

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000031412
Data Deposito	15/12/2021
Data Pubblicazione	15/06/2023

Classifiche IPC

Titolo

MATERIALE COMPOSITO DI RIVESTIMENTO, PARTICOLARMENTE PER CELLE SOLARI

Descrizione di Brevetto per Invenzione Industriale avente per titolo:
**“MATERIALE COMPOSITO DI RIVESTIMENTO,
PARTICOLARMENTE PER CELLE SOLARI”.**

A nome: **GRANCINI Giulia**, di cittadinanza italiana, residente in 15057
TORTONA (AL).

Inventori designati: **GRANCINI Giulia, MIRANI Diego.**

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un materiale composito di rivestimento, particolarmente per celle solari.

Nel settore energetico è noto l'uso di impianti fotovoltaici, installati sui tetti di edifici o direttamente al suolo, in corrispondenza di idonee aree esposte alla luce solare.

Gli impianti fotovoltaici sono costituiti da una pluralità di pannelli fotovoltaici collegati tra loro e composti da moduli fotovoltaici, a loro volta costituiti da celle solari, in grado di convertire l'energia solare in energia elettrica.

Come noto, l'esposizione alla luce solare e agli agenti atmosferici determina una diminuzione dell'efficienza delle celle solari oltre che un rapido deterioramento delle stesse. Tali effetti sono causati principalmente dall'esposizione all'acqua/umidità, all'ossigeno e ad altre sostanze presenti nell'aria.

I suddetti inconvenienti sono particolarmente sentiti in relazione alle emergenti celle solari a struttura perovskitica (PSC).

Le celle solari a struttura perovskitica sono tra le tecnologie emergenti che hanno segnato il maggior sviluppo negli ultimi anni, grazie alla potenziale

alta efficienza, al basso costo di produzione e alla semplice processabilità, che le rendono potenzialmente molto appetibili dal punto di vista industriale. Le celle solari a struttura perovskitica rappresentano la più recente e promettente tecnologia di celle fotovoltaiche mostrando una percentuale di efficienza di conversione dell'energia solare in elettricità fino al 25.6% per singola giunzione su scala di laboratorio e toccano il 15-20% su scala di modulo. In confronto, le celle a base di silicio generalmente utilizzate nei comuni pannelli fotovoltaici sono provviste di un tasso di conversione medio compreso tra 15–20% e possono arrivare al massimo ad un 26.7% su scala di laboratorio (secondo quanto stimato dall'azienda Oxford PV, Oxford OX5 1QU, UK e riportato dal grafico ufficiale dell'NREL - <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>).

Tuttavia, il passaggio alla produzione industriale di pannelli fotovoltaici provvisti di celle solari a struttura perovskitica non è ancora stato possibile in quanto tali celle solari presentano notevoli problematiche di degradazione, arrivando a perdere anche l'80% dell'efficienza iniziale nelle prime 1000 ore di utilizzo (in condizioni di invecchiamento accelerato).

Per ovviare almeno in parte ai suddetti inconvenienti è noto l'uso di appositi materiali di rivestimento per l'incapsulamento delle celle solari.

Lo sviluppo di innovativi incapsulanti è fondamentale per fornire un'eccellente durata ai pannelli fotovoltaici e consentire la produzione su scala commerciale delle nuove tecnologie correlate alle celle solari perovskitiche.

È stato dimostrato che, in realtà, l'incapsulamento svolge un ruolo fondamentale nell'evitare il degrado e/o nel migliorare la stabilità per

svariate tipologie di sistemi fotovoltaici (J. Phys. Energy 2 (2020) 031002). Se opportunamente progettati, film o rivestimenti di incapsulamento possono fungere da strati barriera limitando la diffusione di ossigeno e umidità, impedendo la penetrazione delle radiazioni UV, riducendo la sensibilità alle forti fluttuazioni termiche e anche inibendo la fuoriuscita irreversibile di prodotti di decomposizione volatili eventualmente formatisi dai componenti della cella solare, con conseguente protezione dell'interfaccia dell'elettrodo e dello strato attivo.

Idealmente, i materiali di incapsulamento dovrebbero possedere una buona lavorabilità, un'eccellente inerzia chimica ed elevate proprietà di barriera per ossigeno e umidità. Inoltre, gli incapsulanti dovrebbero mostrare una elevata trasmissione della luce totale (>90% della luce incidente) e un'eccellente resistenza alla degradazione UV e all'ossidazione termica. Infine, altre caratteristiche importanti sono una buona resistenza meccanica, un'eccellente adesione alla cella solare per ridurre al minimo il rischio di delaminazione, coefficienti di espansione termica vicini a quelli dei componenti PSC per evitare danni meccanici durante i test di stabilità e un'elevata flessibilità per adattarsi alle variazioni di tensione angolare durante la flessione o legate all'andamento dei cicli di temperatura (J. Phys. Energy 2 (2020) 031002).

Ad oggi, sono stati sviluppati vari metodi di incapsulamento per celle solari. Uno degli approcci più diffusi si basa sull'incapsulamento vetro-vetro, in cui la cella solare è inserita tra due lastre di vetro mediante l'uso di sigillanti termoindurenti (ad esempio etilene vinil acetato (EVA), ionomero Surlyn, gomma butilica e poliisobutilene (PIB)) o a polimerizzazione UV (ad

esempio resina E132, resina epossidica, colla epossidica). Inoltre, opportuni sigillanti (principalmente gomma butilica e adesivi PIB o epossidici UV) devono essere applicati ai bordi della cella solare per prevenire, o almeno ritardare, l'ingresso di umidità e ossigeno dal perimetro laterale, prolungando così la durata delle celle solari. Questa tecnica è molto conveniente, relativamente semplice ed estremamente efficiente poiché il vetro ha le migliori proprietà di blocco dell'acqua e dell'ossigeno come materiale trasparente, ma è, tuttavia, incompatibile con le applicazioni flessibili, quest'ultimo essendo un mercato cresciuto notevolmente negli ultimi anni (Tong G, Jia Z e Chang J 2018 IEEE Int Symp Circuits Syst.1-5).

Recentemente, sono stati sviluppati alcuni metodi alternativi in cui il vetro è sostituito da pellicole flessibili. Tra questi, è stato proposto un approccio di incapsulamento utilizzando lastre di vetro flessibile ultrasottili. Questo processo di solito richiede alte temperature ($\sim 140^\circ\text{C}$) per reticolare l'incapsulante, che possono essere dannose per la cella solare, inducendo una degradazione termica del materiale attivo.

Altri approcci di incapsulamento più diffusi per applicazioni flessibili fanno uso di laminati polimerici e nastri polimerici rivestiti con barriera a film sottile. Queste strategie di incapsulamento si sono distinte per la loro versatilità in termini di scelta dei materiali polimerici (polimetilmetacrilato (PMMA) (Sol. Energy 139 426-32), polietilene tereftalato (PET) (J. Phys. D: Appl. Phys. 50 033001), politetrafluoroetilene (PTFE) (Appl. Mater. Interfaces 7 17330-6), policarbonato (PC) (Sol. Energy 139 426-32), polidimetilsilossano (PDMS) (J. Mater. Chem. A 4 10700-9), copolimero

etilene-alcool vinilico (EVOH) (J. Phys. D: Appl. Phys. 50 033001)), nonché multistrati ibridi flessibili sempre a base polimerica.

Altri rivestimenti di tipo noto prevedono la combinazione di una matrice polimerica a particelle di ossido di grafene. Tali rivestimenti sono facilmente applicabili a vari substrati (Nano Energy 18 118–25, J. Energy Chem. 27 673-89), ad esempio mediante laminazione o applicati tramite laminazione roll-to-roll per ottenere celle solari flessibili. Tuttavia, nessuno studio ha riportato finora un processo facile, scalabile ed efficace per incapsulare celle solari che mantengono la loro efficienza per lungo tempo. Inoltre, la fondamentale incorporazione con l'ossido di grafene causa inevitabili problemi di trasparenza e uniformità.

Tra le tecniche di deposizione, attualmente, la tecnologia più utilizzata è l'incapsulamento a film sottile (TFE). Tale tecnologia consiste nella deposizione diretta di un singolo strato protettivo flessibile ultrasottile (es. Al_2O_3 , SiO_x , SiN , TiO_2 , Zn_2SnO_4 , Parylene-C, film polimerico plasma ultrasottile o strati polimerici ibridi organico-inorganico o uno stack multistrato, composto da più coppie di strati organici e inorganici chiamati diadi (Chem. Mater. 27 5122-30 e Adv. Energy Mater. 8 1-8)), che prevedono un'applicazione del materiale di rivestimento sottovuoto come la deposizione chimica o fisica da vapore, deposizione chimica al plasma da vapore potenziata, deposizione di strati atomici e altre tecniche di rivestimento sottovuoto. Tuttavia, tutte le tecniche menzionate sono costose poiché richiedono apparecchiature e processi ad alto costo basati sul vuoto, nonché una comprensione dettagliata dell'interazione tra il processo di deposizione, il materiale dello strato barriera e la struttura del dispositivo.

