



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00420

(22) Data de depozit: 18/07/2022

(41) Data publicării cererii:
30/01/2024 BOPI nr. 1/2024

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ 41A,
IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• BARZIC ANDREEA IRINA, STR. GĂRII,
NR. 16, BL.L24, ET.7, AP.25, IAȘI, IS, RO;
• HULUBEI CAMELIA, STR.ROMAN VODĂ,
NR. 18, BL.A6, ET.7, AP.29, IAȘI, IS, RO;
• STOICA IULIANA, STR.FÂNTÂNILOR,
NR.41, BL.B7, ET.6, AP.75, IAȘI, IS, RO

(54) ACOPERIRI POLIIMIDICE MULTISTRATIFICATE CU INDICE
DE REFRAȚIE ÎN GRADIENT UTILIZABILE
PENTRU REDUCEREA PIERDERILOR OPTICE
ÎN CELULE SOLARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor acoperiri poliimidice multistrat utilizate ca materiale de protecție pentru celule fotovoltaice în configurație de tip superstrat. Procedeu, conform invenției, constă în etapele:

1) obținere a 3 poliimide transparente prin reacția de policondensare în soluție în două faze, utilizând monomeri de tip dianhidridă și respectiv, diamină, în raport molar 1:1,

2) realizare a 3 straturi de tip poliimidic având indice de refracție care variază în gradient, prin depunerea prin centrifugare a primului strat de poliimidă pe

electrodul transparent de In_2/SnO_2 , urmată de depunerea succesivă a straturilor 2 și 3,

3) texturare a stratului 3 de poliimidă prin abraziune mecanică, rezultând o acoperire multistratificată transparentă optic, flexibilă, termorezistentă, cu proprietăți optice și morfologice adecvate captării controlate a radiației solare cu minimizarea pierderilor optice.

Revendicări: 2

Figuri: 4

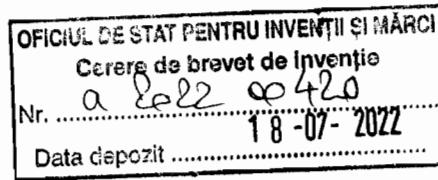


INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ
„PETRU PONI” IAȘI

DIRECTOR,

Dr. Valeria Harabagiu

39



Denumirea / titlul invenției

ACOPERIRI POLIIMIDICE MULTISTRATIFICATE CU INDICE DE REFRACTIE ÎN GRADIENT UTILIZABILE PENTRU REDUCEREA PIERDERILOR OPTICE ÎN CELULE SOLARE

1. Domeniul de încadrare a invenției

Prezenta invenție face referire la straturi polimere care substituie sticla de protecție din celulele solare cu configurație de tip "superstrat". Invenția este axată pe acoperiri poliimidice care au rolul de a proteja dispozitivul, dar și de a reduce pierderile optice de tip Fresnel (produse de reflexia luminii în mediul incident ca urmare a parcurgerii mai multor medii cu refractivitate diferită).

2. Stadiul tehnicii, brevete și publicații pre-existente

Celulele solare sunt sisteme electrice de producere a energiei alternative prin conversia energiei luminoase în energie electrică. Funcționarea unei celule solare impune îndeplinirea următoarelor aspecte de bază: absorbția eficientă a radiației luminoase (pentru producerea de excitoni și de perechi electroni-goluri), separarea purtătorilor în funcție de sarcina electrică și extragerea lor individuală într-un circuit extern. Radiația solară este pierdută prin reflexie sau absorbție în straturile superioare (protecție de sticlă, electrod transparent) în procent de aproximativ 33 % sau mai mult. Pierderile prin reflexie sunt foarte mari în cazul celulelor solare în configurație de tip 'superstrat' la interfața aer/strat extern protector (în general realizat din sticlă) și cea strat extern protector/oxid conductor transparent ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, SnO_2 , ZnO , etc.). Această restricție a cantității de lumină care ajunge în zona activă (joncțiunea p-n) limitează eficiența de conversie a sistemului fotovoltaic. Din acest motiv, este necesară colectarea într-un procent cât mai mare a radiației solare și propagarea acesteia cu pierderi optice minime dinspre straturile superioare ale dispozitivului către zona activă. Literatura de brevete prezintă unele alternative pentru captarea unei cantități mai mari de radiații în celula solară prin:

- utilizarea unui colector pentru radiația solară: brevetul SUA nr. 4,220,139 (1980) face referire la un colector pentru radiația solară, compus dintr-un cadru, o fereastră, un strat absorbant și un sistem de palete pentru captarea/ecranarea termică a sistemului fotovoltaic. Sistemul de palete este plasat între fereastră și elementul absorbant. În poziția de ecranare, paletele se suprapun când sunt proiectate pe planul absorbantului, astfel încât radiația incidentă trebuie să treacă prin mai multe palete înainte să ajungă la absorbant.
- încorporarea de straturi anti-reflexie: brevetul SUA nr. 4,398,056 (1983) prezintă o celulă solară care conține un strat de material activ delimitat pe partea cu lumina incidentă de un strat anti-reflexie, iar pe cealaltă parte este cuplat cu o rețea de difracție, care reflectă lumina incidentă înapoi în materialul activ. Brevetul SUA nr. 4,535,026 (1985) evidențiază utilitatea straturilor anti-reflexie pe bază de silice care posedă o porozitate în gradient în scopul controlului indicelui de refracție. Brevetul SUA nr. 8,153,282 B2 (2012) are ca scop realizarea unui strat anti-reflexie, care diminuează reflexia de pe suprafața stratului de sticlă și permite captarea luminii într-un procent mai mare. Stratul anti-reflexie are un indice de refracție (notat cu n) care variază gradual și poate fi acoperit de un material care să evite interferența distructivă. Brevetul SUA nr. 0009834 A1 (2014) face referire la materiale multistratificate cu proprietăți anti-reflexie cu indice de refracție variabil (în gradient) obținute prin diferite formulări sol-gel în combinație cu agenți porogeni, surfactanți, agenți de adeziune și/sau tratamente chimice.
- folosirea unui reflector detașabil: brevetul SUA nr. 4,497,974 (1985) descrie un astfel de element optic atașat la structura celulei solare, care conține un strat de semiconductor având pe fiecare parte materiale conductoare transparente și un strat anti-reflexie opțional cu suprafață texturată. Lumina este reflectată în celula solară de un reflector care este detașat (adică, distanțat) de sistemul fotovoltaic proiectat. Brevetul WO nr. 75486 A2 (2001) propune un alt reflector solar compus din substrat, strat de aderență (Cr, Ti, poliimide ranforsate cu nanotuburi de

carbon), strat de reflexie (Al, Ag) și strat radiativ (ex. SiO_2 , Si_3N_4). Acesta din urmă poate avea un profil modulat al indicelui de refracție, ceea ce permite controlul amplitudinii, lățimii de bandă și al lungimii de undă a radiațiilor respinse. Brevetul SUA JUSTIA nr. 10559705 (2018) prezintă un reflector cu indice de refracție în gradient, iar structura sa este realizată astfel încât un fascicul de lumină dintr-un prim interval de lungimi de undă care intră și trece printr-o celulă solară deasupra structurii reflectorului este reflectată înapoi și cel puțin un fascicul de lumină dintr-un al doilea interval de lungimi de undă spectrală care intră și trece prin celula solară deasupra structurii reflectorului este transmisă prin reflector către straturi dispuse sub acesta.

