



scienza attiva[®]

fIB: 28'901 B746; 8

Leonardo Setti

Polo di Rimini – Università di Bologna

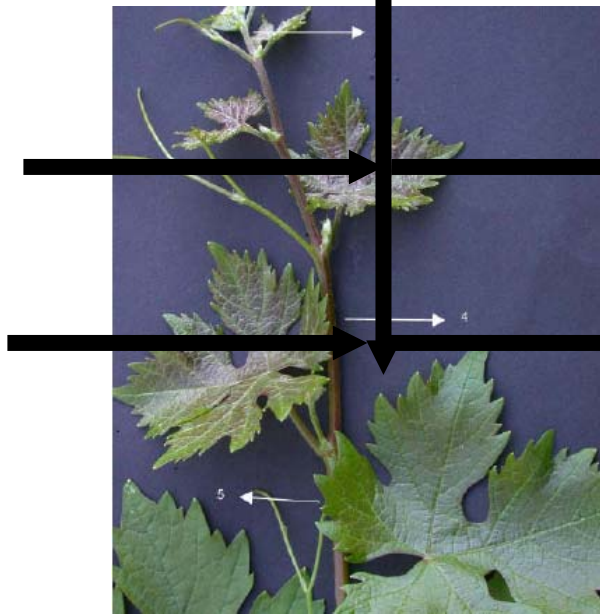
Associazione Luce&Vita^{energia}, Medicina (BO)

La fotosintesi è un processo per accumulare energia solare



CO_2

H_2O

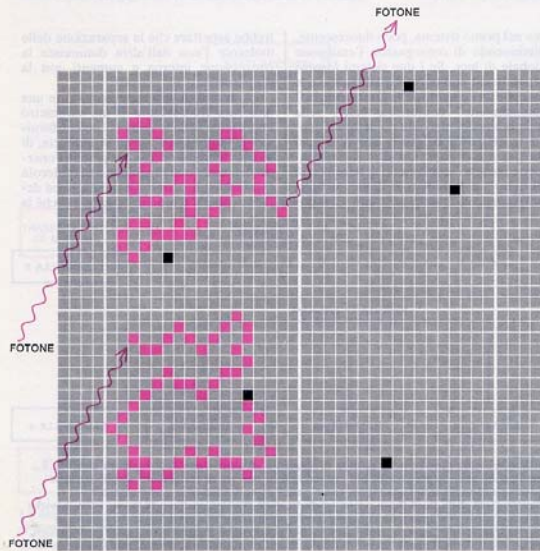
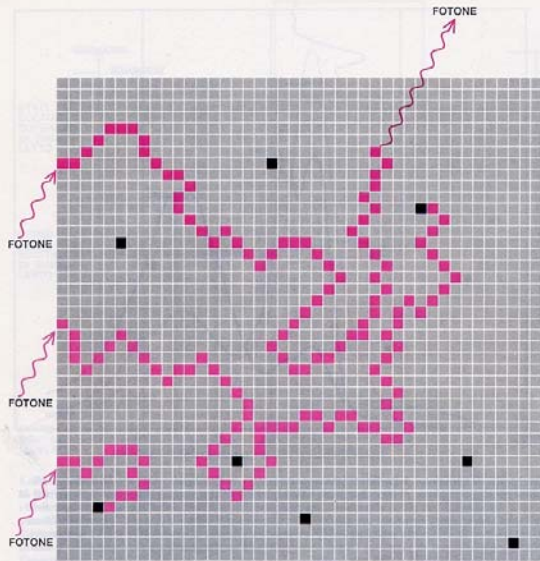


Molecola ad elevato
contenuto energetico

Glucosio $+24e^-$

ossigeno $-24e^-$

Molecola a povero
contenuto energetico



fluorescenza decada a $1/e$ della sua intensità massima (e è circa 2,7). Come già si è riferito, la durata degli stati più elevati di singoletto è estremamente breve, da 10^{-14} a 10^{-13} secondi, ma tali stati non rientrano nella fotochimica. Il primo stato eccitato

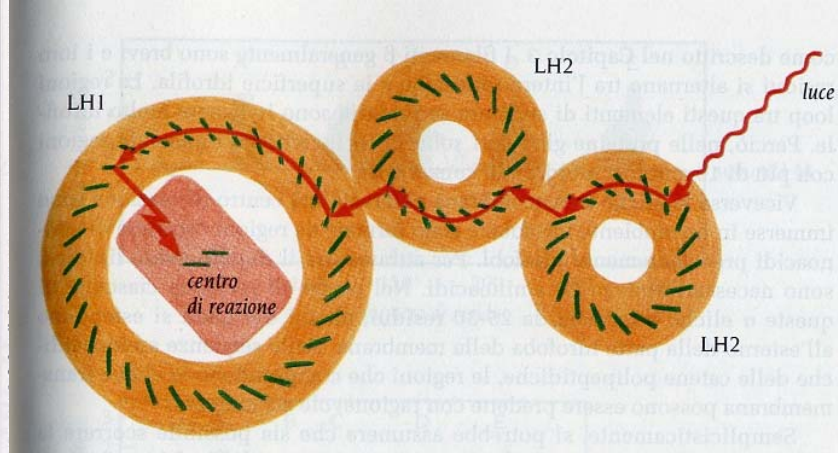
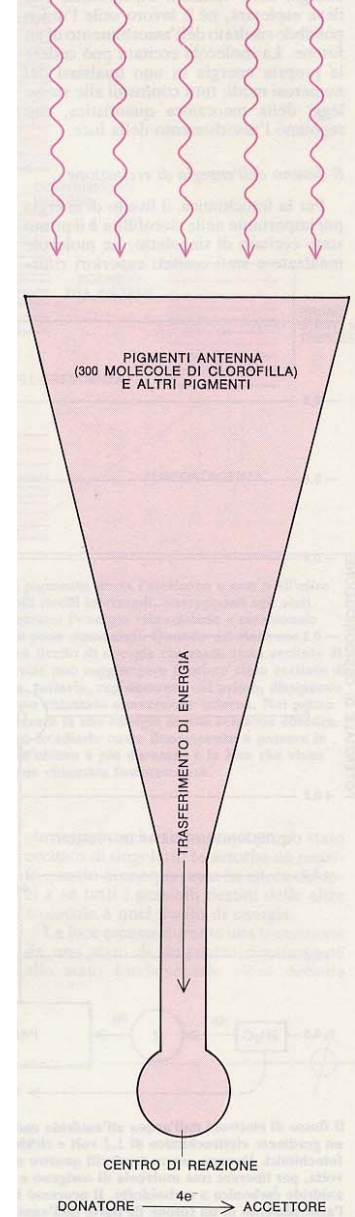
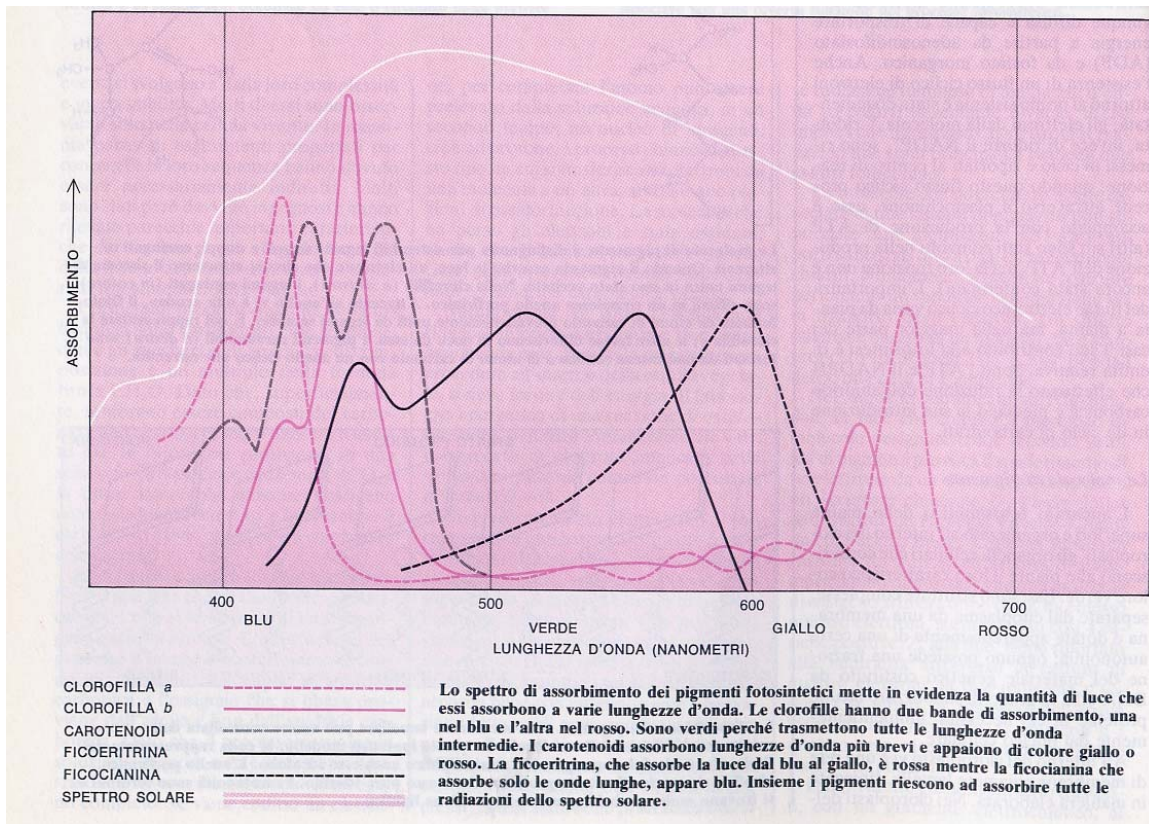