Per questo motivo la sua applicabilità su larga scala è ancora ostacolata.

Riassumendo, nonostante le grandi dimensioni del mercato dell'incapsulamento solare, le attuali tecnologie sono obsolete rispetto alle moderne esigenze emerse con lo sviluppo di nuove tecnologie fotovoltaiche presentando numerosi inconvenienti.

Uno di questi è senz'altro legato ad una difficoltà nel realizzare materiali di rivestimento provvisti di proprietà meccaniche e chimiche ideali. I comuni materiali di rivestimento e relativi rivestimenti ottenuti sono altamente rigidi (fragili, non pieghevoli), pesanti, con bassa conduttività termica (cioè non ideali per dispositivi di grandi dimensioni)

Inoltre, i materiali di rivestimento noti prevedono processi di produzione complessi, che comportano un elevato consumo di energia, lavorazione ad alte temperature (ad esempio, alta temperatura di laminazione per adesivi hot-melting) che aumenta il costo di fabbricazione del pannello fotovoltaico finale e non sono adatti per materiali sensibili, come le celle solari a struttura perovskitica.

Inoltre, i materiali di rivestimento noti prevedono processi di produzione costosi e ad elevato impatto ambientale e non permettono un'applicazione su larga scala.

Il compito principale della presente invenzione è quello di escogitare un materiale composito di rivestimento, particolarmente per celle solari, che consenta di ottenere un rivestimento ad elevata schermatura nei confronti di umidità, ossigeno, e altre sostanze potenzialmente dannose per la cella solare.

Un altro scopo del presente trovato è quello di escogitare un materiale

composito di rivestimento, particolarmente per celle solari, che permetta di ottenere rivestimenti altamente trasparenti, leggeri, omogenei e flessibili, adattabili a diverse superfici come quelle flessibili e pieghevoli.

Un ulteriore scopo del presente trovato è quello di escogitare un materiale composito di rivestimento, particolarmente per celle solari, che sia ottenibile mediante processi semplici, a basso costo e con un alto potenziale di scalabilità.

Ancora uno scopo del presente trovato è quello di escogitare un materiale composito di rivestimento, particolarmente per celle solari, che consenta di ridurre l'ingombro complessivo del pannello fotovoltaico finale e dunque il relativo costo.

Altro scopo del presente trovato è quello di escogitare un materiale composito di rivestimento, particolarmente per celle solari, che consenta di superare i menzionati inconvenienti della tecnica nota nell'ambito di una soluzione semplice, razionale, di facile ed efficace impiego e dal costo contenuto.

Gli scopi sopra esposti sono raggiunti dal presente materiale composito di rivestimento, particolarmente per celle solari, avente le caratteristiche di rivendicazione 1.

Altre caratteristiche e vantaggi della presente invenzione risulteranno maggiormente evidenti dalla descrizione di una forma di esecuzione preferita, ma non esclusiva, di un materiale composito di rivestimento, particolarmente per celle solari, in combinazione alle unite tavole di disegni in cui:

le figure da 1 a 6 mostrano dati sperimentali rilevati per un materiale

composito di rivestimento secondo il trovato in accordo con una prima forma di attuazione;

la figura 7 mostra dati sperimentali rilevati per un materiale composito di rivestimento secondo il trovato in accordo con una seconda forma di attuazione;

la figura 8 mostra dati sperimentali rilevati per un materiale composito di rivestimento secondo il trovato in accordo con una terza forma di attuazione. Il materiale composito di rivestimento secondo il trovato è previsto per l'uso nel rivestimento di celle solari.

In particolare, nel seguito della presente trattazione si farà riferimento a celle solari a struttura perovskitica.

Le celle solari a struttura perovskitica rappresentano la più recente e promettente tecnologia di celle fotovoltaiche mostrando una percentuale di efficienza di conversione dell'energia solare in elettricità fino al 25.6% per singola giunzione su scala di laboratorio e toccano il 15-20% su scala di modulo. In confronto, le usuali celle solari a base di silicio utilizzate nei comuni pannelli fotovoltaici sono provviste di un tasso di conversione medio compreso tra 15–20% e possono arrivare al massimo ad un 26.7%. Tuttavia, le strutture perovskitiche sono soggette ad un rapido degrado in presenza di acqua/umidità, radiazioni UV, ossigeno, temperature elevate, ecc. e necessitano, pertanto, di essere protette.

Non si esclude, tuttavia, che il presente materiale composito di rivestimento possa essere utilizzato per celle solari di tipo differente. Altresì non si esclude che il presente materiale composito di rivestimento possa essere impiegato in differenti applicazioni optoelettroniche a base di perovskite, per

esempio nei dispositivi emettitori di luce come i LED.

Il materiale composito di rivestimento comprende almeno una matrice polimerica e almeno una struttura metallo-organica (MOF – Metal-organic frame) incorporata nella matrice polimerica stessa.

Come noto al tecnico del settore, le strutture metallo-organiche, anche dette nano-spugne, sono materiali cristallini costituiti da ioni o cluster metallici coordinati a leganti organici rigidi in modo da formare strutture tridimensionali con porosità molto elevata. Lo spazio vuoto all'interno del materiale può raggiungere il 90% del volume del materiale, con aree superficiali interne molto elevate, anche oltre i 6000 m²/g.

All'interno degli spazi vuoti, la struttura a MOF è in grado di contenere e trattenere piccole molecole, come appunto, acqua, ossigeno, anidride carbonica, ecc.

Le MOF possono essere sintetizzate a partire da una gran varietà di componenti organici e inorganici, ottenendo geometrie differenti a seconda degli specifici precursori e della determinata applicazione.

La struttura metallo-organica si presenta sotto forma di nano-particelle disperse nella matrice polimerica.

La matrice polimerica funge da supporto per la struttura metallo-organica e consente la stesura e l'applicazione del materiale composito di rivestimento all'oggetto di interesse, nel presente caso specifico, alla cella solare.

In particolare, la matrice polimerica è provvista di una elevata resistenza alle radiazioni UV e di una elevata trasparenza.

Utilmente, la matrice polimerica è scelta tra polimetilmetacrilato (PMMA) e polistirene (PS).

Non si esclude che la matrice polimerica sia di tipo differente, ad esempio, polivinilidenfluoruro, policarbonato, etilenvinil alcool, polietilentereftalato, politetrafluoroetilene, polidimetilsilossano, o simili materiali polimerici provvisti di analoga resistenza alle radiazioni UV e trasparenza.

Utilmente, la struttura metallo-organica è comprende:

- almeno uno ione di un metallo scelto dall'elenco comprendete: Zn, Fe, Cr; e
- almeno un legante organico scelto dall'elenco comprendente: 2-metilimidazolo, acido trimesico e acido tereftalico.

Non si esclude tuttavia, che la struttura metallo-organica comprenda ioni di metalli differenti come, ad esempio, Cu, Mg, Al, eventualmente combinati tra loro.

Altresì non si esclude che la struttura metallo organica comprenda leganti organici differenti come, ad esempio, amminoacidi, ammine aromatiche, derivati azolici, acidi policarbossilici, derivati fosfonati.

Lo ione metallico e il legante organico formano tra loro legami di coordinazione che portano alla formazione della struttura porosa tridimensionale.

In accordo con una prima forma di attuazione del materiale composito di rivestimento secondo il trovato, lo ione di un metallo è Zn^{2+} .

Sempre con riferimento a tale soluzione realizzativa, il legante organico è 2-metilimidazolo.

Vantaggiosamente, la struttura metallo-organica è ZIF-8.

ZIF-8 è una struttura metallo-organica in cui i cationi di zinco in presenza di anioni imidazolati si assemblano in una struttura tridimensionale altamente

porosa.

In accordo con la prima forma di attuazione, la matrice polimerica è PMMA. Il materiale composito di rivestimento che si ottiene combina le proprietà del PMMA, un materiale trasparente, robusto, che non altera le proprietà di assorbimento dello strato attivo di perovskite e che allo stesso tempo può offrire protezione UV e migliorarne il comportamento idrofobo, con reticoli di ZIF-8 che possono respingere l'acqua e aumentare il carattere di barriera d'acqua del rivestimento.

Questa soluzione non solo offre una barriera all'umidità, ma preserva la struttura chimica del materiale attivo della cella solare e la funzionalità del dispositivo fotovoltaico.

Il materiale composito di rivestimento in accordo con la prima forma di attuazione consente una elevata trasmissione della luce visibile e resistenza ai raggi UV, una ottima omogeneità e conseguente stabilità meccanica e una semplicità di fabbricazione attraverso processi di produzione in soluzione a basse temperature e costi ridotti.

In particolare, il materiale composito di rivestimento consente una laminazione sottovuoto a temperature inferiori ai 100°C, evitando così possibili degradazioni della cella solare.