- utilizarea unui element de concentrare a radiației solare: brevetul SUA nr. 6,057,505 (2000) care prezintă două etape. Prima prevede o unitate concentratoare în formă de jgheab având două laturi opuse majore unite prin două capete. Suprafețele interioare ale primului concentrator sunt oglindite. În plus, capetele au două suprafețe plate, înclinate, în timp ce cele două laturi au formă cilindrică de tip Bezier, care aproximează suprafețele parabolice, urmată de o secțiune dreaptă. A doua etapă presupune folosirea unui element bi-axial cu indice de refracție variabil în gradient, în care fiecare dintre cele două materiale constituente au un indice de refracție ridicat. Celula solară este atașată de suprafața plată de ieșire a celui de-al doilea element al concentratorului. Brevetul SUA nr. 5,936,777 (1999) prezintă un cuplaj optic care cuprinde o componentă de tip lentilă, formată din două elemente cu indice de refracție care variază axial. Elementele sunt unite de-a lungul suprafețelor cu indicii de refracție mare. Așa cum este configurat, cuplajul optic este util ca și concentrator solar. Brevetul SUA nr. 7.873,257 B2 (2011) descrie un sistem de tip concentrator cu ghidaj de lumină care permite captarea luminii într-un dielectric și propagarea acesteia către colector.
- inserarea unui modul optic de captare a luminii: brevetul SUA nr. 0287842 A1 (2015) folosește un astfel de element care are o componentă dielectrică cuplată cu o rețea de sub-celule și care are rolul de a intensifica propagarea aleatorie a luminii. Mai mult, cel puțin una dintre sub-celule are o primă suprafață care este în contact optic cu cel puțin un element de tip filtru.
- elaborarea de metode de design care măresc eficiența de conversie: brevetul SUA nr. 7,482,532 B2 (2009) prezintă o nouă structură a celulei solare compusă dintr-o regiune fotoactivă cuplată cu un cristal fonic care este conectat la o rețea Bragg. Brevetul EP 2,086,016 A2 (2009) prezintă beneficiile utilizării unui strat cu refractivitate mare introdus între stratul protector care captează radiația solară și elementul de etanșare. Straturile cu refracție ridicată au fiecare o pereche de suprafețe înclinate prevăzute pe un electrod colector și înclinate față de suprafața de recepție a luminii solare. Brevetul SUA nr. 0186821 A1 (2010) face referire la metode de design care îmbunătățesc randamentul de conversie prin captarea fotonilor în sistemul fotovoltaic prin ecranare termodinamică bazată pe una din următoarele abordări și anume: ecranare conductivă, ecranare radiativă și/sau ecranare convectivă. Radiația incidentă este focusată prin lentile către elementul divergent care direcționează lumina către un recipient cu vid și pe stratul de Si - orientat spre partea incidentă a luminii solare. Recipientul cu vid conține o folie reflectorizantă care reflectă fotonii retransmiși, minimizând pierderile radiative. Brevetul SUA nr. 0203663 A1 (2011) indică o structură a celulei solare construită dintr-un strat superior anti-reflexie, un strat de cristal fonic, un film fotovoltaic activ, cristal fonic cu rețea de difracție integrată, strat metalic cu rol de rețea de difracție anti-reflectivă și un reflector metalic. Structura realizată permite ca lumina incidentă să fie absorbită de stratul fotoactiv și să genereze electricitate. Radiația incidentă sub un anumit unghi este reflectată și difractată de către stratul de cristal fonic, stratul de cristal fonic unidimensional, stratul reflectorizant al rețelei metalice și reflectorul metalic din spatele stratului fotovoltaic activ, generând astfel energie electrică.
- folosirea de straturi de protecție cu proprietăți optice și/sau morfologice specifice: brevetul WO 84/02529 (1984) face referire la utilizarea acoperirilor poliimidice pentru protecția celulelor solare care funcționează în spațiul cosmic. Poliimidele respective sunt obținute prin reacția de policondensare a unei dianhidride aromatice fluorurate cu două diamine fluorurate. Polimerii obținuți sunt transparenti, rezistenți termic și transmit radiația solară fără a suferi o degradare apreciabilă. Brevetul SUA nr. 3,615,853 (1971) face referire la un strat de protecție compus dintr-o multitudine de aperturi cu suprafețe anti-reflective. Forma aperturilor și distanța dintre ele sunt selectate pentru a controla nivelul de iluminare a celulelor funcție de gradul de înclinare a plăcii în raport cu direcția normală a luminii. Brevetul SUA nr. 0017285 A1 (2011) propune utilizarea unei sticle de acoperire având suprafața texturată dispusă către partea superioară a semiconductorului. Stratul texturat poate avea un indice de refracție în gradient. Brevetul SUA nr. 7968,790 B2 (2011) analizează posibilitatea utilizării unui strat de protecție din sticlă acoperit cu un film de îmbunătățire a captării luminii, care determină modificarea drumului optic al fotonilor absorbiți și implicit o conversie îmbunătățită a energiei solare în electricitate. Filmul fotovoltaic (realizat din plastic sau ceramică) este morfologic adaptat pentru a diminua reflexia sau pierderea radiației incidente pe suprafața frontală a celulei. Astfel, elementele de îmbunătățire a absorbției radiației solare sunt structuri alungite care sunt prevăzute cu o morfologie de tip „dinți de ferăstrău” pe o parte a substratului, unde elementele de îmbunătățire a absorbției au secțiuni transversală triunghiulară, fiecare oferind două fațete pentru a modifica drumul optic al radiației incidente și pentru a capta lumina reflectată prin reflexia internă totală. Brevetul SUA JUSTIA nr. 20200295705 (2020) descrie o sticlă de acoperire care

cuprinde o placă de sticlă și un strat de polimer fluorurat având unități pe bază de fluoroolefină, pe cel puțin o suprafață a plăcii de sticlă și care are o reflectanță medie de la 10% la 100% și o transmitanță medie în infraroșu apropiat de la 20% la 100%.

Alte publicații pre-existente în literatura de specialitate subliniază faptul că materialele polimere pot înlocui cu succes sticla de protecție folosită în configurația de tip 'superstrat' a celulelor solare, arătându-se că:

- polisiloxanii cu suprafață texturată posedă proprietăți anti-reflexie superioare într-un interval spectral larg, la diverse unghiuri de incidență ale radiațiilor solare. Deoarece structurile pot reduce reflexia Fresnel, acest aspect conduce la mărirea densității de fotocurent și implicit a randamentului de conversie (S.Z. Kuo și colaboratorii, Optics Express, 22, 2860, 2014);
- polimerii care conțin în catena de bază grupe imidice sau siloxanice au transparența și flexibilitate adecvate acoperirii celulelor solare reducând pierderile optice cauzate de absorbția radiației solare (J. Feenstra și colaboratorii, J. Appl. Polym. Sci, 43661, 2016);
- polimerii fluorurați au capacitatea de a autocurăța suprafața sistemului fotovoltaic eliminând pierderile optice cauzate de difracția luminii în urma depunerii de impurități (I. Nayshevsky și colaboratorii, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 206,110281, 2020);
- poliimidele care conțin sulf și compozitele poliimidice dopate cu particule pe bază de sulf posedă o balanță optimă între transparență optică mare, rezistența termică înaltă și indicele de refracție mare, astfel încât determină diminuarea considerabilă a pierderilor optice de tip Fresnel (C. Hulubei și colaboratorii, Sol. En. Mater. Sol. Cell., 193, 219, 2019; A.I. Barzic și colaboratorii, Compos. Sci. Technol, 218, 109140, 2022).

Studierea literaturii de brevete și alte publicații pre-existente indică o cerere pentru straturi de acoperire a celulelor fotovoltaice care să înlocuiască sticla de protecție, dar nu s-au raportat până în prezent materiale polimere de protecție care să dețină simultan caracteristicile (optice, termice, morfologice, superficiale) necesare eficientizării conversiei radiațiilor solare în energie electrică.

3. Soluția – Descrierea invenției

PROBLEMA la care face referire prezenta invenție este cea a randamentului mic al celulelor fotovoltaice (în configurația de tip 'superstrat') ca urmare a pierderilor optice care au loc în straturile superioare (strat protector de sticlă, electrod transparent) și care restricționează cantitatea de radiație solară care ajunge la zona activă și limitează fotocurentul. Din acest motiv, se dorește substituirea protecției de sticlă externe a celei solare cu materiale ușoare, flexibile, termorezistente, cu proprietăți optice și morfologice adecvate captării unui procent cât mai mare de fotoni.

SCOPUL invenției constă în prepararea unor materiale alternative pentru sistemele fotovoltaice care să rezolve problemele legate de pierderile optice. **SOLUȚIA** formulată pentru problema descrisă vizează obținerea de noi materiale polimere de protecție, care posedă un cumul de proprietăți ce permit funcționarea la temperaturi variabile, fără deteriorarea caracteristicilor optice, superficiale și morfologice, în timp ce prin natura proprietăților fizico-chimice favorizează propagarea unui procent cât mai mare din radiația incidentă către joncțiunea dispozitivului. Un material care poate corespunde acestor cerințe poate fi o poliimidă. Materialul ce acopera dispozitivul trebuie să corespundă criteriilor de termostabilitate, transparență optică, refractivitate controlată și capacitate de autocurățare, astfel încât este necesară formularea de noi acoperiri compuse din mai multe straturi de poliimidă. Prin urmare, se impune asocierea de poliimide, care prin intermediul caracteristicilor structurale pot minimiza pierderile optice produse de discrepanța dintre indicii de refracție (la interfața aer/strat extern protector și cea strat extern protector/electrod transparent) și de difuzia luminii indusă de impuritățile depuse pe parcursul funcționării dispozitivului. Pentru ca materialul de protecție să corespundă standardelor menționate este esențială o selecție atentă a combinației de monomeri (dianhidride și diamine) utilizați la sinteza poliimidelor. În general, polimerii cu structură imidică sunt recunoscuți pentru stabilitatea termică înaltă (~ 400°C), însă transmitanța, indicele de refracție, rugozitatea și umectabilitatea suprafeței pot fi controlate prin menținerea unei balanțe între polarizabilitate, volum molar și flexibilitatea macromoleculilor. Principalele premise de la care pornește invenția pentru a obține noile straturi de protecție poliimidice care minimizează pierderile optice sunt:

- flexibilitatea și transparența poliimidelor pot fi mărite concomitent cu reducerea complexului cu transfer de sarcină (CTS) prin incorporarea de segmente cu polaritate redusă cicloalifatică, grupări laterale scurte, unități asimetrice și legături flexibile care induc un caracter necoplanar macromoleculei;
- indicele de refracție poate fi mărit prin incorporarea în structura polimerului a unor atomi cu polarizabilitate atomică/refracție molară ridicată și volum atomic/molar mic (atomi calcogeni, inele benzenice, halogeni) sau poate fi redus prin utilizarea de monomeri (cicloalifatici) care micșorează CTS intra-/inter-molecular și atomi/grupe cu electronegativitate mare (F, -CF₃, etc.);
- proprietățile de autocurățare sunt induse de hidrofobicitatea înaltă a suprafeței stratului de poliimidă aflat în contact cu aerul asociată cu monomerii alifatici/fluorurați utilizați;

(d) crearea printr-o metodă originală a unei texturi pe suprafața poliimidei aflate în contact cu aerul, care să determine propagarea aleatorie a radiației solare, eficientizând pătrunderea acesteia în celula fotovoltaică.