Figura 12.22 Disegno schematico mostrandone il flusso dell'energia di eccitazione nell'apparato fotosintetico batterico. L'energia di un fotone assorbito da LH2 si diffonde rapidamente attraverso l'anello periplasmatico di molecole di batterioclorofilla (in verde). Nel punto in cui due complessi toccano la membrana, l'energia può essere trasmessa all'anello di un complesso LH2 adiacente; da qui, attraverso il medesimo meccanismo, essa passa ad LH1 e viene finalmente trasferita a una coppia speciale di molecole di clorofilla presente nel centro di reazione. (Modificato da W. Kühlbrandt. *Structure* 3: 521-525, 1995.)

Il trasferimento di energia

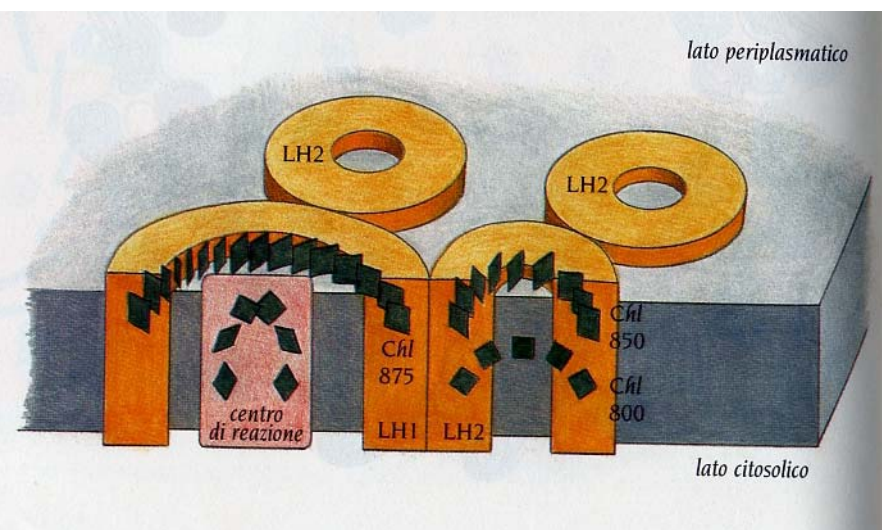
La massima parte delle molecole di pigmento nel cloroplasto non prende direttamente parte ai processi chimici della fotosintesi. Delle molecole che costituiscono l'unità fotosintetica fondamentale, si ritiene che quasi tutte servano semplicemente da molecole «antenna» (la metafora non va cercata lontano: dopo tutto le molecole sono «sintonizzate» per ricevere segnali di una particolare lunghezza d'onda). I pigmenti «antenna» trasferiscono l'energia assorbita a un centro di reazione, che potrebbe consistere in una singola molecola di clorofilla *a*, disposta in maniera particolare. Questa molecola introduce quindi l'energia necessa-

Il flusso di energia, attraverso le molecole di clorofilla, nella membrana del tilacoide viene considerato un fenomeno rapido ed efficiente, ma indiretto. Negli schemi a sinistra, ogni quadretto rappresenta una molecola di pigmento: c'è un centro di reazione (quadretti neri) ogni circa 300 molecole antenna. Nel modello «a lago» (*in alto*) l'energia assorbita da una qualsiasi molecola può vagare attraverso l'intera massa di pigmento fino a quando viene catturata in un centro di reazione o viene riemessa. Nel modello «a pozza d'acqua isolata» (*in basso*), a ogni aggregato di circa trecento molecole di clorofilla viene assegnato un solo centro di reazione. L'energia «vaga senza meta», ma solo entro i confini di questa unità da 300 molecole. Il meccanismo di trasferimento opera con un'efficienza perfetta.