La deposizione del materiale composito di rivestimento è eseguibile mediante tecniche quali spin coating, drop casting, spray, ecc., e può essere facilmente implementata in qualsiasi processo di produzione in soluzione.

Il rivestimento che si ottiene è in forma di film sottile.

In particolare, il rivestimento ha uno spessore dell'ordine delle centinaia di nanometri (usando la tecnica dello spin coating) fino anche all'ordine delle

centinaia di micrometri (usando una tecnica di deposizione a spray).

Esempio 1.

Sintesi del materiale composito di rivestimento:

Due soluzioni metanoliche di precursori dello ione del metallo e del legante organico vengono preparate in due distinte beute di Erlenmeyer.

Una prima soluzione A viene preparata miscelando 1,467g di $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 100mL di metanolo, ottenendo una soluzione ad una concentrazione pari a 49 mM.

Una seconda soluzione B viene preparata miscelando 3,245 g di 2-metilimidazolo in 100 mL di metanolo, ottenendo una soluzione ad una concentrazione pari a 395 mM.

Ciascuna soluzione viene miscelata a temperatura ambiente mediante agitazione magnetica fino a completa dissoluzione dei componenti.

La soluzione A viene poi versata rapidamente nella soluzione B e la miscela risultante viene mantenuta in agitazione vigorosa a temperatura ambiente fino ad intorbidimento (ca. 5 minuti).

La sospensione viene rapidamente suddivisa in quattro diverse fiale Falcon da 50 ml e centrifugata a 9000 giri/min per 30 minuti.

Il surnatante viene eliminato e il precipitato solido (ZIF-8), in forma di pellet, viene lavato due volte con metanolo fresco (60 ml e 30 ml) e centrifugato ogni volta a 9000 giri/min per 60 minuti.

Dopo l'ultima centrifugazione, il prodotto in pellet viene lavato con 30 ml di 1-butanolo, centrifugato a 9000 giri/min e disperso in 1-butanolo ad ottenere una concentrazione pari a 30 mg/mL (ca. 5-10 mL di 1-butanolo).

La concentrazione dell'ultimo campione viene determinata facendo cadere

un piccolo volume della sospensione (0,3 ml) in una fiala e calcolando la massa residua all'evaporazione del solvente.

La miscela di ZIF-8 in 1-butanolo viene poi miscelata 1:1 ad una soluzione di PMMA in toluene ad una concentrazione pari a 10 mg/mL, ottenendo una miscela finale di 5 mg/mL PMMA e 15 mg/mL ZIF -8 in 1-butanolo/toluene 1:1.

Preparazione del rivestimento:

Il rivestimento viene preparato in forma di film sottile mediante spin coating (Polos Spin105i spin coater) della soluzione di materiale composito di rivestimento ottenuta.

Analogamente, le singole soluzioni di struttura metallo organica (ZIF-8 10 mg/mL in 1-butanolo) e di matrice polimerica (PMMA 10 mg/mL in toluene) vengono depositate come riferimento.

A tale scopo, un supporto in vetro viene montato sullo spin coater, viene applicato il vuoto per garantire una rotazione stabile, e 100 µL della soluzione desiderata vengono depositati sulla superficie del supporto in vetro.

Infine, viene azionata la rotazione dello spin coater al fine di distribuire la soluzione in modo omogeneo.

I film vengono depositati con una velocità di centrifugazione di 4000 rpm per 30 secondi e con un'accelerazione di 200 rpm/s.

In seguito, il rivestimento è stato analizzato e i relativi parametri fisico-chimici sono stati confrontati con i relativi film di riferimento.

Analisi dei risultati:

In figura 1 sono riportati i diffrattogrammi ottenuti mediante analisi di

diffrazione ai raggi X su polvere (PXRD - Powder X-ray diffractometry). Nel diffrattogramma vengono riportati in offset i valori di intensità della radiazione diffratta in funzione dell'angolo di diffrazione 2θ , per i film sottili di PMMA e di PMMA/ZIF-8 (in offset). Per confermare la presenza della struttura metallo organica ZIF-8 sono riportati anche i picchi calcolati per tale materiale (ZIF-8 calcd.).

Oltre a mostrare l'effettiva presenza di ZIF-8, tale confronto dimostra anche l'elevata qualità cristallina della struttura metallo-organica sintetizzata e come questa venga preservata a seguito dell'inglobazione nella matrice polimerica.

In figura 2 sono riportati i dati di assorbimento UV-Vis dei film sottili PMMA/ZIF-8 rispetto all'assorbimento di un tipico materiale perovskitico attivo.

Dal confronto si evince come non vi sia alcun assorbimento da parte del rivestimento, ad indicare una totale trasparenza del rivestimento stesso.

In figura 3 sono mostrate immagini eseguite mediante tecnica SEM (Scanning Electron Microscopy).

L'analisi del campione con solo PMMA (a sinistra) mostra a entrambi gli ingrandimenti indagati (5,0K X e 50,0K X) una sostanziale omogeneità del rivestimento di solo PMMA, a meno di piccoli fori dell'ordine dei nanometri.

L'analisi del campione PMMA/ZIF-8 (a destra) mostra, ad un ingrandimento di 5,0K X, ma ancor più di 50K X, la presenza di una distribuzione omogenea di nanoparticelle di ZIF-8 e una loro possibile aggregazione tra le nanoparticelle di ZIF-8 e la matrice polimerica che dipende dalla velocità

della deposizione di spin coating.

In figura 4 sono mostrate misurazioni dell'angolo di contatto eseguite su campioni di rivestimento in solo PMMA e in PMMA/ZIF-8.

Le misurazioni mostrano un forte aumento del comportamento idrofobico del rivestimento contenente la struttura metallo-organica (angolo di contatto di $116,2^\circ$) rispetto alla sola matrice polimerica (angolo di contatto di $61,5^\circ$). Tale comportamento risulta ulteriormente evidente dall'osservazione dell'immagine di una goccia d'acqua depositata al di sopra dei rivestimenti e dal suo andamento nel tempo.

L'efficacia del rivestimento ottenuto in accordo con la prima forma di attuazione è stata dimostrata attraverso misurazioni J-V effettuate su celle solari perovskitiche ad alta efficienza parzialmente incapsulate depositando un rivestimento a film sottile della matrice PMMA/ZIF-8 e confrontando i risultati con quelli ottenuti da una cella di riferimento ricoperta di solo PMMA e da una terza cella di riferimento senza alcun rivestimento specifico. In particolare, i campioni sono stati conservati in una camera climatica ad umidità controllata (umidità relativa 50%) e le proprietà fotovoltaiche sono state misurate periodicamente per studiare il comportamento protettivo contro l'umidità del rivestimento a film sottile.

Un secondo esperimento simile viene eseguito effettuando le misurazioni J-V su una cella solare perovskitica parzialmente rivestita di solo ZIF-8 e confrontandola nuovamente con una cella solare senza alcun rivestimento specifico.

La camera climatica con umidità relativa del 50% è preparata all'interno di una scatola di plastica chiusa. Per un ambiente al 50% di umidità relativa,

una soluzione acquosa satura di nitrato di magnesio viene preparata all'interno di un becher e posta all'interno della scatola. La scatola viene lasciata per una notte e l'umidità interna viene poi controllata più volte nei giorni successivi. Una volta ottenute misurazioni stabili dell'umidità, la scatola viene utilizzata appositamente senza ulteriori interventi.

I parametri fotovoltaici di PCE (Power Conversion Efficiency – Efficienza di conversione energetica), FF (Fill Factor – Coefficiente di riempimento), J_{sc} (short-circuit current density – Densità di corrente in corto-circuito) e V_{oc} (open-circuit Voltage – Voltaggio a circuito aperto) dei campioni vengono studiati eseguendo misurazioni JV su PSC incapsulate da $0,12\text{ cm}^2$ (area attiva) sotto illuminazione 1 SUN, spettro solare AM 1,5 G (lampada LED, Wavelab Sinus-70). La tensione è applicata con un misuratore di alimentazione (Sourcemeter Keithley 2410).

Per l'analisi vengono testate celle solari perovskitiche n-i-p ((Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃) (FTO/TiO₂/perovskite/Spiro-OMeTAD/Au).

Prima di effettuare le misurazioni, viene regolata la posizione verticale della piattaforma mediante calibrazione rispetto a una cella di riferimento (Centronics LCE-50 dotata di filtro KG-3) per individuare esattamente le proprie specifiche per il valore di corrente sotto illuminazione.

In figura 5 sono mostrate le analisi dei parametri fotovoltaici eseguite su campioni di cella solare perovskitica non rivestita, rivestita con solo PMMA e rivestita con PMMA/ZIF-8, in camere climatiche con umidità al 50% RH. Ogni deposizione sopra le PSC viene eseguita sul lato del vetro, con deposizione mediante spin coating (Spin Coater Polos Spin105i) a 4000 rpm

di una soluzione di PMMA (10mg/mL in toluene) e di una soluzione PMMA/ZIF-8 (5 mg/mL in toluene + 10 mg/mL in 1-butanolo).