Astfel, în sinteza poliimididelor se folosește o singură pereche dianhidridă/diamină (homopoliimide) sau mai mult de o pereche de monomeri (copoliimide) pentru a prepara materiale cu proprietăți atent controlate. Pe baza acestor premise, invenția urmărește realizarea unui material de acoperire compus din mai multe straturi de poliimide transparente cu indice de refracție variabil în gradient. Pentru diminuarea pierderilor optice la interfața sa cu aerul trebuie să fie expus un strat de poliimidă cu indice de refracție scăzut, iar la interfața cu electrodul transparent un strat de poliimidă cu indice de refracție mare, conform Figurii 1.

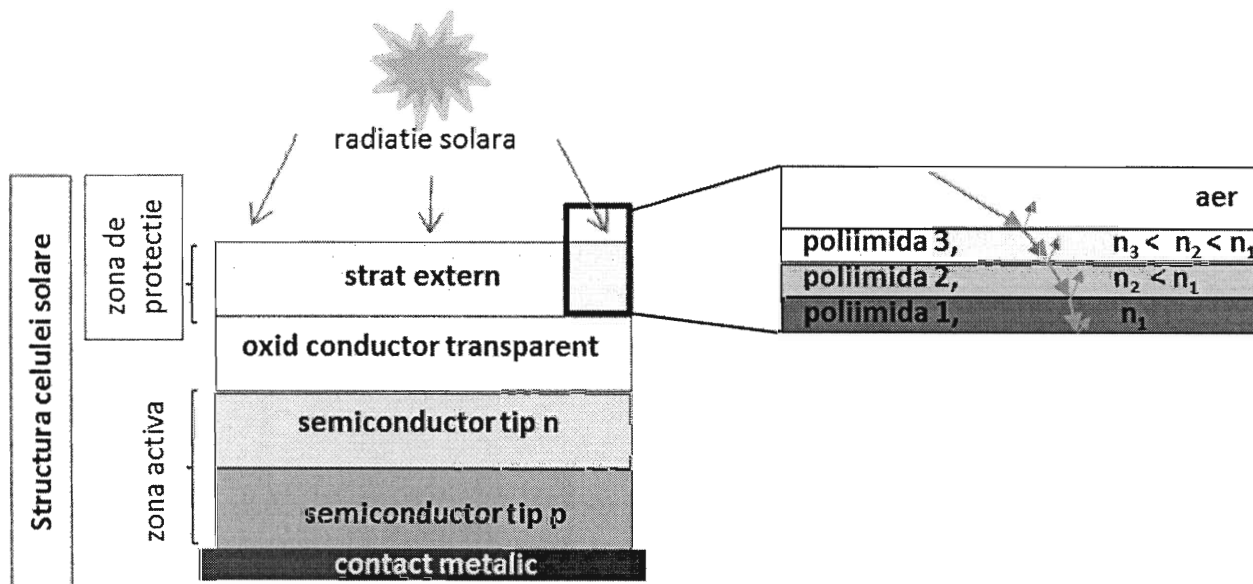


Figura 1. Schema unei celule solare în configurația de tip 'superstrat' având un strat extern protector compus din straturi succesive de poliimide transparente cu indice de refracție care variază în gradient.

Invenția propune obținerea de straturi de **poliimidă 1** (conform Figurii 1) transparente având indice de refracție mare ($n \sim 1.7$), apropiat de cel al electrodului transparent care este realizat în general din $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ ($n=1.8270$ (A.F. König, ACS Nano 8, 6182, 2014)). Pentru a induce o polarizabilitate înaltă a catenei de bază în raport cu volumul molar este importantă utilizarea unei combinații de monomeri:

(a) un monomer bifuncțional de tip anhidridă aromatică (DA-Ar) care poate conține atomi calcogeni (S, O). Caracterul aromatic al dianhidridei în combinație cu atomii calcogeni are un efect de mărire a indicelui de refracție. Ca exemple de dianhidride aromatice cu/fără atomi calcogeni se pot enumera: BPDA = dianhidrida acidului 3,3',4,4'-bifenil tetracarboxilic, ODPDA = anhidrida 4,4'-oxidiftalică, DSDA = dianhidrida acidului 3,3',4,4'-difenilsulfona tetracarboxilic, 6HDA = anhidrida 4,4'-(4,4'-izopropiliden-difenoxi)-diftalică);

(b) un monomer bifuncțional de tip anhidridă cicloalifatică (DA-Al). Componenta alifatică are rolul de a induce o transparență mai mare, însă prin caracterul ei simetric și dimensiunile reduse ajută la menținerea unei densități mari a ciclurilor polare imidice de-a lungul lanțului macromolecular și implicit a unei polarizabilități înalte, măbind indicele de refracție. Ca exemple de dianhidride cicloalifatică se pot enumera: CBDA = dianhidrida acidului 1,2,3,4-ciclobutan tetracarboxilic, CPDA = dianhidrida acidului 1,2,3,4-ciclopentan tetracarboxilic, CHDA = dianhidrida acidului 1,2,4,5-ciclohexan tetracarboxilic, BOCA = dianhidrida acidului biciclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic, TMCA = dianhidrida acidului 1,2,3,4-tetrametil-1,2,3,4-ciclobutan tetracarboxilic;

(c) o diamină aromatică (d-Ar) care conține punți tioeter (-S-). Ca exemple de diamine de acest tip se pot enumera: SDA = 4,4'-tiodianilină, DTDA = 4,4'-ditioidianilină, APTT = 2,7-bis(p-aminofenilensulfanil)tiatren, 3SDA = 4,4'-tiobis[(p-fenilensulfanil) anilină].

Prin asocierea adecvată de monomeri, reacția de policondensare poate conduce la o structură chimică pentru stratul de **poliimidă 1**, reprezentată în Figura 2. Conform invenției, stratul de **poliimidă 1** este un copolimer amorf, flexibil, transparent în domeniul vizibil și cu un indice de refracție de aproximativ 1.7, apropiat de cel al electrodului transparent $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$.

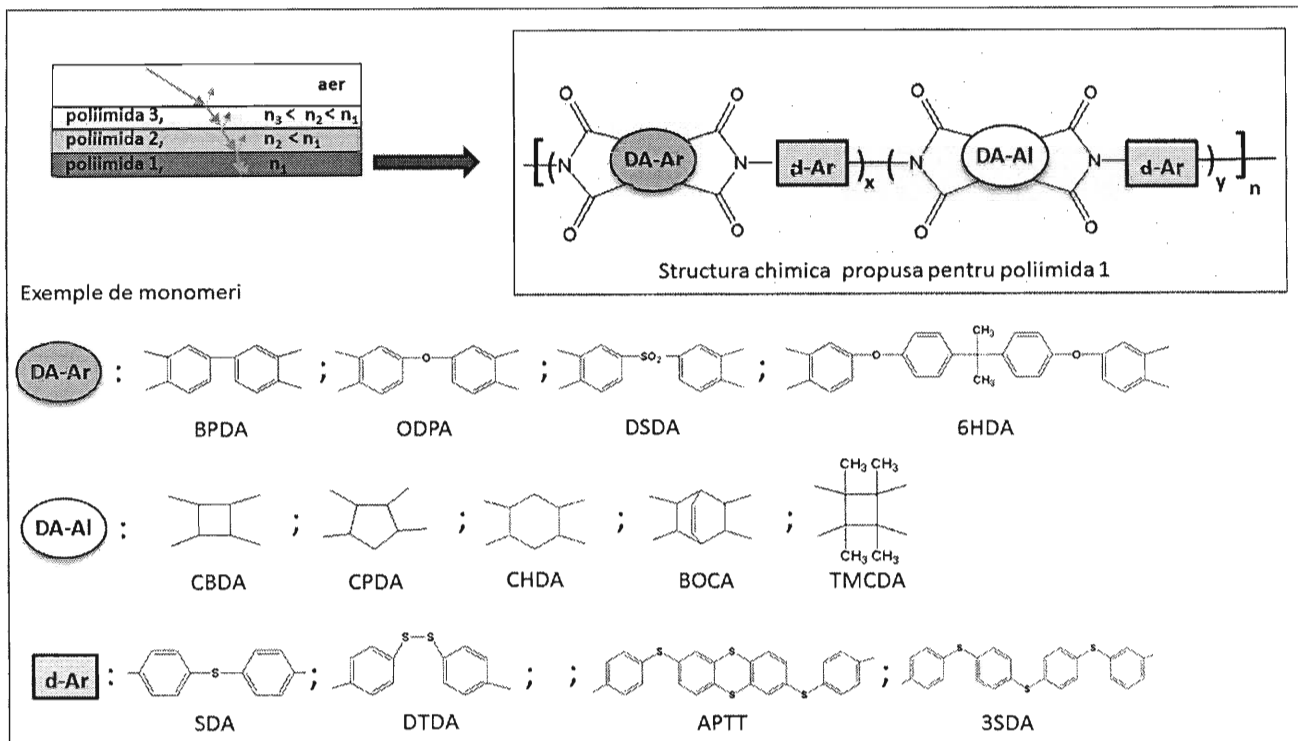


Figura 2. Structura chimică propusă pentru stratul de poliimidă 1 din materialul de protecție a celulei solare.