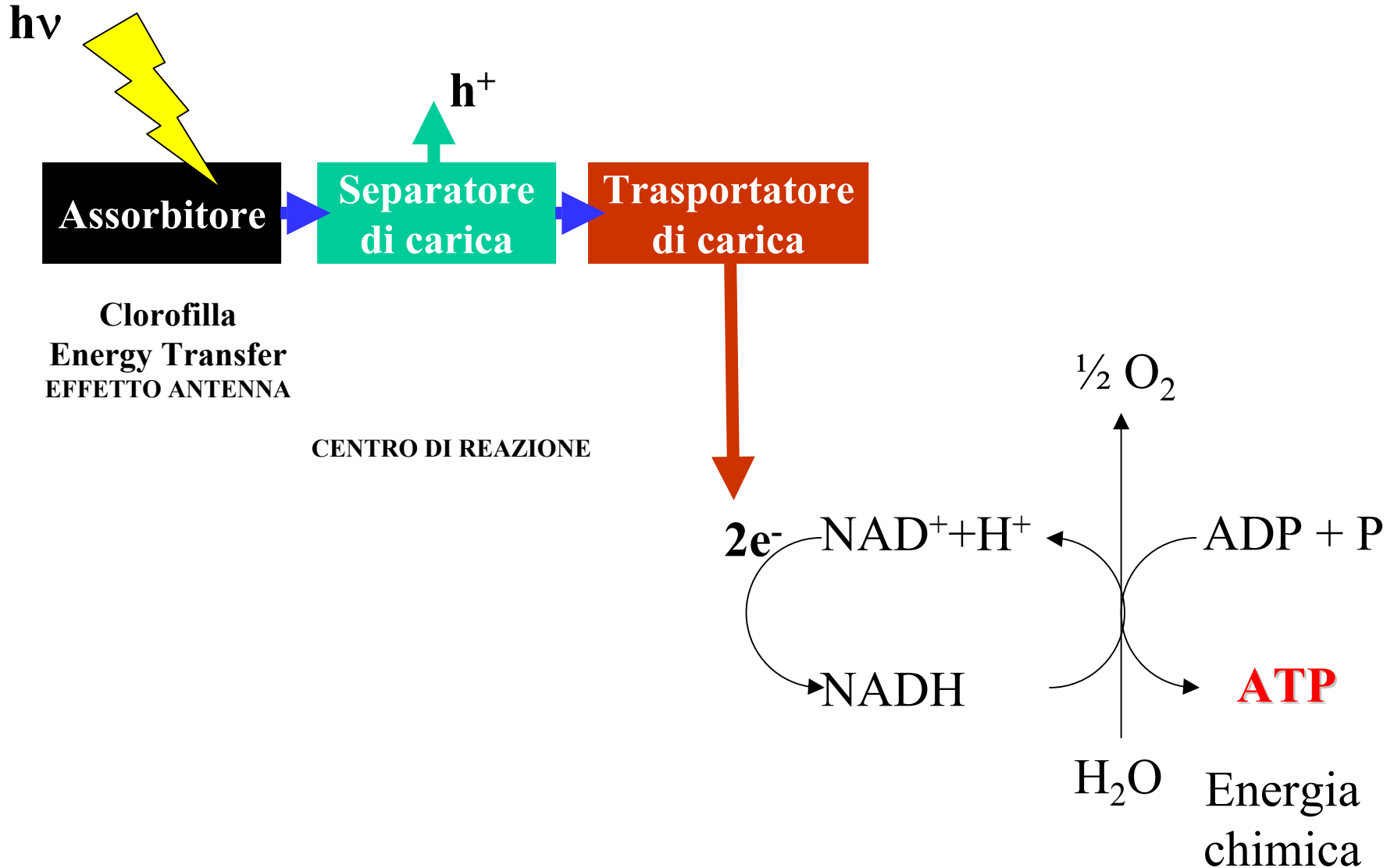
Si ritiene che l'unità fotosintetica consista di circa 300 molecole di clorofilla, il che, nelle piante superiori e nelle alghe, sembra essere la quantità minima indispensabile per il trasporto di un singolo elettrone. L'unità include la massa dei pigmenti che servono da «antenne» per raccogliere l'energia e un centro di reazione, dove l'energia è catturata e utilizzata per promuovere le reazioni chimiche che intervengono nel processo.

Figura 12.21 Disegno schematico delle posizioni relative delle batterioclorofille (in verde) presenti nei complessi delle membrane fotosintetiche LH1 ed LH2 e nel centro di reazione. La coppia speciale di molecole di batterioclorofilla nel centro di reazione si trova, nella membrana, allo stesso livello delle molecole di batterioclorofilla periplasmatiche Chl 875 in LH1 e Chl 850 in LH2. (Modificato da W. Kühlbrandt, *Structure* 3: 521-525, 1995.)