I parametri fotovoltaici di ogni campione vengono misurati prima e dopo la deposizione. Successivamente, i campioni vengono trasferiti nella camera a umidità controllata 50% RH.

I parametri fotovoltaici di ciascun campione vengono monitorati dopo 3 giorni, 7 giorni, 14 giorni, 21 giorni e 28 giorni.

I dati acquisiti sono stati raccolti, normalizzati ai dati della PSC non incapsulata e riportati nei grafici di figura 5.

Dai grafici risulta evidente che il rivestimento PMMA/ZIF-8 offre una protezione incredibile in condizioni di forte umidità relativa (HR=50%).

In particolare, osservando l'andamento della curva PCE si nota come la cella solare rivestita in PMMA/ZIF-8 subisca un decadimento inferiore al 20% in 28 giorni. Al contrario, la cella solare non incapsulata (Ref) mostra una drastica diminuzione dei valori di PCE fino ad una completa perdita di funzionamento nella finestra temporale indagata.

Nelle celle solari incapsulate solo con PMMA, sebbene meno pronunciato, si osserva un chiaro degrado, in particolare nei parametri J_{sc} , riducendo le prestazioni complessive del dispositivo fotovoltaico.

In figura 6 sono mostrate le misurazioni effettuate su celle solari perovskitiche rivestite con solo ZIF-8.

La deposizione sopra la PSC viene eseguita sul lato del vetro, con deposizione mediante spin coating (Spin Coater Polos Spin105i) a 2.500 rpm di una soluzione di ZIF-8 (10 mg/mL in 1-butanolo).

I parametri fotovoltaici di ogni campione vengono misurati prima e dopo la

deposizione. Successivamente, i campioni vengono trasferiti nella camera a umidità controllata 50% RH.

I parametri fotovoltaici di ciascun campione vengono monitorati dopo 1 giorno, 3 giorni e 7 giorni.

I dati acquisiti sono stati raccolti, normalizzati ai dati della cella a perovskite di riferimento non incapsulata e riportati nei grafici di figura 6.

Come risulta evidente dall'osservazione dei grafici, il rivestimento in sola ZIF-8 non è sufficiente per proteggere le celle solari perovskitiche dall'umidità elevata, confermando l'effetto sinergico della combinazione tra struttura metallo-organica e matrice polimerica al fine di raggiungere una efficace protezione.

In accordo con una seconda forma di attuazione del materiale composito di rivestimento secondo il trovato, la struttura metallo-organica è ZIF-8 e la matrice polimerica è PS.

La struttura metallo organica viene preparata analogamente a quanto sopra e, in seguito, miscelata ad una soluzione di PS.

La miscela risultante viene depositata mediante spin coating e analizzata rispetto ai campioni di riferimento.

Le misurazioni di angolo di contatto hanno mostrato un aumento dell'idrofobicità nei campioni rivestiti con PS/ZIF-8, portando l'angolo di contatto ad un valore di circa 90°.

In figura 7 è mostrato il grafico di comparazione tra i valori di angolo di contatto di un rivestimento con solo PS e di un rivestimento PS/ZIF-8, ottenuto da una soluzione a concentrazione pari a 1 mg/mL.

In accordo con una terza forma di attuazione del materiale composito di rivestimento secondo il trovato, lo ione di un metallo è Fe^{3+} .

Sempre con riferimento a tale soluzione realizzativa, il legante organico è acido trimesico.

Vantaggiosamente, la struttura metallo-organica è MIL-100.

MIL-100 viene sintetizzata in forma di nanoparticelle mediante un processo in soluzione che prevede la miscelazione di una miscela di reazione tra ioni metallici e legante organico a 95°C per 12h. Il precipitato viene centrifugato e lavato più volte con acqua ed etanolo ed infine essiccato.

In alternativa, la preparazione della struttura metallo-organica può essere eseguita mediante riscaldamento a microonde. In tal caso, la miscela di reazione tra ioni metallici e legante organico viene posta in un reattore a microonde e agitata a 130°C per 6 min. Il precipitato viene centrifugato e lavato più volte con acqua ed etanolo.

La formazione del prodotto desiderato è confermata in entrambi i casi mediante analisi PXRD a confronto con dati sperimentali riportati in letteratura.

Anche in questo caso, la matrice polimerica è PMMA.

I rivestimenti in film sottile vengono preparati a partire da soluzioni a concentrazione pari a 1 mg/mL e 10 mg/mL depositate mediante spin coating.

Analogamente a quanto descritto per le precedenti forme di attuazione, i rivestimenti vengono poi sottoposti a misurazioni dell'angolo di contatto su campioni ottenuti dalle soluzioni a entrambe le concentrazioni.

In figura 8 sono mostrate le immagini di una goccia d'acqua su campioni di

PMMA/MIL-100 ottenuti per deposizione delle soluzioni alle due concentrazioni indicate sottoposte a spin coating ad una velocità di 2.500rpm per 10 secondi, 60 secondi, 180 secondi e 300 secondi.

Il campione ottenuto dalla soluzione a concentrazione pari a 10mg/mL conferisce una migliore resistenza all'acqua e un carattere idrofobico. Tale risultato è attribuibile ad una maggiore omogeneità del film sottile ottenuto a tale concentrazione.

In accordo con una quarta forma di attuazione del materiale composito di rivestimento secondo il trovato, lo ione di un metallo è Cr^{6+} .

Sempre con riferimento a tale soluzione realizzativa, il legante organico è acido tereftalico.

Vantaggiosamente, la struttura metallo-organica è MIL-101.

MIL-101 viene sintetizzato in forma di nanoparticelle mediante un processo a microonde che prevede l'agitazione di una miscela di reazione tra ioni metallici e legante organico in un reattore a microonde a 200°C per 5 min. Il precipitato nanoparticellare viene centrifugato e lavato più volte con acqua ed etanolo.

La formazione del prodotto desiderato è confermata in entrambi i casi mediante analisi PXRD a confronto con dati sperimentali riportati in letteratura.

Anche in questo caso, la matrice polimerica è PMMA.

I rivestimenti in film sottile vengono preparati a partire da soluzioni a concentrazione pari a 1 mg/mL, 10 mg/mL e 30 mg/mL depositate mediante spin coating.

Secondo un ulteriore aspetto, la presente invenzione si riferisce anche ad un

pannello fotovoltaico.

Il pannello fotovoltaico secondo il trovato comprende almeno una cella solare e almeno un rivestimento secondo una o più delle forme di attuazione sopra descritte.

Utilmente, il rivestimento è disposto sulla superficie esterna della cella solare.

In alternativa o in combinazione, il rivestimento è disposto interposto tra almeno due strati della cella solare. In altre parole, il rivestimento può essere applicato alla cella solare in modo da proteggere ogni singolo strato della cella solare.

Si è in pratica constatato come l'invenzione descritta raggiunga gli scopi proposti e in particolare si sottolinea il fatto che il materiale composito di rivestimento secondo il trovato consente di ottenere un rivestimento ad elevata schermatura nei confronti di umidità, ossigeno, anidride carbonica e altre sostanze potenzialmente dannose per la cella solare.

Il presente materiale composito di rivestimento consente di combinare sinergicamente le proprietà chelanti della struttura metallo-organica nei confronti delle piccole molecole disciolte nell'aria, con le proprietà di trasparenza e resistenza meccanica della matrice polimerica.

Tale combinazione di materiali permette di ottenere rivestimenti altamente trasparenti, leggeri, omogenei e flessibili, adattabili a diverse superfici come quelle flessibili e pieghevoli, adattandosi quindi anche alle recenti tecnologie relative alle celle solari flessibili.

Inoltre, il presente materiale composito di rivestimento è ottenibile mediante processi semplici, a basso costo e con un alto potenziale di scalabilità. Infatti,

la struttura metallo-organica è sintetizzabile in forma di nanoparticelle mediante un processo in soluzione che prevede la semplice miscelazione di due soluzioni di precursori (ioni di metallo e legante organico) a temperatura ambiente e, in seguito, miscelate con la matrice polimerica.

Infine, il presente materiale composito di rivestimento consente una pratica deposizione in forma di film sottili che consente di ridurre l'ingombro complessivo del pannello fotovoltaico finale.