Invenția propune obținerea de straturi de poliimidă 2 (conform Figurii 1) transparente având indice de refracție intermediar ($n \sim 1.6$) în raport cu cel al stratului de poliimidă 1 adiacent electrodului și stratul de poliimidă 3 aflat în contact cu aerul. Pentru un control fin al indicelui de refracție și menținerea transparenței mari, invenția vizează obținerea de copoliimide pornind de la o selecție de 4 monomeri:

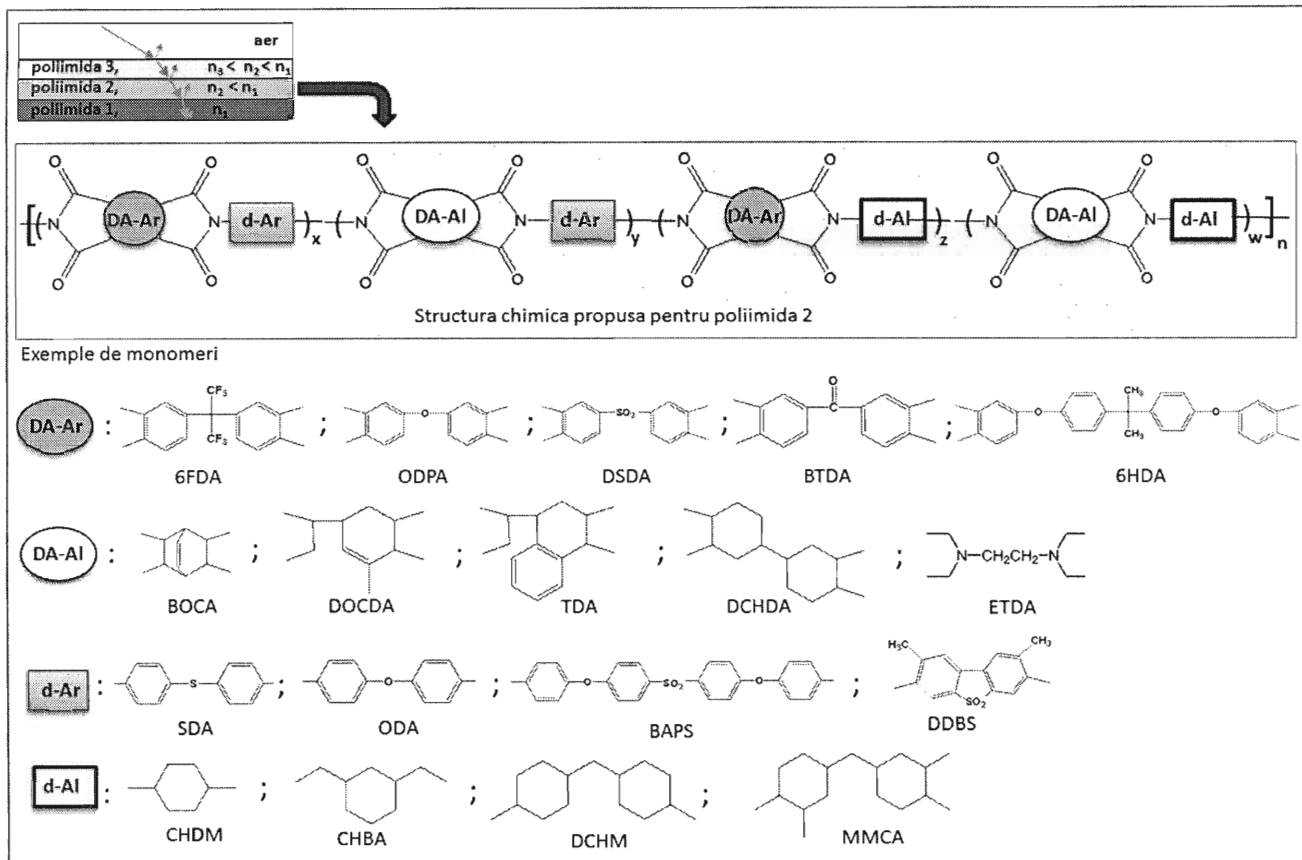
(a) un monomer bifuncțional de tip anhidridă aromatică (DA-Ar). Ca exemple de dianhidride aromatice cu/fără atomi calcogeni se pot enumera: 6FDA = anhidrida 4,4'-(hexafluoroizopropilidien)diftalică, ODPA = anhidrida 4,4'-oxidiftalică, DSDA = dianhidrida acidului 3,3',4,4'-difenilsulfona tetracarboxilic, BTDA = dianhidrida acidului 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxilic, 6HDA = anhidrida 4,4'-(4,4'-izopropiliden-difenoxi)-diftalică;

(b) un monomer bifuncțional de tip anhidridă cicloalifatică (DA-Al) având o configurație necoplanară cu scopul de a diminua complexul cu transfer de sarcină dintre catene și a genera transparență mare. Ca exemple de dianhidride cicloalifatică se pot enumera: BOCA = dianhidrida acidului biciclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic, DOCDA = anhidrida acidului 5-(2,5-dioxotetrahidrofuri)-3-metil-3-ciclohexena-1,2-dicarboxilic, TDA = anhidrida acidului 4-(2,5-dioxotetrahidrofuran-3-il)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1,2-dicarboxilic, DCHDA = dianhidrida acidului dicitclohexil-3,4,3',4'-tetracarboxilic, ETDA = dianhidrida acidului etilen diaminetetraacetic;

(c) o diamină aromatică (d-Ar) flexibilă care conține atomi calcogeni. Ca exemple de diamine de acest tip se pot enumera: SDA = 4,4'-tiodianilină, ODA = 4,4'-oxidianilină, BAPS = 4-(4-{[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfonil}fenoxi)anilină, DDBS = 3,7-diamino-2,8-dimetildibenzotiofen sulfonă;

(d) o diamină alifatică cu caracter ciclic pentru a reduce polarizabilitatea, a mări transparența și a menține stabilitatea termică. Ca exemple de diamine cicloalifatică se pot enumera: CHDM = 1,4-ciclohexan diamina, CHBA = 1,3-ciclohexan-bis-(metilamina), DCHM = 4,4'-metilen bis(ciclohexilamina), MMCA = 4,4'-metilen bis(2-metilciclohexilamina).

Prin asocierea adecvată de monomeri, reacția de policondensare poate conduce la o structură chimică pentru stratul de poliimidă 2, reprezentată în Figura 3. Conform invenției, stratul de poliimidă 2 este un copolimer amorf, flexibil, transparent în domeniul vizibil și cu un indice de refracție de aproximativ 1.6.



34

Figura 3. Structura chimică propusă pentru stratul de **poliimidă 2** din materialul de protecție a celulei solare.