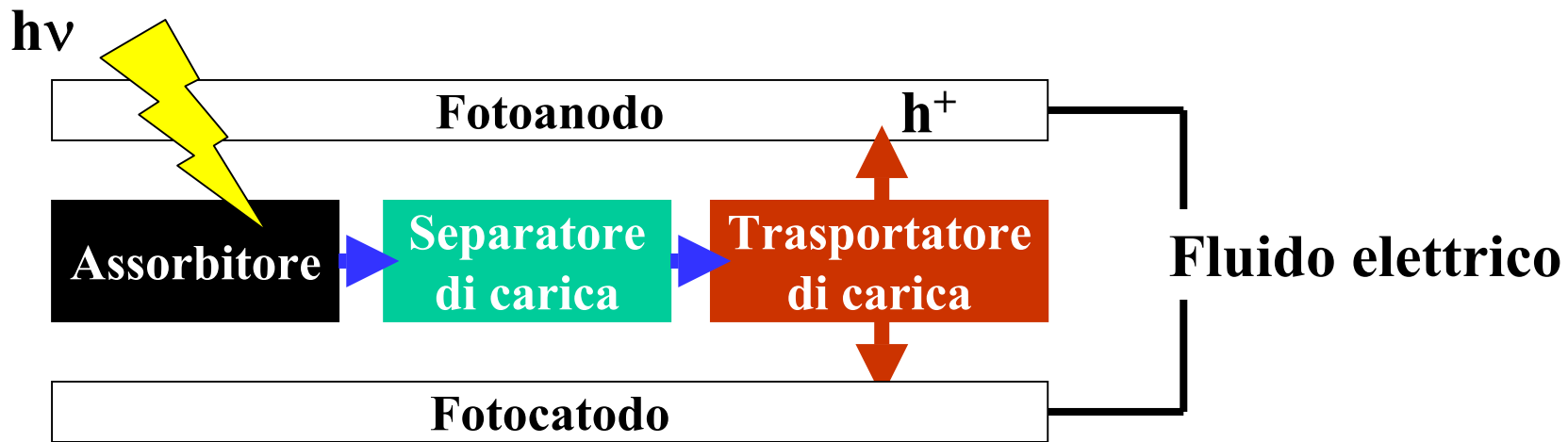


Energia
elettromagnetica

Meccanismo fotochimico di una Foglia

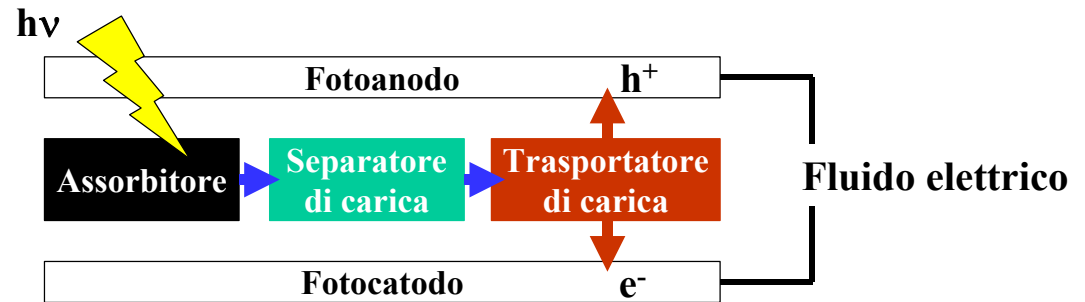


Pila Solare

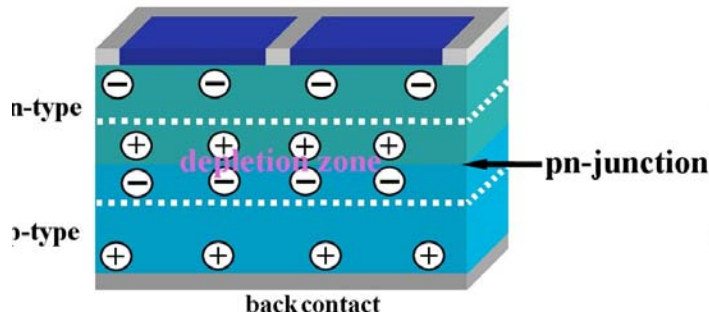


$$\eta = \eta_A \times \eta_S \times \eta_T$$

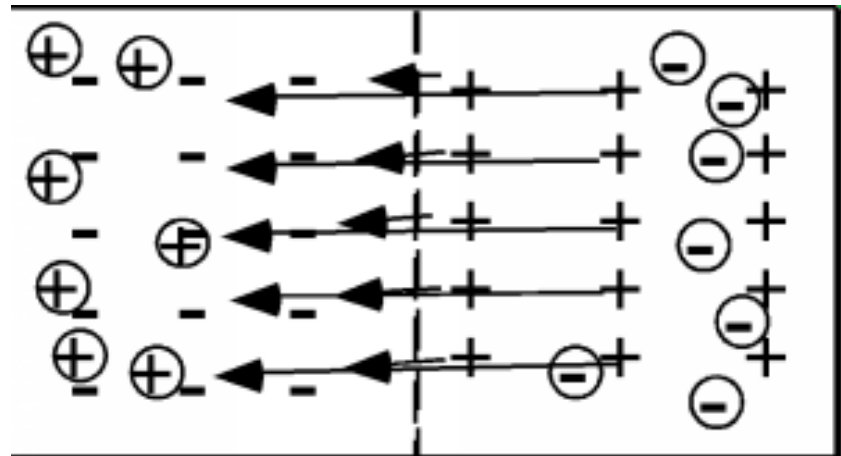
Pila Solare al Silicio cristallino



Quando uno strato di silicio drogato n ed uno drogato p vengono messi a contatto (**giunzione p-n**), si forma un **doppio strato elettrico** nella zona del contatto (che si estende per max $1 \mu\text{m}$ nei due strati a partire dalla zona di giunzione). La zona di interfaccia viene chiamata anche zona di impoverimento (depletion zone), perché i due strati in quella regione si impoveriscono delle rispettive cariche.

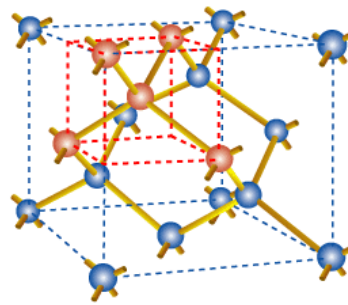


Il doppio strato elettrico genera un **campo elettrico "permanente"** (il cosiddetto "built-in field"), che respinge gli elettroni verso lo strato n, e li attira verso lo strato p.

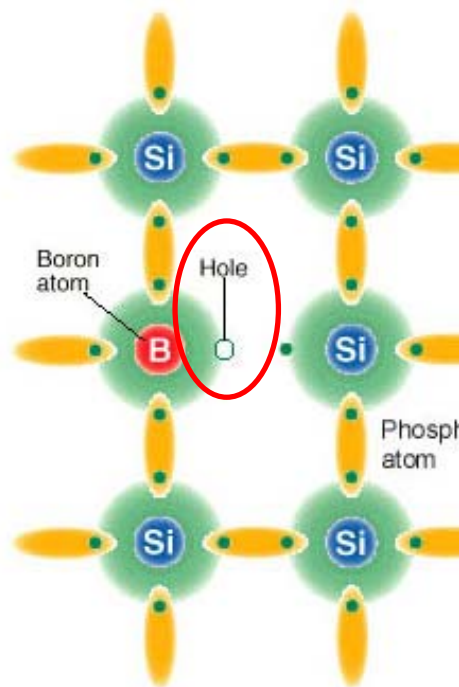


Il solare fotovoltaico - Le basi scientifiche

Essendo tetravalente il Silicio forma **reticoli cristallini tetragonali**, tramite ibridazione sp^3 .

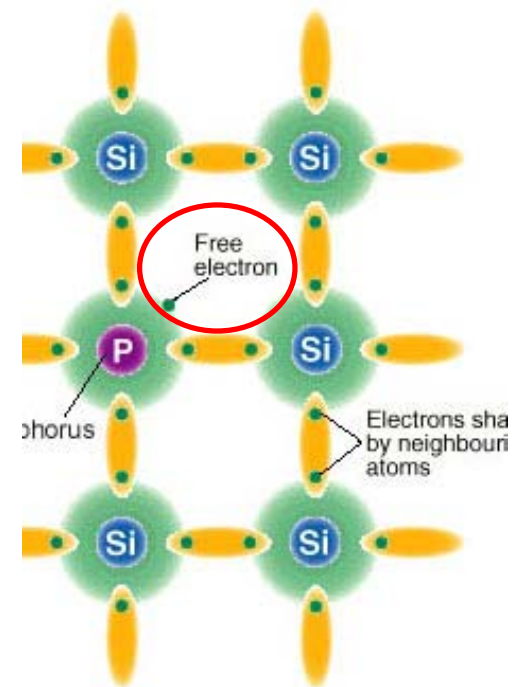


Il reticolo cristallino si estende, a livello ideale, in modo infinito in tutte le direzioni.



Il Silicio può poi essere **drogato**: con **drogaggio di tipo p (positivo)**, utilizzando Boro, lo si rende **carente di elettroni**.