RIVENDICAZIONI

- 1) Materiale composito di rivestimento, particolarmente per celle solari, caratterizzato dal fatto che comprende almeno una matrice polimerica e almeno una struttura metallo-organica incorporata nella matrice polimerica stessa.
- 2) Materiale composito di rivestimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta struttura metallo-organica comprende:
 - almeno uno ione di un metallo scelto dall'elenco comprendente: Zn, Fe, Cr;
 - almeno un legante organico scelto dall'elenco comprendente: 2-metilimidazolo, acido trimesico e acido tereftalico.
- 3) Materiale composito di rivestimento secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che detto ione di un metallo è Zn^{2+} .
- 4) Materiale composito di rivestimento secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che detto legante organico è 2-metilimidazolo.
- 5) Materiale composito di rivestimento secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che detta struttura metallo-organica è ZIF-8.
- 6) Materiale composito di rivestimento secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che detta matrice polimerica è scelta tra polimetilmetacrilato (PMMA) e polistirene (PS).
- 7) Rivestimento, particolarmente per celle solari, caratterizzato dal fatto che comprende almeno un materiale composito di rivestimento secondo una o

più delle rivendicazioni precedenti, in forma di film sottile.

8) Rivestimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che detto film sottile è ottenibile mediante una tecnica di deposizione scelta tra spin coating, drop casting, spray.

9) Pannello fotovoltaico comprendente almeno una cella solare e almeno un rivestimento secondo la rivendicazione 7 o 8, in cui detto rivestimento è disposto sulla superficie esterna di detta cella solare.

10) Pannello fotovoltaico secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che detto rivestimento è interposto tra almeno due strati di detta cella solare.

11) Pannello fotovoltaico secondo la rivendicazione 9 o 10, caratterizzato dal fatto che detta cella solare è una cella solare a struttura perovskitica.

Milano, 15 dicembre 2021

Per incarico

Mattia Tognin



Fig.1

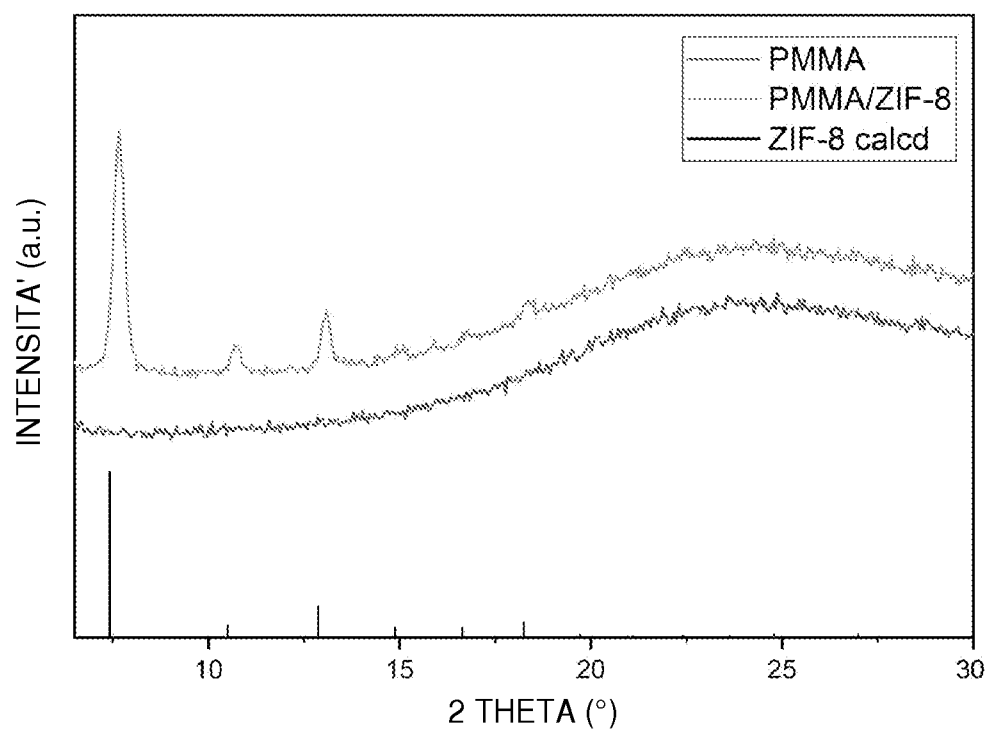
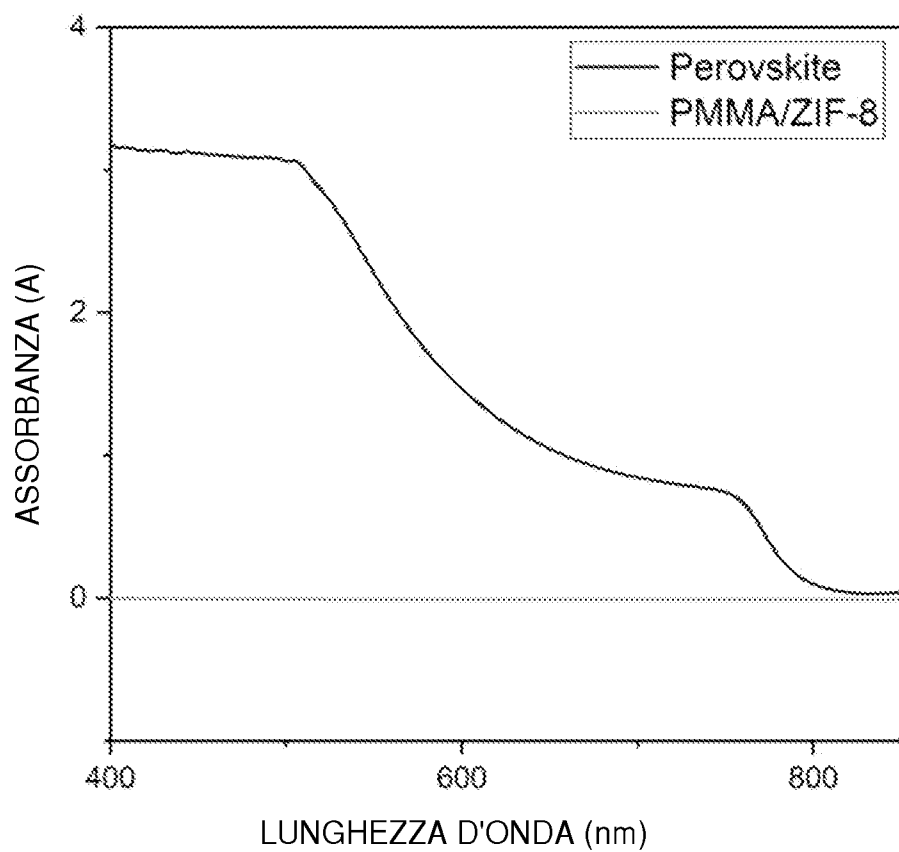