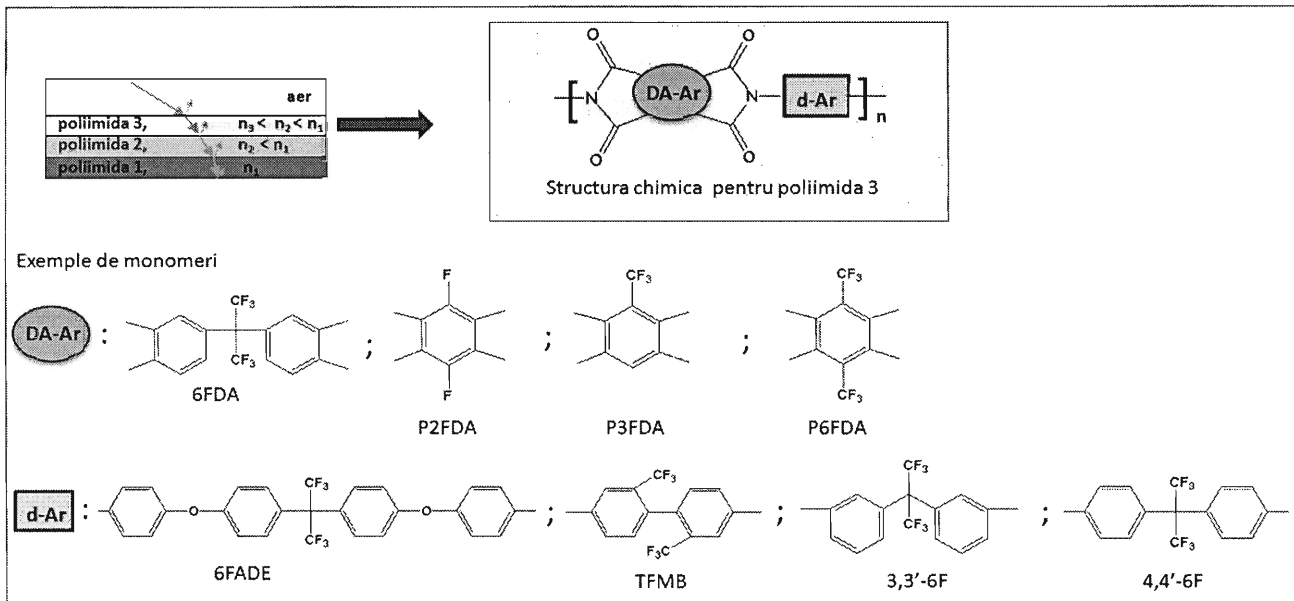
Invenția propune obținerea de straturi de **poliimidă 3** (conform Figurii 1) transparente având indice de refracție mic (~ 1.5) și capacitate de autocurățare. În acest scop, invenția propune asocierea unei perechi dianhidridă și diamină cu structură fluorurată. Prezența atomilor de fluor într-o poliimidă are ca efect reducerea polarizabilității (a indicelui de refracție), mărirea hidrofobicității și a transparenței. În acest scop se vor selecta monomeri fluorurați:

(a) un monomer bifuncțional de tip anhidridă aromatică fluorurată. Ca exemple de astfel de dianhidride se pot enumera: 6FDA = dianhidrida 4,4'-(hexafluoroizopropilidien)diftalic, P2FDA = dianhidrida acidului 1,4-difluoro-2,3,5,6-benzen tetracarboxilic, P3FDA = dianhidrida acidului 1-trifluorometil-2,3,5,6-benzen tetracarboxilic, P6FDA = dianhidrida acidului 1,4-bis(trifluorometil)-2,3,5,6-benzen tetracarboxilic;

(b) o diamină aromatică fluorurată. Ca exemple de astfel de diamine se pot enumera: 6FADE = 4,4'-(hexafluoroizopropilidene)bis(p-fenileneoxi) dianilină, TFMB = 2,2'-bis(trifluorometil)benzidină, 3,3'-6F = 2,2'-bis(3-aminofenil) hexafluoropropan, 4,4'-6F = 2,2'-bis(4-aminofenil) hexafluoropropan.

Prin asocierea adecvată de monomeri, reacția de policondensare poate duce la o structură chimică pentru stratul de **poliimidă 3**, reprezentată în Figura 4. Conform invenției, stratul de **poliimidă 3** este un copolimer amorf, flexibil, transparent în domeniul vizibil și cu un indice de refracție de aproximativ 1.5 – valoare intermediară între cea a aerului și cea a poliimidei 2 din materialul de protecție.

Conform invenției materialul de protecție pentru celule solare se obține prin depunerea succesivă a poliimidei 1, urmată de poliimida 2 și în final poliimida 3. Conform invenției acoperirile multistrat poliimidice sunt termostabile, transparente, au indice de refracție care variază în gradient reducând semnificativ pierderile optice cauzate de reflexia Fresnel. Se remarcă suprafață hidrofobă a stratului de poliimidă 3 din componența materialului de protecție ajută la autocurățarea dispozitivului și implicit la eliminarea difuziei luminii generată de impuritățile depuse pe suprafața celulei fotovoltaice. Mai mult, în anumite cazuri, stratul hidrofob poate fi texturat printr-o metodă originală propusă în prezentul brevet și anume abraziunea mecanică circulară a **poliimidei 3** (cu materiale maleabile) pe direcții aleatorii. Astfel, se generează o morfologie care mărește efectul captării luminii printr-o îmbunătățire masivă a eficienței cuantice externe peste 550 nm, în comparație cu morfologia plată/netexturată. Toate aceste caracteristici sunt adecvate pentru minimizarea pierderilor optice, determinând colectarea într-un procent foarte bun a radiației solare – aspect ce îmbunătățește randamentul de conversie.



33

Figura 4. Structura chimică propusă pentru stratul de poliimidă 3 din materialul de protecție a celulei solare.

4. Domeniul de aplicare

Acoperirile poliimidice multistratificate având proprietățile descrise anterior prezintă aplicabilitate ca straturi de protecție pentru celulele solare cu configurație de tip "superstrat". De asemenea, aceste materiale cu refractivitate controlabilă sunt implementabile în dispozitive opto-electronice, cum ar fi ghiduri de undă, lentile pentru senzori de imagine.

5. Stadiul actual al implementării (exemple de realizare a invenției)

Procedura generală: materialul de protecție pentru celule solare va fi realizat ca o combinație de structuri de tip poliimidic. Polimerii vor fi obținuți printr-o reacție de policondensare în soluție în două faze, utilizând monomeri de tip dianhidridă și, respectiv, diamină, care indiferent de compoziție, trebuie să respecte un raport molar stoichiometric de 1/1.

Exemplul 1

Un nou tip de material de protecție pentru celule solare poate fi realizat din următoarea combinație de structuri:

(a) poli[CBDA/DSDA/SDA] pentru stratul de poliimida 1. Pentru a prepara un astfel de copolimer statistic se utilizează o instalație de lucru prevăzută cu condensator de reflux și admisie de azot. Se introduce în vasul de reacție o cantitate de 5,50 ml solvent N-metil-2-pirolidonă anhidru. În prima fază (~24 ore), rezultă precursorul poliimidic (la temperatura camerei) prin introducerea sub agitare magnetică a 0,432 g de diamină SDA (2 mmoli) și apoi în porțiuni succesive a amestecului de dianhidride 0,196 g (1 mmol) de CBDA și 0,358 g (1 mmol) de DSDA, menținând un conținut de 15 % gravimetric în NMP. În a doua etapă, sistemul se încălzește gradual până la ~190°C (> 6 ore), având loc ciclodeshidratarea termică la forma de poliimidă (PI). Amestecul de reacție este precipitat în apă, copoliimida rezultată fiind filtrată și spălată cu apă și metanol, apoi uscată la 100 °C (8 ore). Produsul de reacție poli[CBDA/DSDA/SDA] sub formă de pudră este solubilizat în dimetilacetamidă, și ulterior se obține acoperirea prin metoda depunerii prin centrifugare pe electrodul transparent din In₂O₃/SnO₂;

(b) poli[DOCDA/ODA/6FDA/DCHM] pentru stratul de poliimida 2. Pentru a prepara un astfel de copolimer statistic se utilizează o instalație de lucru prevăzută cu condensator de reflux și admisie de azot. Se introduce în vasul de reacție o cantitate de 13,00 ml solvent N-metil-2-pirolidonă anhidru. În prima fază (~24 ore), rezultă precursorul poliimidic (la temperatura camerei) prin introducerea sub agitare magnetică a celor două diamine 0,69g (3 mmoli) de ODA și 0,20 g (1 mmoli) de DCHM, urmată de introducerea în trepte a amestecului de dianhidride: 0,264 g (1 mmol) de DOCDA și 1,332 g (3 mmoli) de 6FDA, menținând un conținut de 15 % gravimetric în NMP. În a doua etapă, sistemul se încălzește gradual până la ~190°C (> 6 ore), având loc ciclodeshidratarea termică la forma de poliimidă (PI). Amestecul de reacție este precipitat în apă, copoliimida rezultată fiind filtrată și spălată cu apă și metanol, apoi uscată la 100 °C (8 ore). Produsul de reacție poli[DOCDA/ODA/6FDA/DCHM] sub formă de pudră este solubilizat în dimetilacetamidă, și ulterior prin metoda depunerii prin centrifugare se obține acoperirea pe electrodul transparent din In₂O₃/SnO₂ pe care este depus deja un strat poli[CBDA/DSDA/SDA];

