



FOTOVOLTAICO A PEROVSKITE: DALLA RICERCA ALL'INDUSTRIA

Il fotovoltaico a perovskite rappresenta una delle innovazioni più promettenti nel campo delle energie rinnovabili, grazie al miglioramento delle prestazioni in un tempo relativamente breve e ai bassi costi di produzione rispetto alle tecnologie solari esistenti. In questo contributo si mira ad esplorare il processo di trasferimento tecnologico della tecnologia solare a perovskite dalla ricerca di base alla commercializzazione, evidenziando le sfide, le strategie e i successi incontrati.

La perovskite è un materiale che sta rivoluzionando il settore della ricerca nel campo dell'energia solare dal 2009, anno in cui è stata utilizzata per la prima volta in dispositivi fotovoltaici [1]. Considerando il fatto che il silicio, materiale di gran lunga dominante nel settore fotovoltaico, è stato applicato in tecnologie solari per la prima volta nel 1954 [2], è evidente che, se in un lasso di tempo pari a 15 anni la tecnologia fotovoltaica basata a perovskite è riuscita a eguagliare il record di efficienza del silicio [3], essa vada di diritto considerata come la più promettente nel suo settore. Pertanto, al giorno d'oggi, il fotovoltaico a perovskite sta attirando in maniera sempre più crescente l'attenzione di istituzioni accademiche, centri di ricerca e compagnie del settore che sembrano avere l'intenzione di investire capitali in questa tecnologia. Infatti, essa offre una combinazione vantaggiosa di bassi costi di fabbricazione - si possono fabbricare dispositivi a partire da una fase liquida a temperatura ambiente - e alta efficienza, che potrebbe renderla più appetibile in termini di impiego rispetto alle tecnologie basate sul silicio [4].

Ma, una volta premesso quanto sopra, che cos'è la perovskite? La perovskite è un materiale cristallino che prende il nome dal mineralogista russo Lev Perovski. Questo termine è usato per descrivere una vasta gamma di materiali organici ed inorganici che condividono una struttura cristallina simile, la qua-

le è nota per la sua formula generale ABX_3 , dove 'A' e 'X' sono rispettivamente cationi e anioni e 'B' è generalmente un metallo. La perovskite più efficiente al giorno d'oggi è formata da un catione di formamidinio (FA), un metallo in piombo (P), e da tre anioni ioduro (I), detta anche più comunemente "FAPbI₃". Le celle solari a perovskite sono tipicamente schematizzate mediante uno *stack* composto da

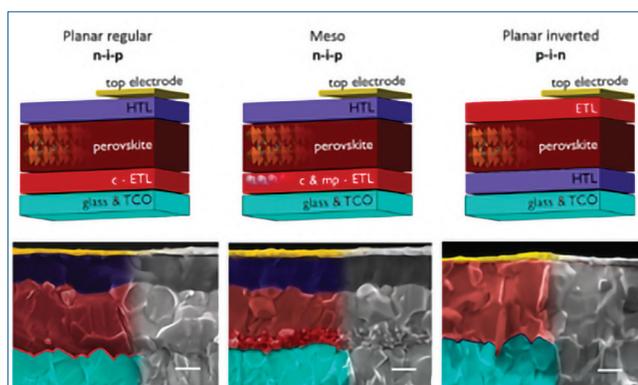


Fig. 1 - Schematizzazione delle tre architetture di celle solari a perovskite. Le prime due immagini a partire da sinistra rappresentano dispositivi n-i-p e, dal basso, includono un ossido conduttivo trasparente (*transparent conductive oxide*, TCO) sopra un substrato di vetro, uno strato di trasporto elettronico (*electron transport layer*, ETL), compatto (più uno strato mesoporoso nella seconda immagine), la perovskite, uno strato di trasporto di lacune (*hole transport layer*, HTL) e infine l'elettrodo superiore. La terza immagine mostra l'architettura p-i-n. Le immagini della sezione trasversale di SEM dei dispositivi rappresentativi sono mostrate sotto in una barra di scala 200 nm. La parte sinistra delle immagini SEM è stata colorata seguendo lo schema in alto