Fig.2



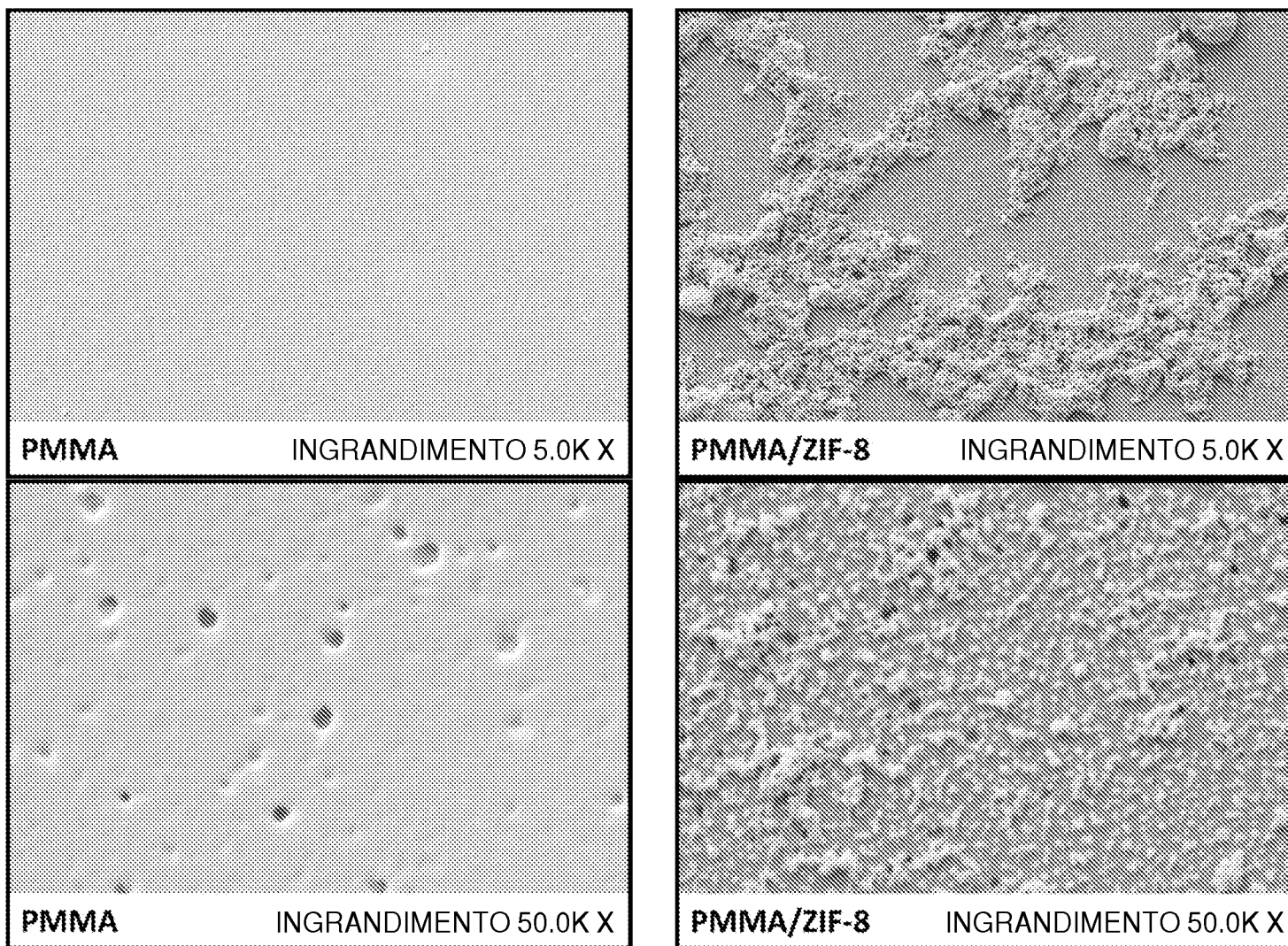


Fig.3

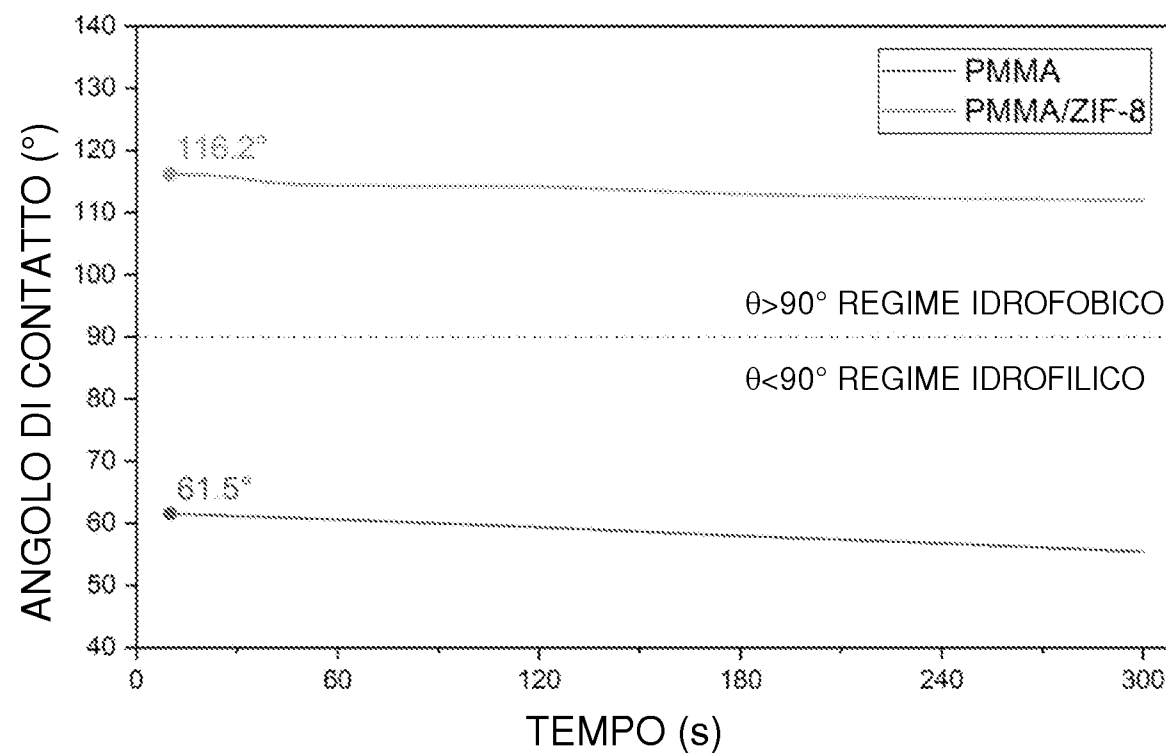
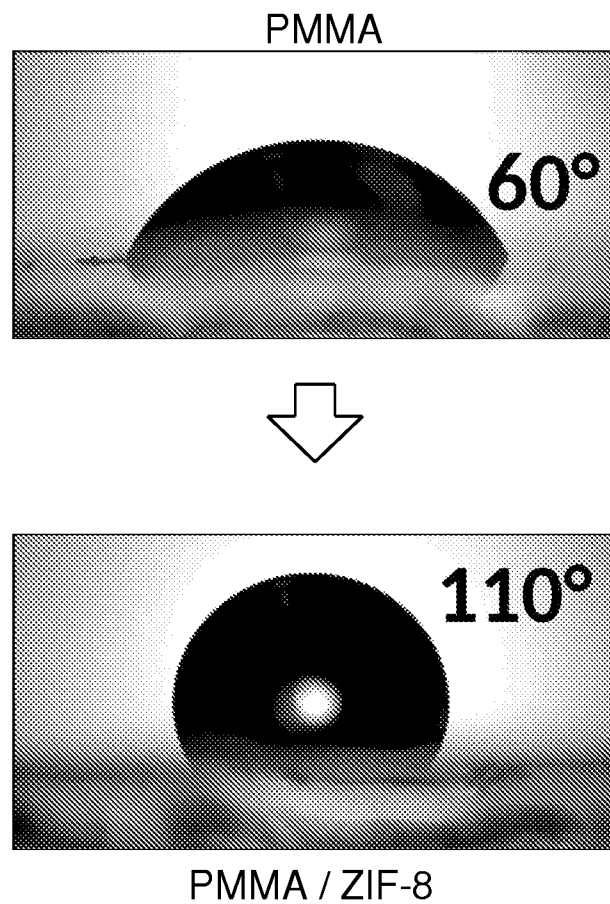