32

(c) poli[6FDA/TFMB] pentru stratul de poliimida 3. Pentru a sintetiza o homopoliimidă fluorurată se utilizează o instalație de lucru prevăzută cu condensator de reflux și admisie de azot. Se introduce în vasul de reacție o cantitate de 6,30 ml solvent N-metil-2-pirolidonă anhidru. În prima fază (24 ore), rezultă precursorul poliimidic (la temperatura camerei) prin introducerea sub agitare magnetică a 0,48 g (1,5 mmoli) de diamină TFMB și, respectiv, 0,666 g (1,5 mmoli) de dianhidridă 6FDA (în mod porționat), menținând un conținut de 15 % gravimetric în NMP. În a doua etapă, sistemul se încălzește gradual până la $\sim 190^\circ\text{C}$ (> 6 ore), având loc ciclodeshidratarea termică la forma de poliimidă (PI). Amestecul de reacție este precipitat în apă, poliimida 6FDA/TFMB rezultată fiind filtrată și spălată cu apă și metanol, apoi uscată la 100°C (8 ore). Compusul sub formă de pudră este solubilizat în dimetilacetamidă, și ulterior, prin metoda depunerii prin centrifugare se depune pe electrodul transparent din $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ deja acoperit cu un strat de poli[CBDA/DSDA/SDA] și, respectiv, poli[DOCDA/ODA/6FDA/DCHM];

După obținerea materialului de protecție prin depunerea succesivă a celor trei straturi de poliimidă 1-3, suprafața stratului 3 poli[6FDA/TFMB] este texturată printr-o metodă nouă propusă, care constă în abraziunea mecanică circulară cu materiale textile pe direcții aleatorii. Acest lucru se poate realiza prin intermediul unui dispozitiv având o componentă cilindrică (pe care se montează un strat de material textil - catifea), care poate efectua mișcări circulare oscilatorii, și un suport pentru fixarea filmului polimeric. Pentru texturarea suprafeței, se aduce în contact cu polimerul zona dispozitivului acoperită cu catifea și se pornește procedura de frecare menținând o presiune constantă. După 1 minut de modificare a suprafeței, se observă o creștere a iluminanței în raport cu polimerul netexturat.

Acoperirea poliimidică multistratificată poli[CBDA/DSDA/SDA] – poli[DOCDA/ODA/6FDA/DCHM] – poli[6FDA/TFMB] are următoarele proprietăți:

- este stabilă dimensional și termic (temperatură de tranziție vitroasă de $\sim 300^\circ\text{C}$);
- este transparentă optic ($\sim 90\%$) și are un indice de refracție variabil în gradient: $n \sim 1.74$ pentru stratul de poliimidă 1, $n \sim 1.62$ pentru stratul de poliimidă 2 și $n \sim 1.50$ pentru stratul de poliimidă 3;
- are o morfologie caracterizată prin aceleași trăsături în toate direcțiile, evidențiată printr-un grad mărit de izotropie (indicele de orientare a texturii fiind de 0,658), aspect care favorizează o propagare mai eficientă a radiației luminoase prin stratul de poliimidă texturat, mărindu-se iluminanța cu aproximativ 11 lux;
- are o suprafață superhidrofobă (unghiul de contact cu apa fiind de $\sim 120^\circ$) care induce capacitatea de autocurățare;
- pierderile optice prin reflexie la incidență normală sunt de 4,00 % la interfața aerului cu stratul poliimidic protector poli[6FDA/TFMB] și 0,06% la interfața stratului poliimidic protector poli[CBDA/DSDA/SDA] cu electrodul $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$. Procentul de lumina transmisă este de 96,00 % la interfața aerului cu stratul poliimidic protector poli[6FDA/TFMB] și 99,94 % la interfața stratului poliimidic protector poli[CBDA/DSDA/SDA] cu electrodul $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$. În cazul în care celula solară ar fi acoperită cu protecția de sticlă clasică ($n \sim 1.52$), atunci pierderile optice prin reflexie la incidență normală sunt de 0,84% la interfața cu electrodul $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ (de 14,25 ori mai mari) și respectiv de 4,26 % la interfața cu aerul (de 1,07 ori mai mari).

Exemplul 2

Un nou tip de material de protecție pentru celule solare poate fi realizat din următoarea combinație de structuri:

(a) poli[CHDA/DSDA/DTDA] pentru stratul de poliimida 1. Pentru a prepara un astfel de copolimer statistic se utilizează o instalație de lucru prevăzută cu condensator de reflux și admisie de azot. Se introduce în vasul de reacție o cantitate de 6 ml solvent N-metil-2-pirolidonă anhidru. În prima fază (~ 24 ore), rezultă precursorul poliimidic (la temperatura camerei) prin introducerea sub agitare magnetică a 0,497 g (2 mmoli) de diamină DTDA și apoi a amestecului de dianhidride 0,224 g (1 mmol) de CHDA și 0,358 g (1 mmol) de DSDA, menținând un conținut de 15 % gravimetric în NMP. În a doua etapă, sistemul se încălzește gradual până la $\sim 190^\circ\text{C}$ (> 6 ore), având loc ciclodeshidratarea termică la forma de poliimidă (PI). Amestecul de reacție este precipitat în apă, copoliimida rezultată fiind filtrată și spălată cu apă și metanol, apoi uscată la 100°C (8 ore). Produsul de reacție poli[CHDA/DSDA/DTDA] sub formă de pudră este solubilizat în dimetilacetamidă, și ulterior obținându-se acoperirea prin metoda depunerii prin centrifugare pe electrodul transparent din $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$;

(b) poli[DCHDA/SDA/6FDA/CHDM] pentru stratul de poliimida 2. Pentru a prepara un astfel de copolimer statistic se utilizează o instalație de lucru prevăzută cu condensator de reflux și admisie de azot. Se introduce în vasul de reacție o cantitate de 13,20 ml solvent N-metil-2-pirolidonă anhidru. În prima fază (~ 24 ore), rezultă precursorul poliimidic (la temperatura camerei) prin introducerea sub agitare magnetică a celor două diamine 0,649 g (3 mmoli) de SDA și 0,114 g (1 mmol) de CHDM, urmată de introducerea în trepte a amestecului de dianhidride 0,306 g (1 mmol) de DCHDA și 1,332 g (3 mmoli) de 6FDA, menținând un conținut de 15 % gravimetric în NMP. În a doua etapă, sistemul se încălzește gradual până la $\sim 190^\circ\text{C}$ (> 6 ore), având loc ciclodeshidratarea termică la forma de poliimidă (PI). Amestecul de reacție este precipitat în apă, copoliimida rezultată fiind filtrată și spălată cu apă și metanol, apoi uscată la 100°C (8 ore). Produsul de reacție poli[DCHDA/SDA/6FDA/CHDM] sub formă de pudră este solubilizat în dimetilacetamidă, și ulterior prin metoda depunerii prin centrifugare se obține acoperirea pe electrodul transparent din $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ pe care este depus deja un strat de

poli[CHDA/DSDA/DTDA];

(c) poli[P6FDA/4,4'-6F] pentru stratul de poliimida 3. Pentru a sintetiza o homopoliimidă fluorurată se utilizează o instalație de lucru prevăzută cu condensator de reflux și admisie de azot. Se introduce în vasul de reacție o cantitate de 6,5 ml solvent N-metil-2-pirolidonă anhidru. În prima fază (~24 ore), rezultă precursorul poliimidic (la temperatura camerei) prin introducerea sub agitare magnetică a 0,500 g (1,5 mmoli) de diamină 4,4'-6F și, respectiv, 0,670 g (1,5 mmoli) de dianhidridă P6FDA, în mod porționat, menținând un conținut de 15 % gravimetric în NMP. În a doua etapă, sistemul se încălzește gradual până la ~190°C (> 6 ore), având loc ciclodeshidratarea termică la forma de poliimidă (PI). Amestecul de reacție este precipitat în apă, poliimida rezultată fiind filtrată și spălată cu apă și metanol, apoi uscată la 100 °C (8 ore). Poliimida obținută sub formă de pudră este solubilizată în dimetilacetamidă, și ulterior, prin metoda depunerii prin centrifugare se depune pe electrodul transparent din In₂O₃/SnO₂ deja acoperit cu un strat de poli[CHDA/DSDA/DTDA] și, respectiv, poli[DCHDA/SDA/6FDA/CHDM];

După obținerea materialului de protecție prin depunerea succesivă a celor trei straturi de poliimidă 1-3, suprafața stratului 3 poli[P6FDA/4,4'-6F] este texturată printr-o metodă nouă propusă, care constă în abraziunea mecanică circulară cu materiale textile pe direcții aleatorii. Acest lucru se poate realiza prin intermediul unui dispozitiv având o componentă cilindrică (pe care se montează un strat de material textil - catifea), care poate efectua mișcări circulare oscilatorii, și un suport pentru fixarea filmului polimeric. Pentru texturarea suprafeței, se aduce în contact cu polimerul zona dispozitivului acoperită cu catifea și se pornește procedura de frecare menținând o presiune constantă. După 1 minut de modificare a suprafeței, se observă o creștere a iluminanței în raport cu polimerul netexturat.