tre strati: uno strato trasportatore di carica (n oppure p); uno strato assorbitore di energia (i), uno strato trasportatore di carica (p oppure n). Esse, quindi, vengono classificate in base alla loro architettura strutturale. Il primo strato viene tipicamente depositato su un vetro conduttivo trasparente per permettere l'ingresso della luce. È possibile depositare anche su substrati flessibili (PET) o su lamine di metallo. Le strutture più comuni sono le configurazioni dirette n-i-p planari e mesoporose, a seconda se la perovskite sia depositata *tout-court* sullo strato n, ovvero sia fatta crescere in un'impalcatura di dimensioni mesoscopiche, ossia della frazione di micron, e le strutture invertite p-i-n come mostrato nella Fig. 1 [5]. Nella configurazione n-i-p, un semiconduttore di tipo n, ad esempio biossido di stagno (SnO_2) o di titanio (TiO_2), è depositato sotto lo strato di perovskite, sopra al quale viene depositato un materiale organico di tipo p come generalmente il PTAA (poli(triarilamina)), lo spirOMeTAD o il P3HT. L'architettura p-i-n inverte l'ordine dei materiali, posizionando il materiale di tipo p al di sotto della perovskite e il materiale di tipo n al di sopra di quest'ultima [6]. Queste configurazioni (n-i-p o p-i-n) influenzano non solo l'efficienza della conversione della radiazione luminosa in potenza elettrica (PCE, *Power Conversion Efficiency*), ma anche la stabilità, ossia la durata delle prestazioni elettriche nel tempo, delle celle solari. Materiali come SnO_2 e TiO_2 vengono adottati per le loro proprietà di trasporto di elettroni e per la loro capacità di formare interfacce efficienti con la perovskite. Se TiO_2 si distingue per le sue notevoli stabilità chimica e fotostabilità e per caratteristiche essenziali per applicazioni outdoor a lungo termine [7], SnO_2 , dal momento che è caratterizzato da una *band gap* più ampia rispetto a TiO_2 , permette di aumentare la generazione di elettroni [8]. Per quanto riguarda i materiali trasportatori delle lacune (HTLs), il PTAA è un materiale organico che offre buone prestazioni ascrivibili sia alla mobilità di lacune al suo interno sia alla sua compatibilità, in termini di "stampabilità", con la perovskite [9]. I fullereni, come il C60 o il PCBM, vengono utilizzati come trasportatori di elettroni nelle architetture

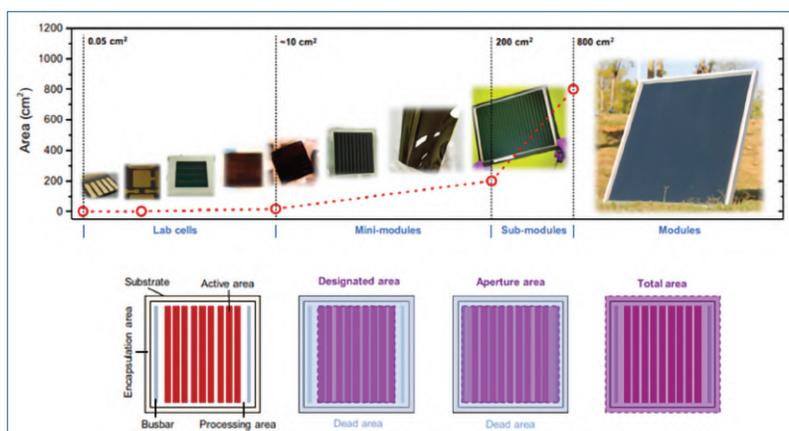


Fig. 2 - Immagine superiore: standardizzazione della definizione dell'Area dei Moduli a perovskite. Assegnazione della categoria dei moduli fotovoltaici e delle loro dimensioni corrispondenti (cortesia di Microquanta Semiconductor, Solliance Solar Research e WonderSolar). Immagine inferiore: definizione delle aree utilizzate per la misurazione delle prestazioni dei moduli a perovskite