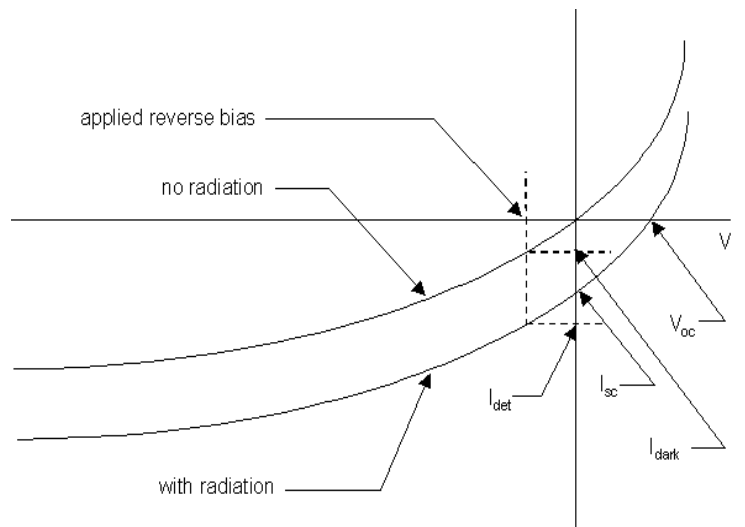
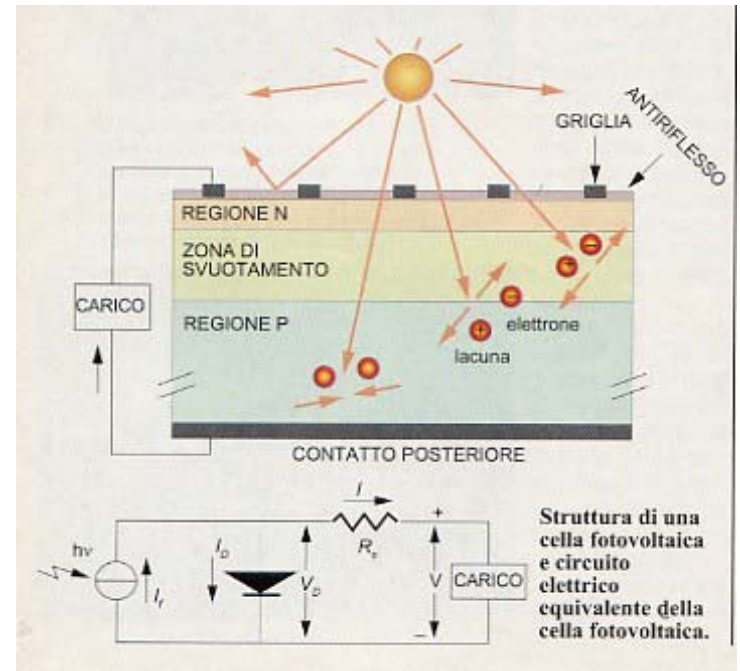
Con **drogaggio di tipo n (negativo)**, utilizzando fosforo, lo si rende **eccedente di elettroni**.



Il solare fotovoltaico - Le basi scientifiche

L'effetto della luce incidente sulla giunzione è quello di generare coppie di elettroni e buche ("assenze" di elettroni), che in presenza del campo elettrico di giunzione vengono convogliati verso gli elettrodi..

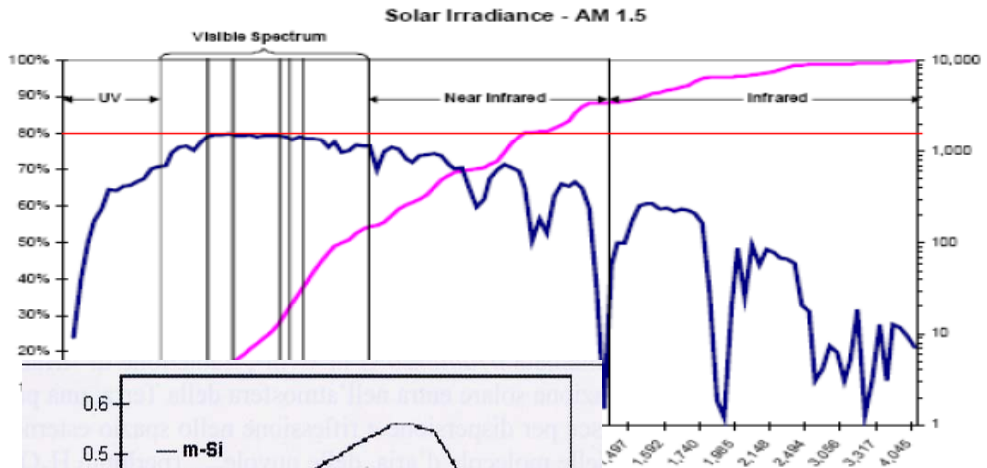
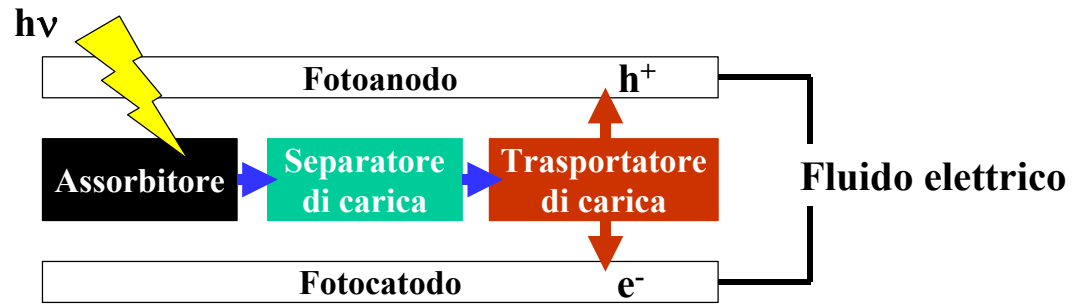
A seguito del passaggio degli elettroni fotogenerati nel circuito viene prodotta una potenza utilizzabile per alimentare un carico.



La fotogenerazione nel sistema viene visualizzata nella curva I-V come un calo della corrente per tensioni positive, che corrisponde ad una potenza negativa, la quale fisicamente rappresenta potenza generata e disponibile per l'utilizzo.

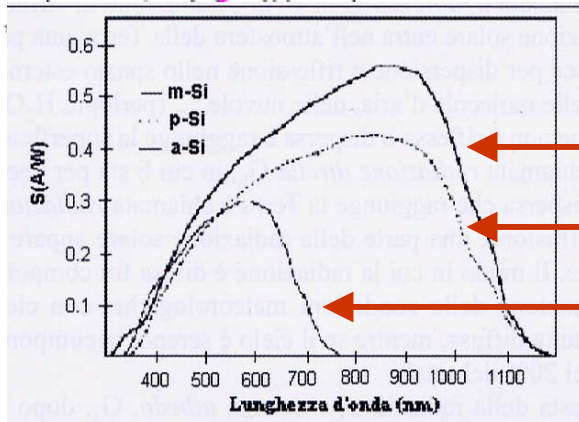
Pila Solare al Silicio cristallino

η_A



$4,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ fotoni in una giornata limpida

70 mA cm^{-2} corrente teoricamente generabile



Silicio mono-cristal

Silicio poli-cristal

Silicio amorfo

E_g

V_{oc}

J_{ph} teorica

P teorica

Si-monocristallino

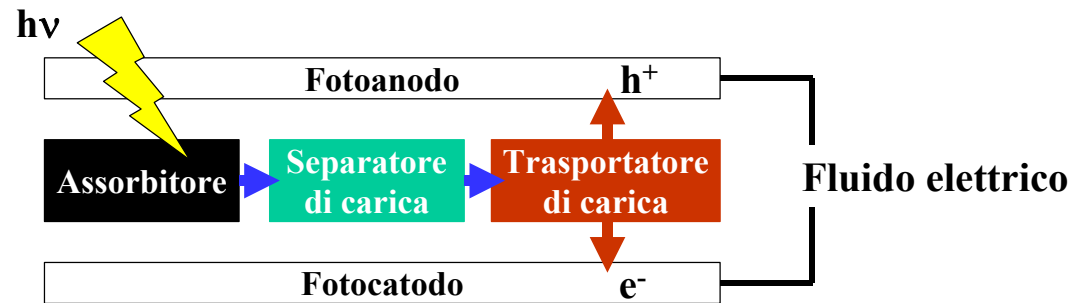
1,1 eV

0,6 V

44 mA cm^{-2}

264 W/mq

Pila Solare al Silicio cristallino

 η_s 

External Quantum Efficiency (EQE)

la capacità del dispositivo di generare cariche separate cioè la resa in numero di elettroni per ogni fotone assorbito.