Acoperirea poliimidică multistratificată poli[CHDA/DSDA/DTDA] – poli[DCHDA/SDA/6FDA/CHDM] – poli[P6FDA/4,4'-6F] are următoarele proprietăți:

- este stabilă dimensional și termic (temperatură de tranziție vitroasă de ~ 300 °C);
- este transparentă optic (~90%) și are un indice de refracție variabil în gradient: n ~1.76 pentru stratul de poliimidă 1, n ~1.63 pentru stratul de poliimidă 2 și n~ 1.51 pentru stratul de poliimidă 3;
- are o morfologie caracterizată prin aceleași trăsături în toate direcțiile, evidențiată printr-un grad mărit de izotropie (indicele de orientare a texturii fiind de 0,611), aspect care favorizează o propagare mai eficientă a radiației luminoase prin stratul de poliimidă texturat, mărindu-se iluminanța cu aproximativ 9 lux;
- are o suprafață superhidrofobă (unghiul de contact cu apa fiind de ~110°) care induce capacitatea de autocurățare;
- pierderile optice prin reflexie la incidență normală sunt de 4,16 % la interfața aerului cu stratul poliimidic protector poli[P6FDA/4,4'-6F] și 0,04% la interfața stratului poliimidic protector poli[CHDA/DSDA/DTDA] cu electrodul In₂O₃/SnO₂. Procentul de lumina transmisă este de 95,83 % la interfața aerului cu stratul poliimidic protector poli[P6FDA/4,4'-6F] și 99,97 % la interfața stratului poliimidic protector poli[CHDA/DSDA/DTDA] cu electrodul In₂O₃/SnO₂. În cazul în care celula solară ar fi acoperită cu protecția de sticlă clasică (n~ 1.52), atunci pierderile optice prin reflexie la incidență normală sunt de 0,84% la interfața cu electrodul In₂O₃/SnO₂ (de 24,03 ori mai mari) și respectiv de 4,26 % la interfața cu aerul (de 1,02 ori mai mari).

Andreea Barzic

Camelia Hulubei

Iuliana Stoica

Denumirea / titlul invenției

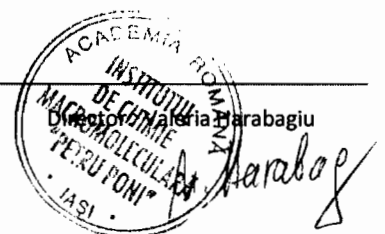
**ACOPERIRI POLIIMIDICE MULTISTRATIFICATE CU INDICE DE REFRACTIE ÎN GRADIENT
UTILIZABILE PENTRU REDUCEREA PIERDERILOR OPTICE ÎN CELULE SOLARE****REVEDICARI**

1. Acoperiri poliimidice multistratificate pentru protecția și diminuarea pierderilor optice în celulele solare cuprinzând o succesiune de trei straturi de poliimidă cu indice de refracție variabil în gradient (de la 1,5 la 1,7) și suprafața stratului de poliimidă aflat în contact cu aerul cu abilitatea de autocurățare (suprafață superhidrofobă unghi contact cu apa $> 110^\circ$), conținând compoziții noi de tip copoliimidă cu structuri combinate de diamine aromatice/alifatică (de exemplu 4,4'-oxidianilină, 4,4'-tiodianilină, 4,4'-ditiodianilină, 2,2'-bis(trifluorometil)benzidină, 2,2'-bis(4-aminofenil) hexafluoropropan / 1,4-ciclohexan diamină, 4,4'-metilen bis(ciclohexilamină)) și dianhidride aromatice/alifatică (de exemplu dianhidrida acidului 3,3',4,4'-difenilsulfona tetracarboxilic, anhidrida 4,4'-oxidifitalică, anhidrida 4,4'-(hexafluoroizopropildien)difitalică, dianhidrida acidului 1,4-bis(trifluorometil)-2,3,5,6-benzen tetracarboxilic / anhidrida acidului 5-(2,5-dioxotetrahidrofuril)- 3-metil-3-ciclohexena-1,2-dicarboxilic, dianhidrida acidului 1,2,3,4-ciclobutan tetracarboxilic, dianhidrida acidului dicitlohexil-3,4,3',4'-tetracarboxilic) având grupe cu atomi calcogeni și/sau de fluor în scopul de a controla balanța de proprietăți optice (indice de refracție/ transparentă) și, respectiv, suprafață hidrofobă cu avantajul că pierderile optice Fresnel asociate cu utilizarea noilor acoperiri poliimidice multistratificate sunt mai mici de 14,25...24,03 ori la interfața cu electrodul $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ și de 1,02...1,07 ori mai mici la interfața cu aerul în comparație cu pierderile optice Fresnel generate de acoperirile clasice (de sticlă) utilizate în celulele solare;
2. Metoda de texturare prin abraziunea mecanică circulară oscilatorie cu un material textil a suprafeței stratului de poliimidă fluorurat, aflat în contact cu aerul, care generează mărirea gradului de izotropie a morfologiei suprafeței și creșterea cu 9... 11 lux a iluminanței prin stratul de poliimidă fluorurat, și implicit a cantității de radiație transmisă prin acoperirea poliimidică multistratificată, conform revendicării 1, fapt ce contribuie la reducerea pierderilor optice, respectiv la eficientizarea celulei solare.

Inventator: Andreea Irina Barzic

Inventator: Camelia Hulubei

Inventator: Iuliana Stoica



Director: Maria Barabagiu

Denumirea / titlul invenției

**ACOPERIRI POLIIMIDICE MULTISTRATIFICATE CU INDICE DE REFRAȚIE ÎN GRADIENT
UTILIZABILE PENTRU REDUCEREA PIERDERILOR OPTICE ÎN CELULE SOLARE**

Desene/ Figuri

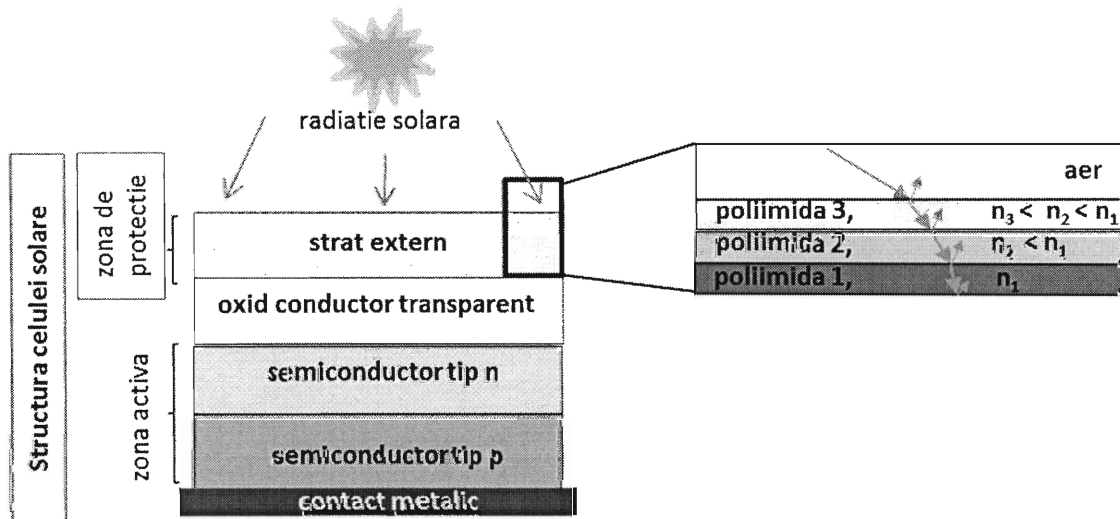


Figura 1. Schema unei celule solare în configurația de tip ‘superstrat’ având un strat extern protector compus din straturi succesive de poliimide transparente cu indice de refracție care variază în gradient.