p-i-n in modo da sfruttare la loro elevata mobilità elettronica e la loro stabilità termica [10]. Dal punto di vista chimico, l'ottimizzazione delle interfacce tra questi materiali e la perovskite è l'aspetto cruciale che determina la qualità delle prestazioni elettriche. Reazioni indesiderate alle interfacce possono degradare i materiali e ridurre l'efficienza del dispositivo nel tempo. Studi recenti si sono concentrati sul miglioramento delle tecniche di deposizione e sulla sintesi di nuovi materiali ibridi che possono fornire barriere più efficaci contro l'umidità e l'ossidazione, fattori critici per la durabilità delle celle [11] (Fig. 2). Il trasferimento tecnologico dal mondo della ricerca a quello dell'industria richiede delle prestazioni di efficienza su dispositivi con area attiva più grande delle celle, che tipicamente corrisponde a qualche frazione di cm^2 , definiti dalla comunità scientifica moduli fotovoltaici. Essi sono costituiti da sub-unità collegate tra loro, dal punto di vista elettrico, in serie e moduli che arrivano ad avere aree attive da qualche cm^2 a qualche m^2 , rispettivamente [4]. Il record di efficienza di celle solari basate sulla tecnologia a perovskite ottenuto in laboratorio pari a 26,1% è riferito ad un'area attiva inferiore a $0,1 \text{ cm}^2$; la sfida della ricerca è quella di arrivare a questo valore anche su moduli fotovoltaici. Questo processo di trasferimento tecnologico da una piccola area ad un'area più grande (maggiore di 1 cm^2) viene definito *upscaling* [12]. L'*upscaling* presenta sfide significative sia dal punto di vista dei materiali (quindi legato all'aspetto chimico-fisico),



sia dal punto di vista tecnologico (quindi relativo a fabbricazione e ingegnerizzazione dei dispositivi nella loro totalità) nel passaggio da prototipi di laboratorio alla produzione di moduli su grandi unità (di ordine centinaia di dispositivi). Le tecniche di deposizione utilizzate per le singole celle, come ad esempio lo *spin coating*, sono difficilmente trasferibili a livello industriale a causa dell'alta percentuale di materiale preparato rispetto a quello effettivamente depositato sul substrato e del limitato rendimento [13]. Per affrontare queste limitazioni vengono adottate tecniche di deposizione più adatte ad una produzione massiva, come ad esempio il *blade coating*, lo *slot-die coating*, lo *spray coating* e lo *screen printing* [14]. Queste tecniche consentono una deposizione uniforme su grandi aree (dell'ordine di decine di cm^2). L'uniformità degli strati depositati è una *conditio sine qua non* per mantenere le proprietà ottiche ed elettroniche sia della perovskite che degli strati n e p, appunto su grandi aree. Il *blade coating*, ad esempio, utilizza una lama per stendere una soluzione di perovskite su un substrato in movimento, consentendo sia una rapida deposizione del film sia un accettabile controllo del suo spessore [15]. La tecnica dello *slot-die coating* è particolarmente vantaggiosa per la sua capacità di depositare quantità controllate di materiale attraverso una fessura che permette

di creare il cosiddetto "menisco" di materiale tra la fessura e il substrato, garantendo un'elevatissima uniformità [16] e al contempo minimizzandone lo spreco, dal momento che è possibile calcolare la quantità del materiale depositato a partire dalla quantità precedentemente inserita nel macchinario. Lo *spray coating* è adatto per applicazioni su larga scala grazie alla sua capacità di coprire rapidamente aree estese [17] anche impiegando materiali in soluzioni estremamente diluite e supportando, meglio di altre tecniche di stampa, la ripetizione del processo medesimo, ossia il numero di cicli col quale viene replicato, come rappresentato e mostrato in Fig. 3. Le tre tecniche di deposizione appena descritte non consentono facilmente di depositare uno schema prefissato o, come si dice in gergo, di "patternare il substrato". Altre due tecniche di deposizione - mutate dall'industria tessile ovvero grafica - vengono adottate nella realizzazione dei dispositivi fotovoltaici basati sulla perovskite. Una è la tecnica dello *screen printing* (serigrafia), che viene utilizzata sia per depositare strati conduttivi che per formare contatti elettrici, elementi, questi ultimi, essenziali per il posizionamento in opera del modulo [18]. La serigrafia affonda le proprie radici nell'antichità (sembra che essa abbia origini fenicie) e questo sta a segnare la sua estrema versatilità nella possibilità di ottenere