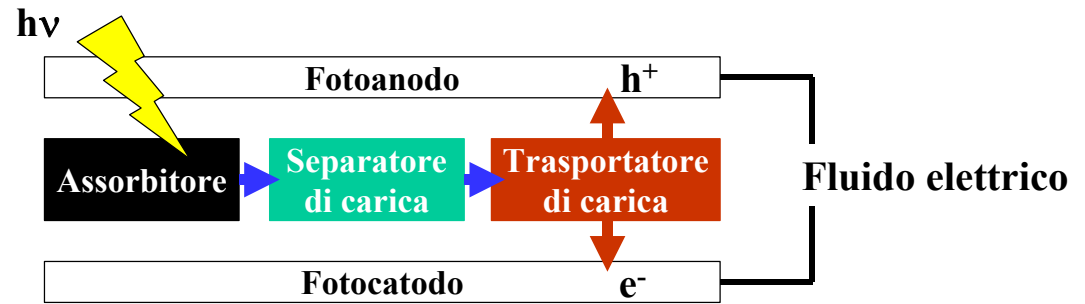
Per tutti i materiali inorganici la resa è molto elevata superiore a 0,9 alle lunghezze d'onda prossime al energy band gap.

La separazione della carica avviene attraverso l'azione della giunzione p-n

	E_g	V_{oc}	J_{ph} teorica	P teorica
Si-monocristallino	1,1 eV	0,6 V	44 mA cm ⁻²	264 W/mq

Pila Solare al Silicio cristallino

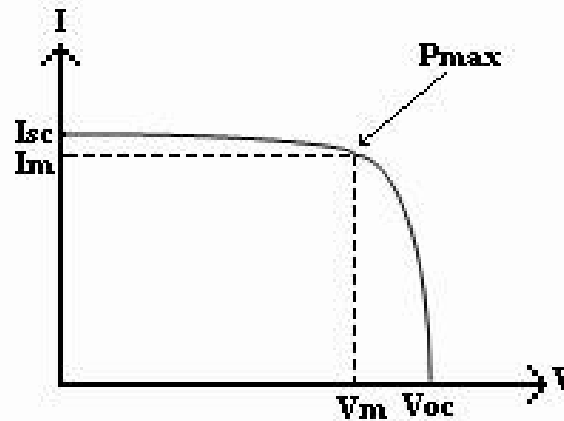
$$\eta_T$$



Fill Factor (FF)

La capacità del dispositivo di drenare le cariche verso gli elettrodi affinché non si ricombinino gli elettroni con le lacune.