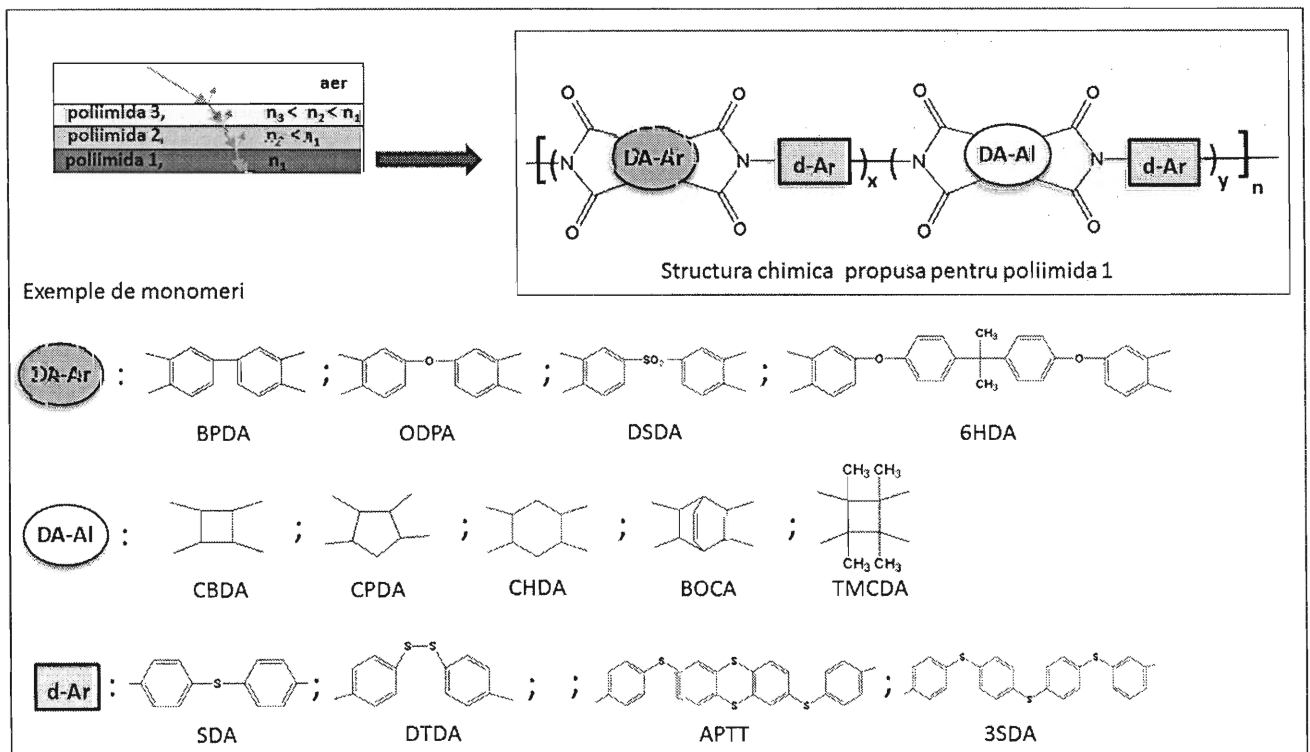


Figura 2. Structura chimică propusă pentru stratul de poliimidă 1 din materialul de protecție a celulei solare.

Inventator: Andreea Irina Barzic

Inventator: Camelia Hulubei

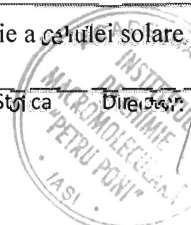
Inventator: Iuliana Stoica

Director: Valeria Harabagiu

Barzic

Hulubei

Stoica



Harabagiu

28

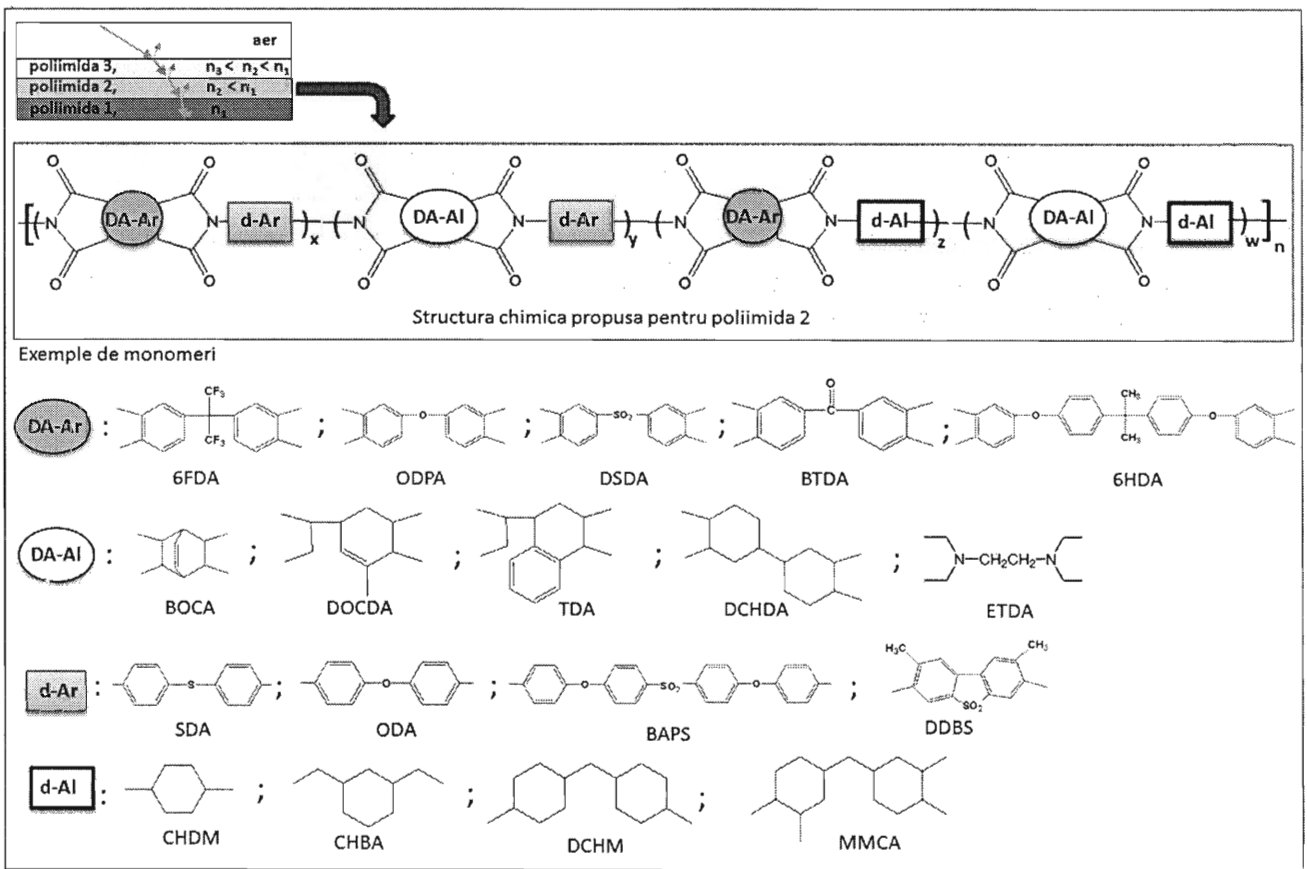


Figura 3. Structura chimică propusă pentru stratul de poliimidă 2 din materialul de protecție a celulei solare.

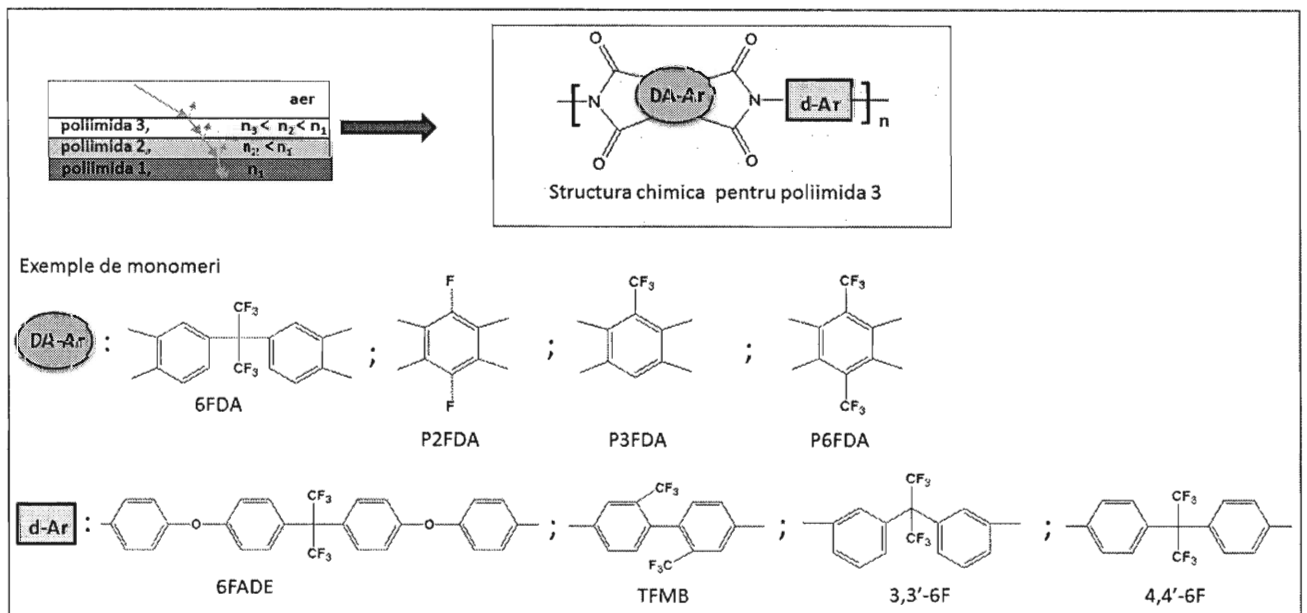
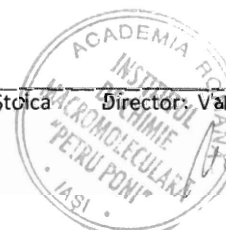


Figura 4. Structura chimică propusă pentru stratul de poliimidă 3 din materialul de protecție a celulei solare.

Andreea Barzic

Camelia Hulubei

Iuliana Stoica



Valeria Harabagiu