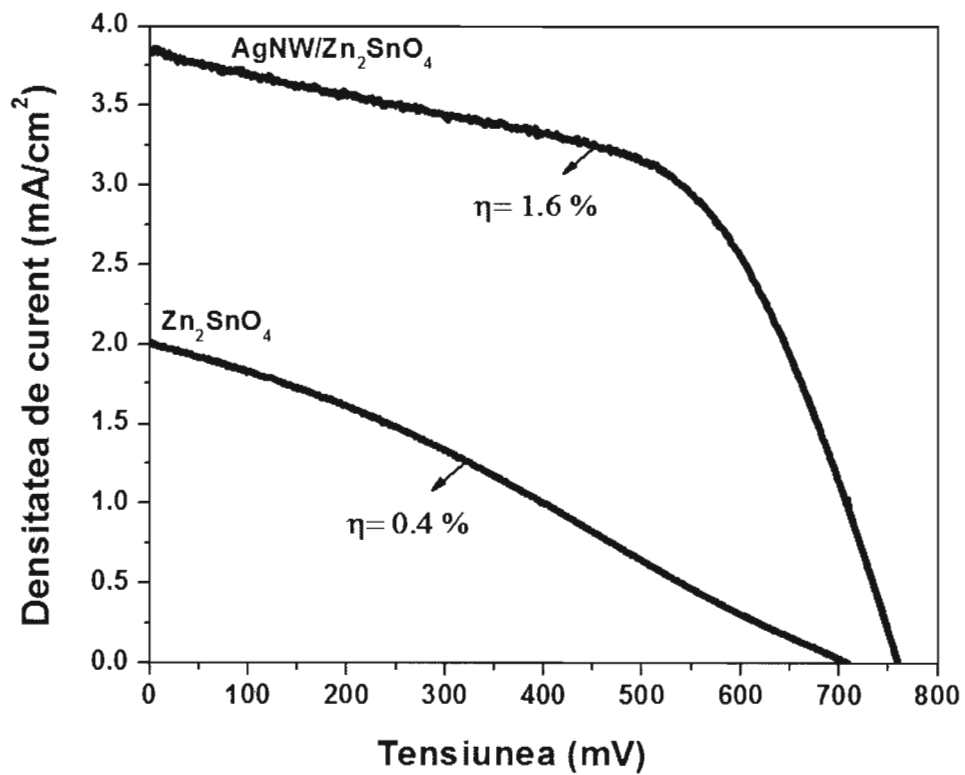


Figura 4. a) Curbele I-V a materialului Zn₂SnO₄ și AgNW/Zn₂SnO₄ utilizat ca și fotoanod pentru celule sensibilizate cu colorant