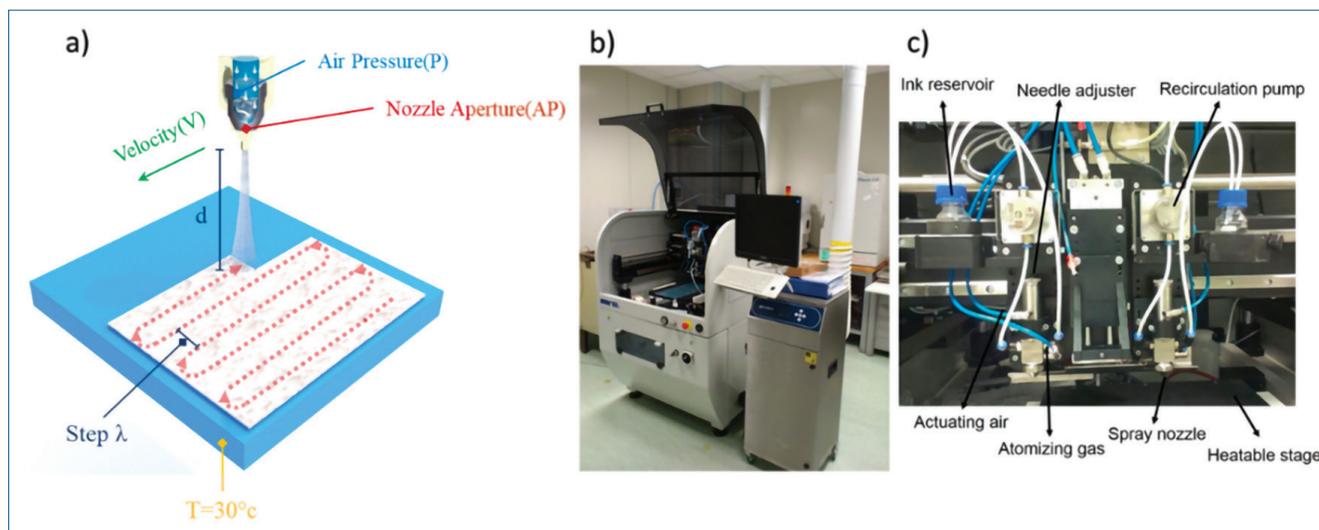


Fig. 3 - Esempio di una tecnica di stampa su larga area: a) schematizzazione del processo di spray coating, che tiene in considerazione i principali parametri di questa tecnica, quali velocità della testa (V), la pressione P dell'aria nell'ugello (*nozzle*) e l'apertura dell'ugello stesso (AP). Il passo λ della serpentina e la temperatura T del piatto sono, ad esempio, altri due parametri che possono influenzare significativamente lo spessore e la qualità del film depositato; b) esempio di *spray coater* automatizzato (Aurel Automation SpA) e c) dettaglio delle "teste" alle quali sono assicurati gli ugelli (*spray nozzles*) adibiti alla spruzzatura