Difetti legate alle giunzioni e a difettosità della struttura cristallina



E_g

V_{oc}

J_{ph} teorica

P teorica

P reale

η

Si-monocristallino

1,1 eV

0,6 V

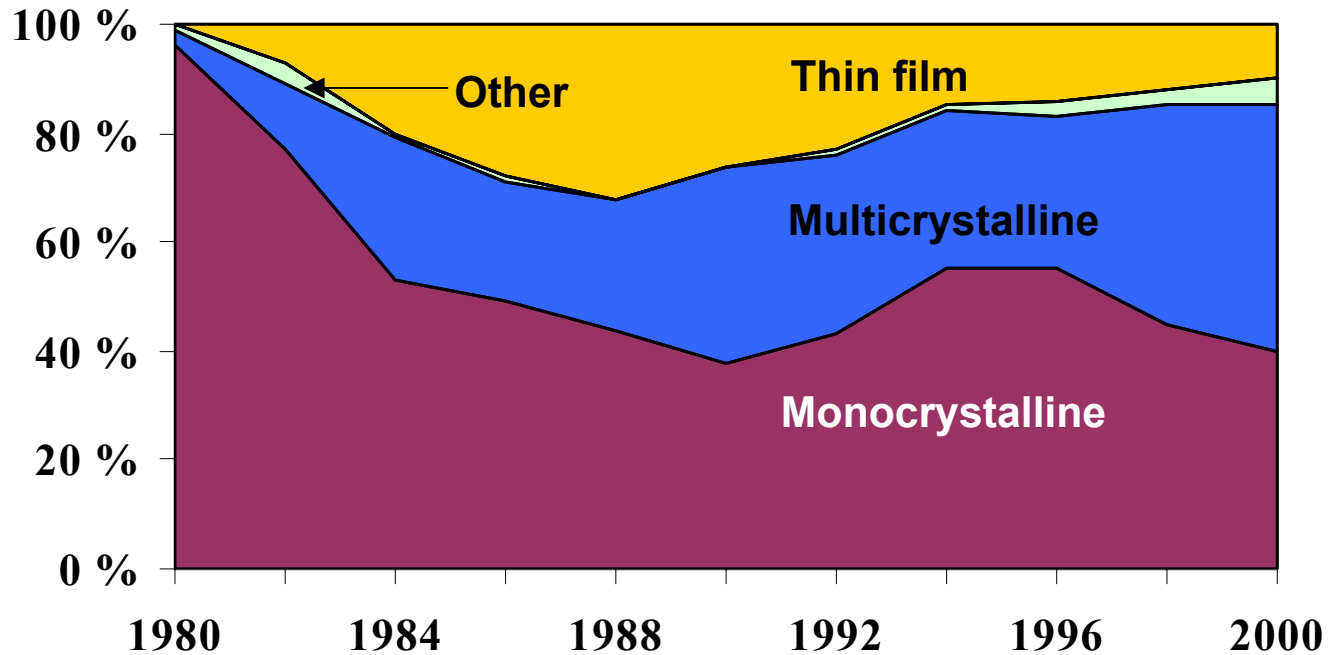
44 mA cm⁻²

264 W/mq

140 W/mq

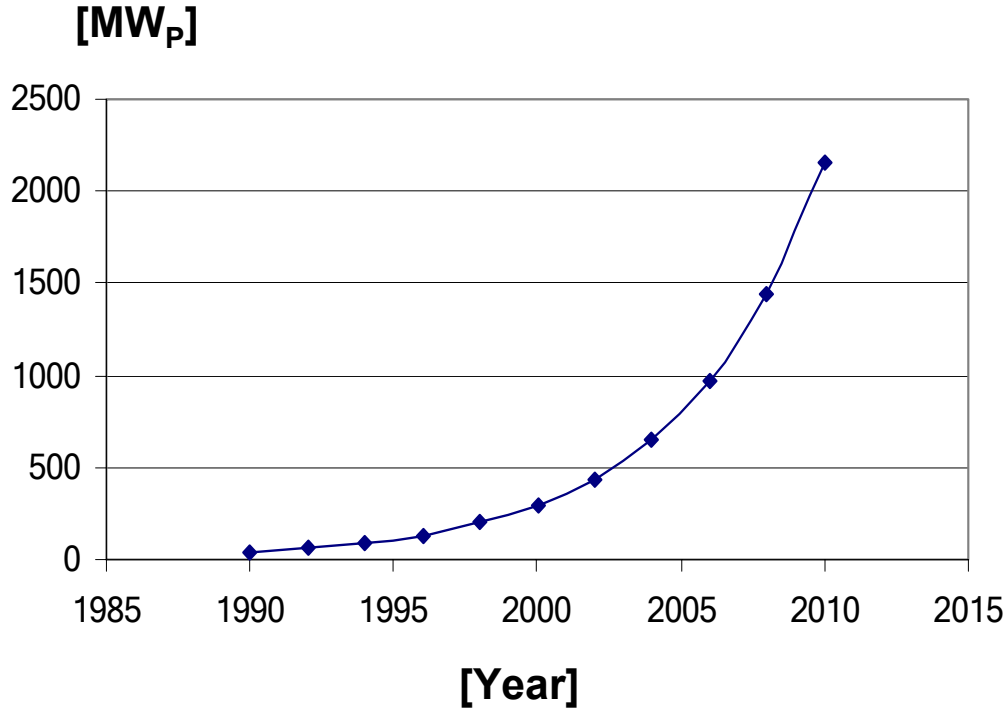
10-20%

Solar cell market



- **Crystalline cells:** made from Si
- **Thin film cells:** made from amorphous Si/CdTe/CuInGa diselenide
- **Other cells:** electrochemical cells, organic cells, etc..

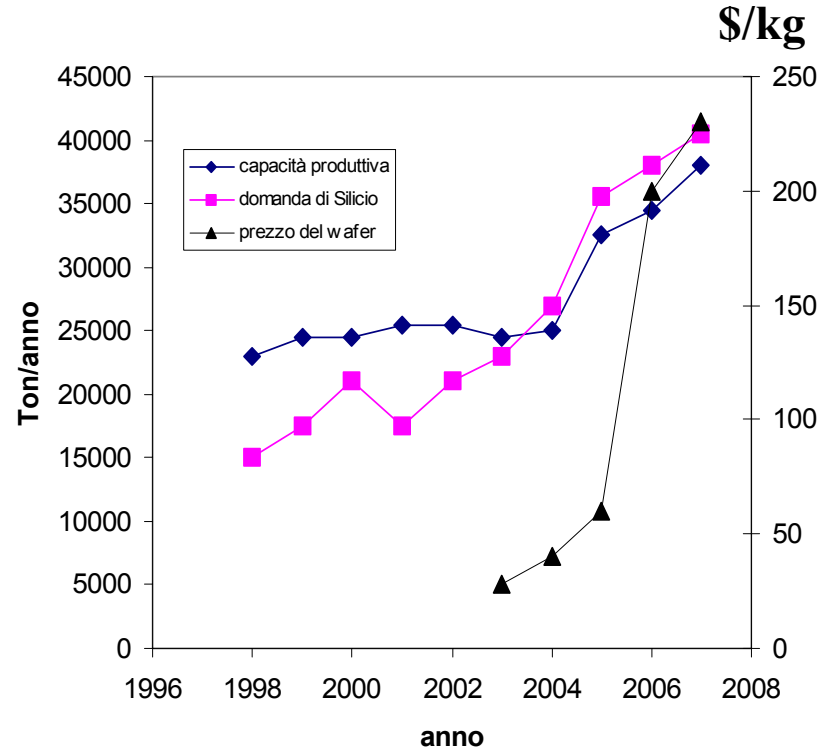
Solar cell market



Average growth rate in the solar electric energy demand from 1990-2001 was 22% per year

**Quartz demand:
2001: ~ 65 000 tons
2010: ~ 350 000 tons**

MERCATO SILICIO



Crystalline silicon solar cell production

1) Mining and processing of raw materials (quartz + coke)

2) *Carbothermic reduction to metallurgical-grade Si (MG-Si)*

3) *Purification of MG-Si to electronic-grade Si (EG-Si)*

4) *Production of silicon blocks from solar-grade Si (SoG-Si)*

5) *Wafer cutting and processing into wafers*



- Mainly quartzites and hydrothermal quartz
- Little processing other than size reduction
- Purity of quartz: typical 97-98% SiO₂

Crystalline silicon solar cell production

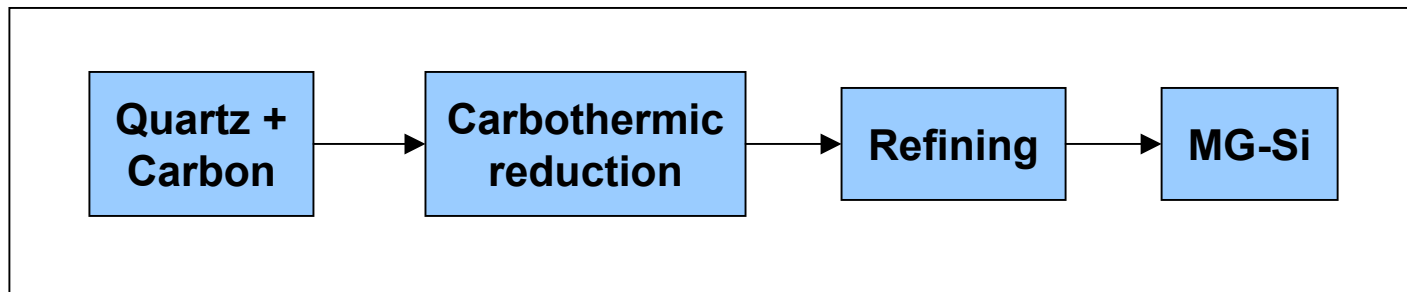
1) *Mining and processing of raw materials (quartz + coke)*

2) Carbothermic reduction to metallurgical-grade Si (MG-Si)

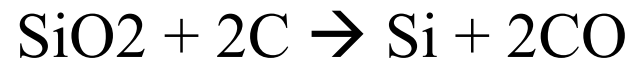
3) *Purification of MG-Si to electronic-grade Si (EG-Si)*