Fig.4

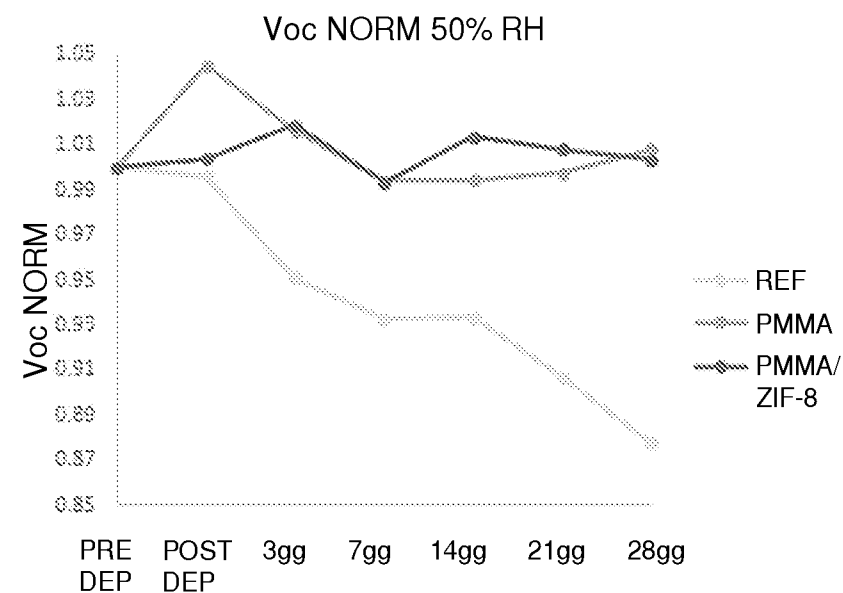
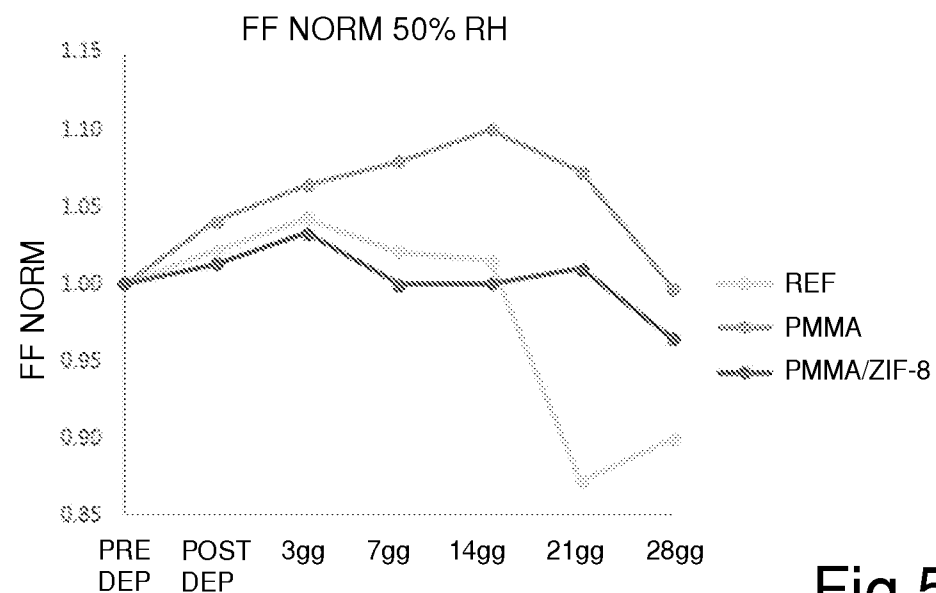
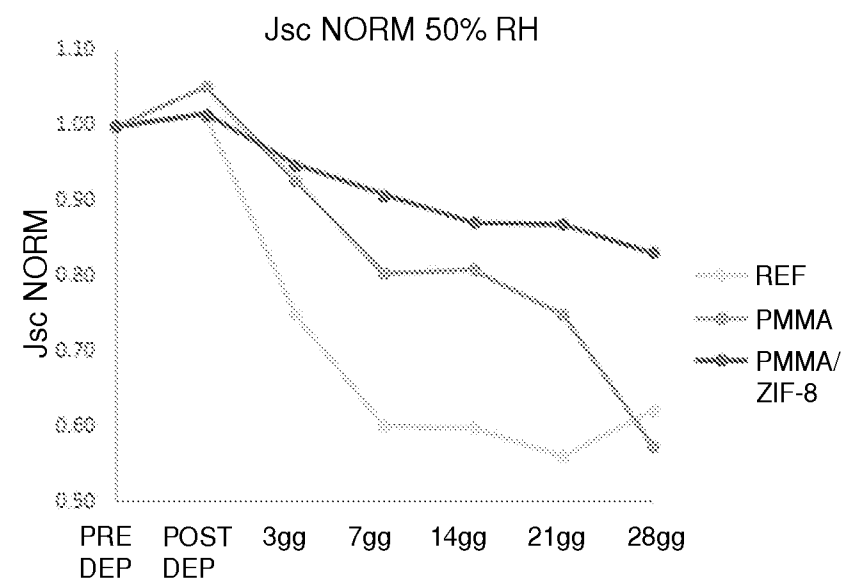
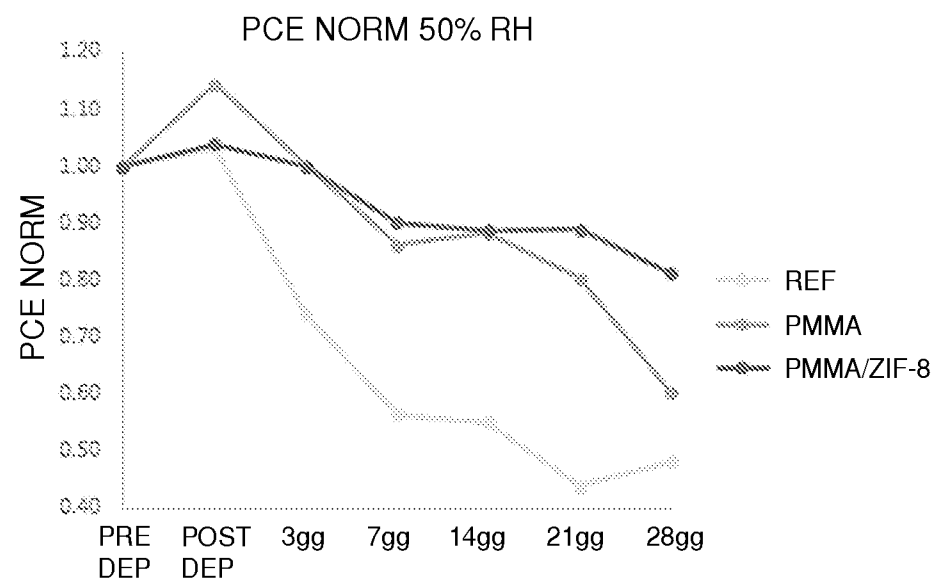