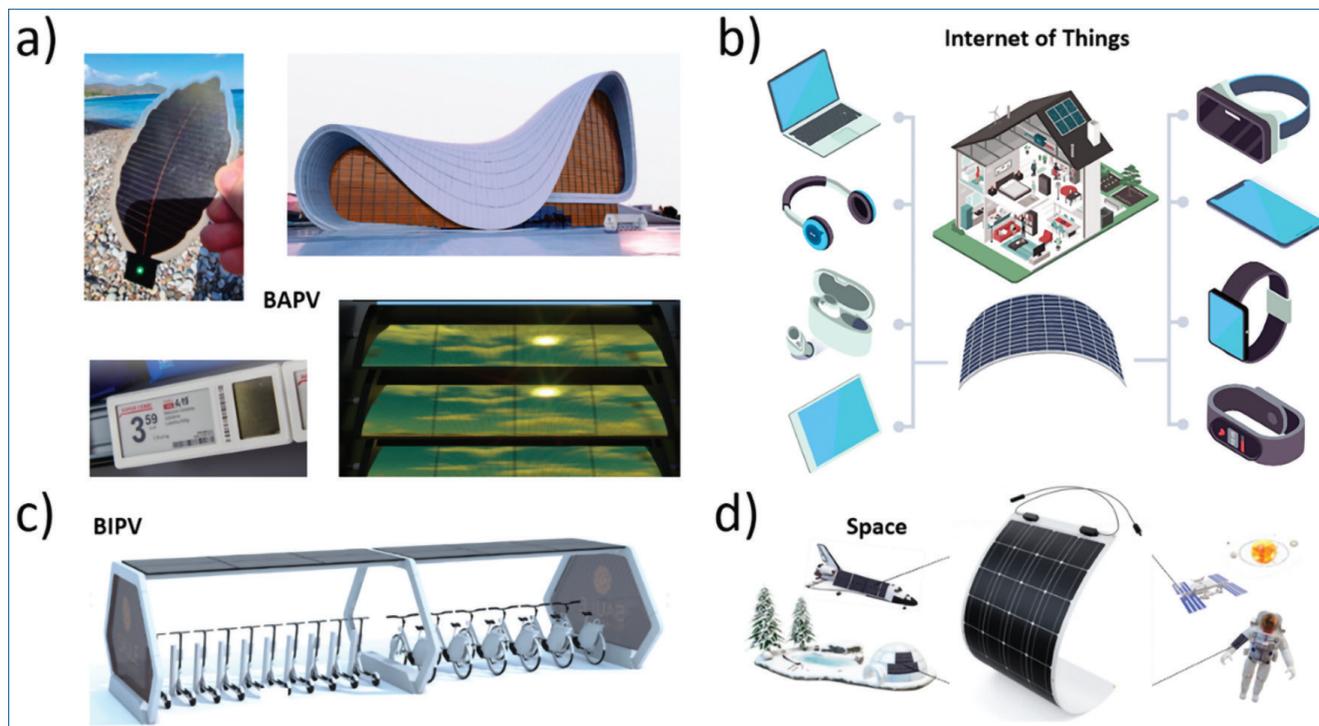


Fig. 4 - Applicazione commerciale delle tecnologie solari a perovskite: a) applicazione fotovoltaica applicata agli edifici (BAPV), con design libero, adattabile a qualsiasi edificio, con 2 prodotti disponibili sul mercato, come l'etichetta elettronica a scaffale basata su perovskite e le tende solari Sunblinds (fonte: Saule Technologies); b) applicazione per la domotica (*Internet of Things*), con l'uso potenziale del fotovoltaico a perovskite come sostituto per alimentare la tecnologia delle batterie nei dispositivi portatili presenti in casa e per uso personale, come smartphone, smartwatch e smart bands, laptop portatili, cuffie wireless e occhiali per realtà virtuale (fonte: IDTechEx Research); c) fotovoltaico integrato nell'edificio (BIPV), con integrazione del prodotto solare negli edifici e installazione specifica, che raccoglie energia da finestre e facciate per alimentare auto elettriche, scooter e bike sharing, come una stazione di ricarica (fonte: Saule Technologies); d) tecnologia solare per ambiente spaziale e polare, grazie al suo rapporto vantaggioso peso-potenza e dalle migliori prestazioni a bassa temperatura

stampe con geometria “on demand”. L'altra è la tecnica dell'*ink-jet printing*, oggi comunemente usata per la carta stampata, che, grazie a sofisticati software, permette un elevatissimo controllo sul disegno del film depositato, raggiungendo una risoluzione dell'ordine dei 100 nanometri (nm). Molte di queste tecniche vengono già da tempo utilizzate nella produzione di altri dispositivi elettronici avanzati, come ad esempio televisori o pannelli termocromici, dove la precisione nella deposizione dei materiali è un parametro critico per le prestazioni del prodotto finale. A livello chimico, l'*upscaling* richiede non solo l'adattamento delle tecniche di deposizione, ma anche la standardizzazione dei processi aggiuntivi noti come P1, P2 e P3 [19]. Questi processi sono necessari per il mantenimento delle proprietà conduttive dei materiali, in particolar modo dell'elettrodo trasparente, che altrimenti non garantirebbe una ridotta resistenza di contatto come per le celle di piccola area. I pro-

cessi di interconnessione P1, P2 e P3 riguardano la strutturazione dei contatti elettrici e la segmentazione dei moduli. Il P1 implica la separazione degli elettrodi, il P2 la rimozione laser o meccanica dello strato attivo della cella, composto dalla perovskite e dai trasportatori di carica, e il P3 la separazione in celle componenti il modulo dell'elettrodo superiore [20]. Ogni fase deve essere ottimizzata per mantenere l'integrità chimica e fisica dei materiali, prevenendo reazioni indesiderate che potrebbero vanificare totalmente il funzionamento del dispositivo. La tecnologia solare a perovskite sta ottenendo successi significativi, stimolando la nascita di numerose startup che esplorano applicazioni commerciali innovative come il *Building-Integrated Photovoltaics* (BIPV) e il *Building-Applied Photovoltaics* (BAPV), integrando i moduli direttamente nei materiali da costruzione o su edifici esistenti [21, 29]. In questo modo, non solo si produce energia elettrica, ma si migliorano anche l'estetica e la funzionalità