Fig.5

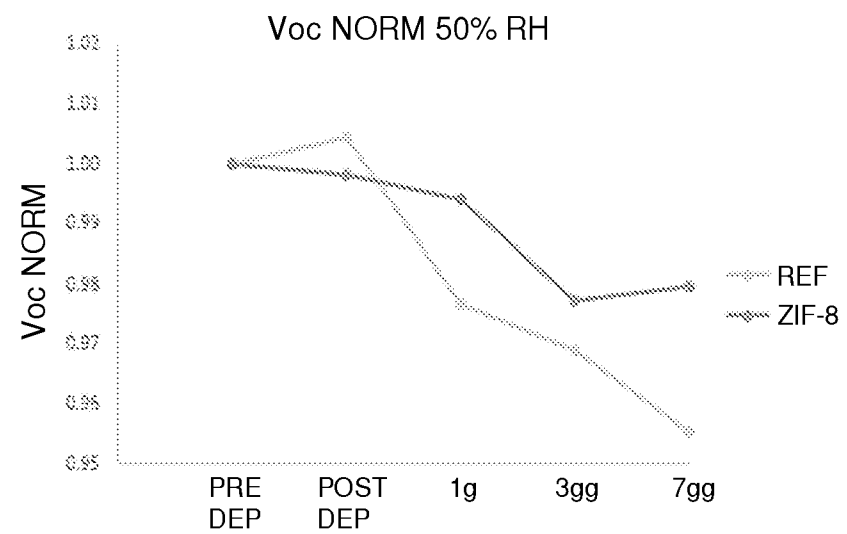
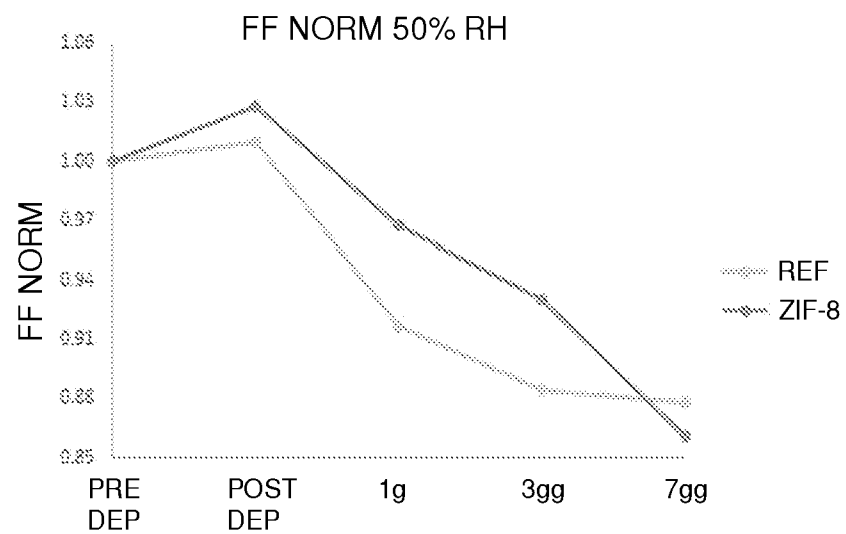
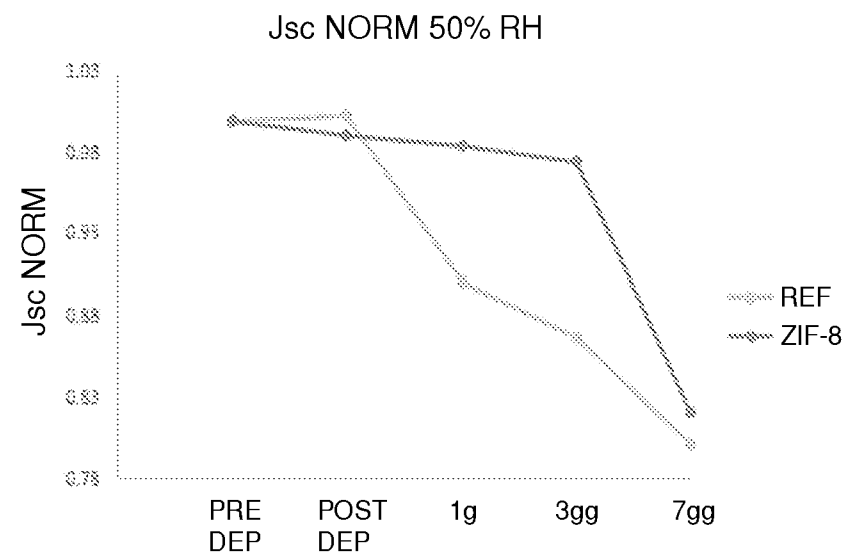
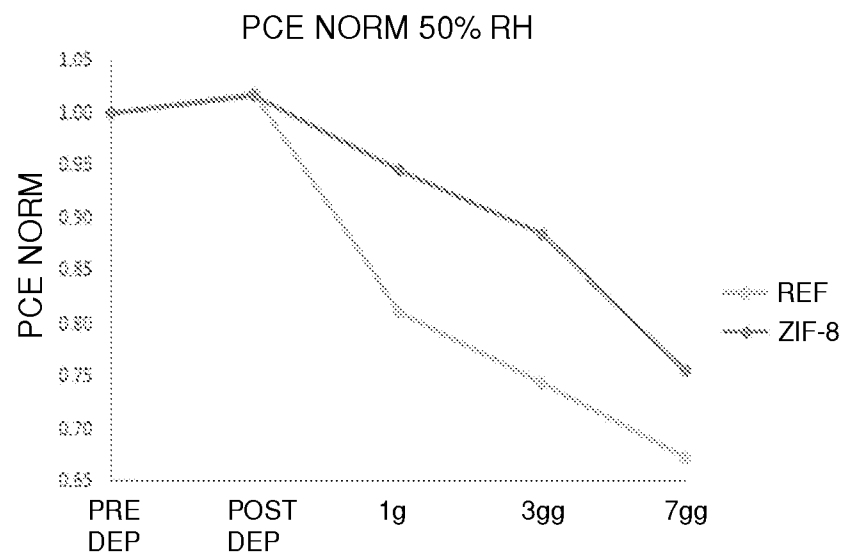
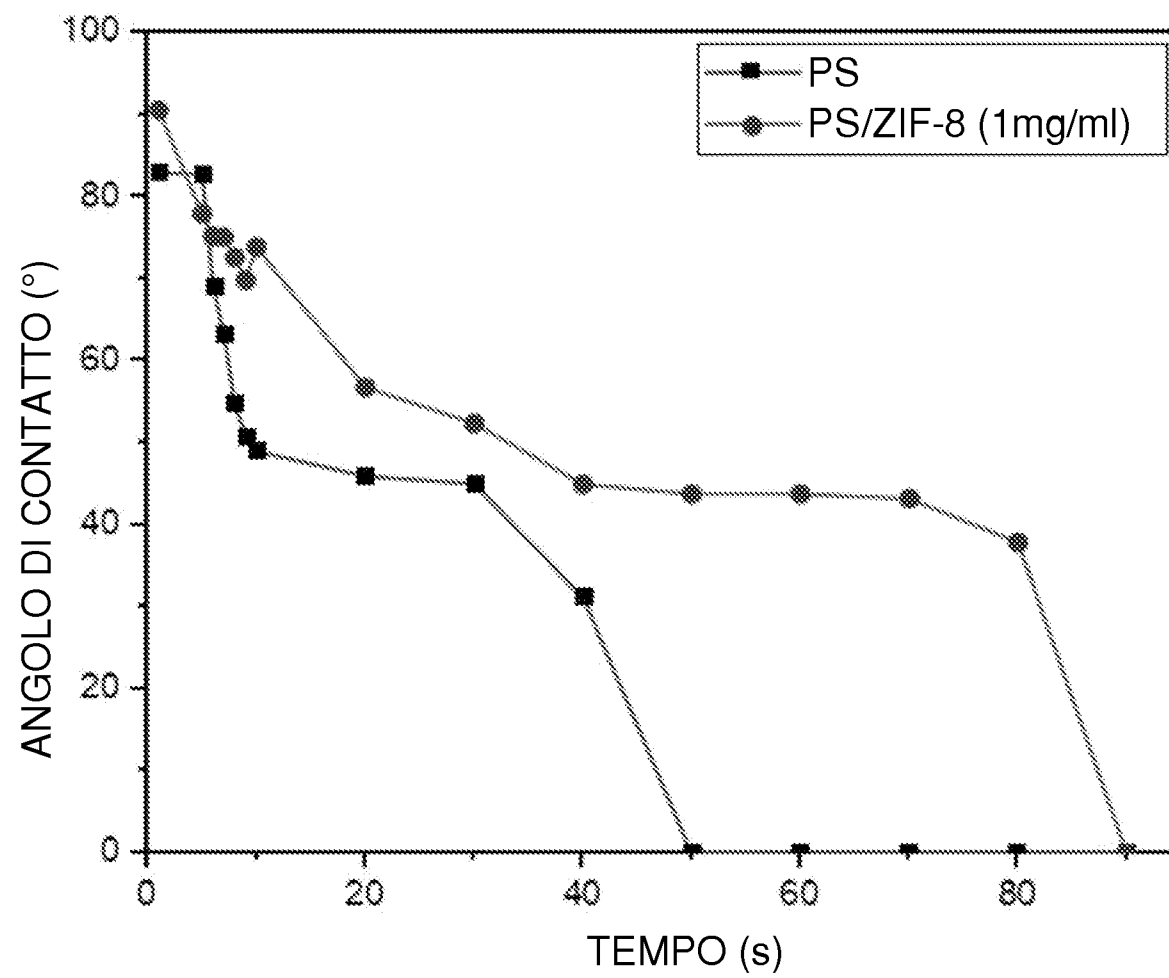


Fig.6

Fig.7



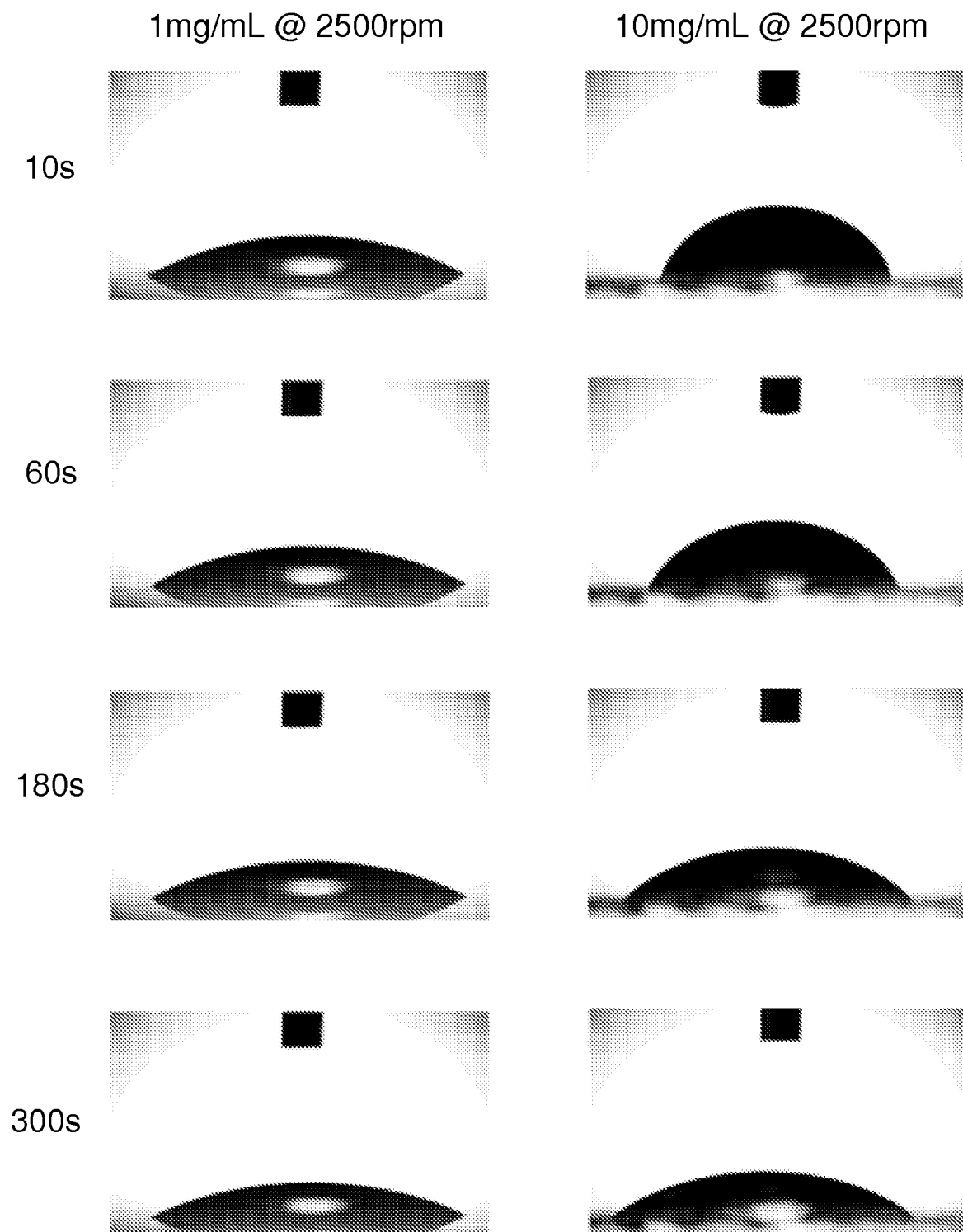


Fig.8