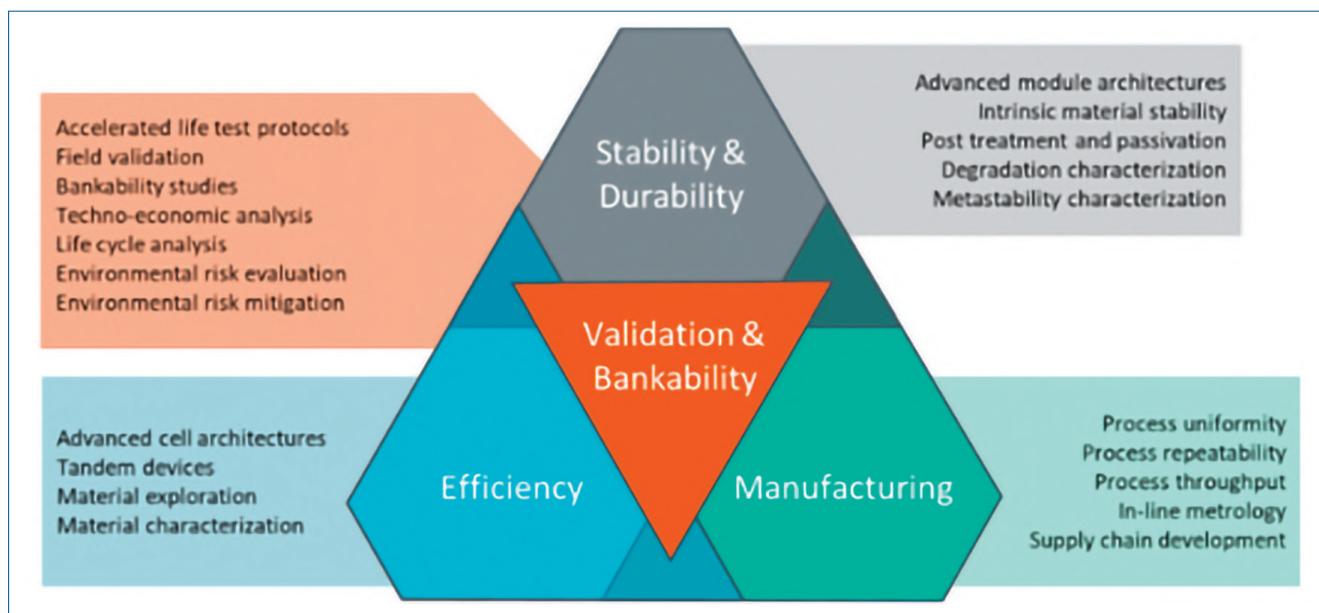


Fig. 5 - Schema delle sfide tecniche per affrontare la commercializzazione del fotovoltaico a perovskite, come descritto recentemente dall'ufficio tecnico per l'energia solare negli Stati Uniti [24]

degli edifici. Altra caratteristica delle celle a perovskite è costituita dalla loro specifica adattabilità (in particolare quando fabbricate su dispositivi flessibili) e integrabilità in dispositivi per la domotica (*Internet of Things*, IoT) e per le applicazioni spaziali, dove efficienza e peso ridotto sono parametri ancor più rilevanti rispetto ad ambienti standard (Fig. 4). Questi successi dimostrano il potenziale dei dispositivi a perovskite nel rivoluzionare non solo il mercato dei pannelli solari, ma anche di promuovere l'integrazione dell'energia solare in una larga varietà di nuove modalità [22]. L'impatto crescente delle start-up in questo settore evidenzia l'importanza della continua ricerca e sviluppo, nonché della collaborazione tra industria e accademia per superare le sfide residue e realizzare pienamente il potenziale commerciale della tecnologia a perovskite.

Nonostante i notevoli progressi tecnologici, la tecnologia fotovoltaica a perovskite deve superare sfide significative sul cammino verso la commercializzazione, che sono legate alla stabilità, alla tossicità del piombo (elemento impiegato nella quasi totalità delle perovskiti), all'uniformità di deposizione e all'umidità [23]. Una panoramica di queste sfide tecniche da affrontare è stata recentemente descritta dall'ufficio tecnico per l'energia solare negli Stati Uniti, e schematizzata in Fig. 5 [24]. La perovskite è sensibile alla degradazione a temperature superiori agli 80 °C e,

in presenza di umidità, riduce la sua durabilità nel tempo rispetto alle celle solari al silicio [25]. Il piombo, elemento tossico, solleva problemi ambientali e di sicurezza, spingendo la ricerca verso possibili sostituti meno nocivi [26]. Inoltre, l'uniformità nella deposizione dei film di perovskite è cruciale per le prestazioni dei moduli [27, 28]. Difetti come grani (la perovskite depositata da fase liquida diventa completamente cristallina dopo un processo di annealing intorno ai 100 °C) o spessori non uniformi possono ridurre significativamente l'efficienza dei dispositivi. È fondamentale sviluppare tecniche di incapsulamento avanzate per proteggere le celle dagli agenti esterni e migliorare la stabilità [29], sia intrinseca che estrinseca, attraverso l'ottimizzazione delle composizioni chimiche e dei processi di fabbricazione [30].

Conclusioni

L'articolato percorso della tecnologia fotovoltaica a perovskite dalla ricerca di base all'industrializzazione sta a testimoniare il suo notevole potenziale di applicazione nel settore delle energie rinnovabili, in quanto coinvolge diverse branche della conoscenza a partire dalla chimica e dalla fisica passando per la scienza dei materiali per arrivare all'ingegneria e, infine, anche all'architettura. Nonostante le sfide intrinseche legate alla stabilità chimica e fisica, alla tossicità del piombo e alla scalabilità dei me-

todi di deposizione, sono stati compiuti progressi significativi che gettano le basi verso applicazioni commerciali di larga area e sostenibili. L'emergere di numerose start-up specializzate nella tecnologia testimonia la sua originale capacità innovativa e di diversificazione nel settore energetico. La collaborazione tra accademia e industria è essenziale per catalizzare la trasformazione delle scoperte di laboratorio in soluzioni pratiche e economicamente vantaggiose, ponendo la perovskite come una componente chiave nel futuro delle tecnologie rinnovabili. Mentre la strada verso una piena commercializzazione è ancora disseminata di sfide tecniche e normative, il crescente interesse commerciale e accademico nel fotovoltaico a perovskite è un forte indicatore del potenziale insito in questa tecnologia. Sull'onda del continuo avanzamento tecnologico e del massiccio impegno della comunità scientifica internazionale per superare gli ostacoli ancora esistenti, la perovskite si posiziona come una delle *cutting-edge technologies* nell'arena delle energie rinnovabili.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Kojima, K. Teshima *et al.*, *JACS*, 2009, **131**, 6050.
- [2] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *Journal of Applied Physics*, 1954, **25**(5), 676.
- [3] O. Almora, C.I. Cabrera *et al.*, *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**, 2303173.
- [4] P. Zhu, C. Chen *et al.*, *Advanced Materials*, 2024, **36**, 2307357.
- [5] M. Saliba, J.-P. Correa-Baena *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2018, **30**, 4193.
- [6] H.S. Jung, N.G. Park, *Small*, 2015, **11**, 10.
- [7] J.W. Lee, T.Y. Lee *et al.*, *Journal of Material Chemistry A*, 2014, **2**, 9251.
- [8] L. Xiong, Y. Guo *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**, 1802757.
- [9] Y. Li, B. Wang *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**, 3284.
- [10] J. Xu, A. Buin *et al.*, *Nature Communications*, 2015, **6**, 7081.
- [11] E. Aydin, T.G. Allen *et al.*, *Science*, 2024, **383**, 3849.
- [12] Y. Hu, Y. Chu *et al.*, *Joule*, 2019, **3**, 2076.
- [13] L. Tzounis, T. Stergiopoulos *et al.*, *Materials Today Proc.*, 2017, **4**, 5082.
- [14] Y. Rong, Y. Ming *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 2707.
- [15] Z. Yang, C.C. Chueh *et al.*, *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**, 1500328.
- [16] R. Patidar, D. Burkitt *et al.*, *Materials Today Communications*, 2020, **22**, 100808.
- [17] J.E. Bishop, J.A. Smith, D.G. Lidzey, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**, 48237.
- [18] C. Chen, J. Chen *et al.*, *Nature*, 2022, **612**, 266.
- [19] S.T. Williams, A. Rajagopal *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 811.
- [20] L. Rakocevic, R. Gehlhaar *et al.*, *Journal of Photovoltaics*, 2016, **7**, 404.
- [21] A. Roy, A. Ghosh *et al.*, *Buildings*, 2020, **10**, 129.
- [22] C. Polyzoidis, K. Rogdakis, E. Kymakis, *Advanced Energy Materials*, 2021, **11**, 2101854.
- [23] N. Li, X. Niu *et al.*, *Chemical Society Review*, 2020, **49**, 8235.
- [24] T.D. Siegler, A. Dawson *et al.*, *ACS Energy Lett.*, 2022, **7**(5), 1728.
- [25] Q. Tai, P. You *et al.*, *Nature Communications*, 2016, **7**, 11105.
- [26] C.H. Chen, S.N. Cheng *et al.*, *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**, 2204144.
- [27] K. Zhang, Z. Wang *et al.*, *Nature Communications*, 2020, **11**, 1006.
- [28] J.-P. Correa-Baena, M. Saliba *et al.*, *Science*, 2017, **358**, 739.
- [29] S. Ma, G. Yuan *et al.*, *Energy & Environmental Science*, 2022, **15**, 13.
- [30] D. Wang, M. Wright *et al.*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, **147**, 255.

Perovskite Solar Photovoltaics: from Research to Industry

Perovskite solar photovoltaics represent one of the most promising innovations in the field of renewable energies, due to its improved performance in a relatively short time and low production cost compared to existing solar technologies. In this contribution, we aim to explore the process of technology transfer of perovskite solar technology from basic research to commercialization, highlighting the challenges, strategies, and successes encountered.