4) *Production of silicon blocks from solar-grade Si (SoG-Si)*

5) *Wafer cutting and processing into wafers*

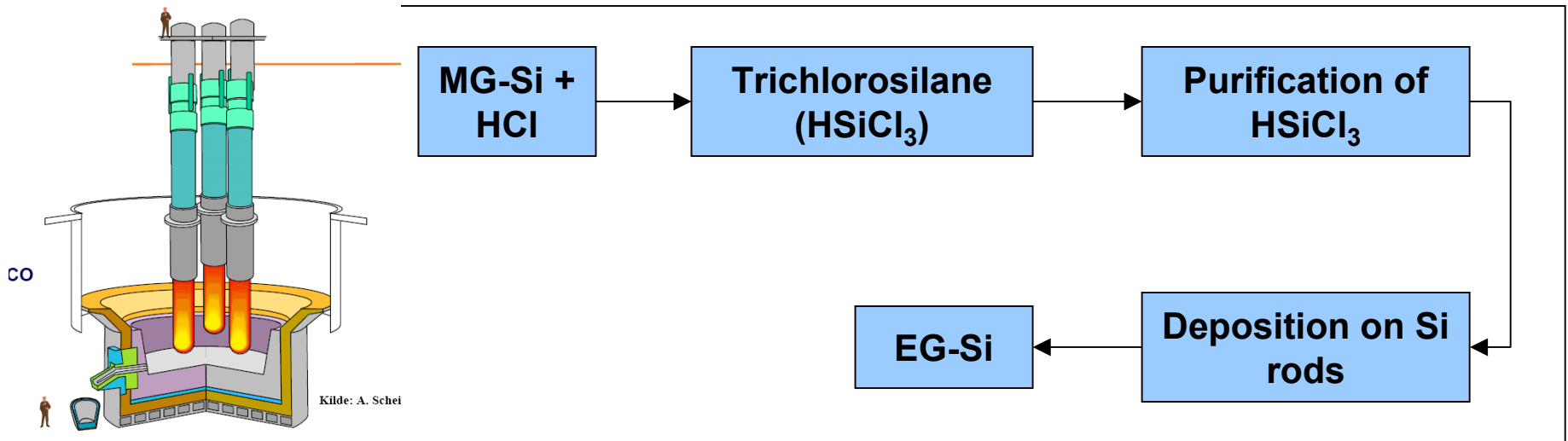


- Lump size material only (10-150 mm)
- MG-Si purity: typical 98.5% Si

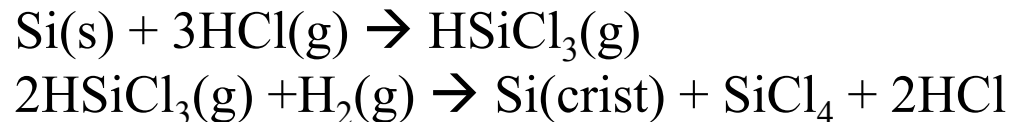


Crystalline silicon solar cell production

- 1) Mining and processing of raw materials (quartz + coke)
- 2) Carbothermic reduction to metallurgical-grade Si (MG-Si)
- 3) Purification of MG-Si to electronic-grade Si (EG-Si)**
- 4) Production of silicon blocks from solar-grade Si (SoG-Si)
- 5) Wafer cutting and processing into wafers



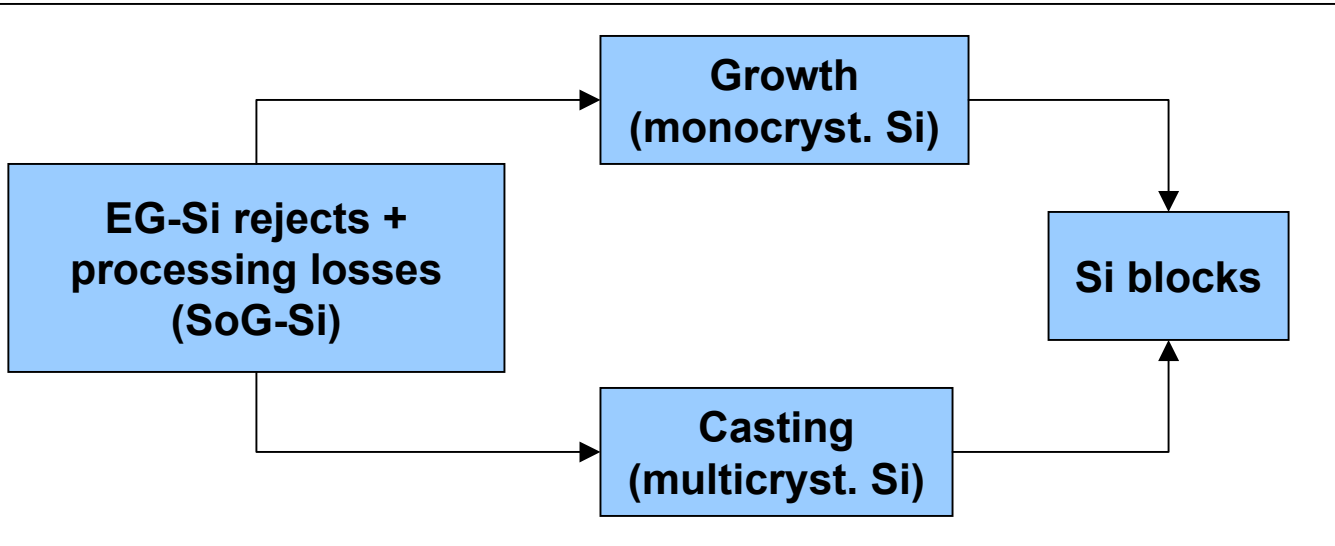
- Stream of by-products/waste
- Highly energy consuming
- EG-Si purity: ppb-ppt



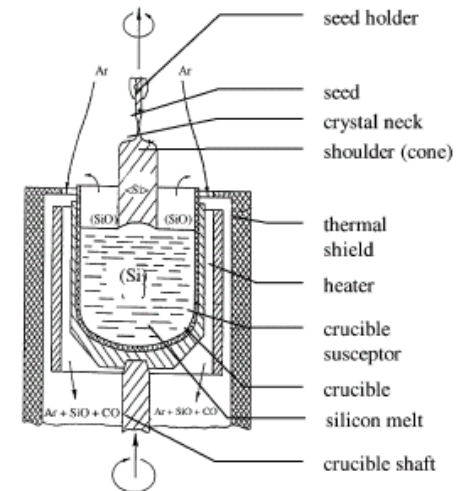
temperatura: 1000°C

Crystalline silicon solar cell production

- 1) Mining and processing of raw materials (quartz + coke)
- 2) Carbothermic reduction to metallurgical-grade Si (MG-Si)
- 3) Purification of MG-Si to electronic-grade Si (EG-Si)
- 4) Production of silicon blocks from solar-grade Si (SoG-Si)**
- 5) Wafer cutting and processing into wafers

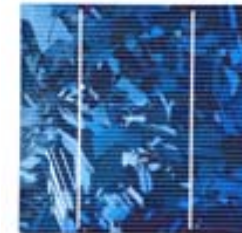
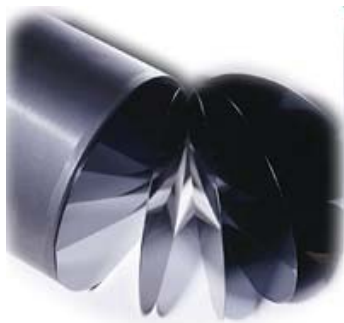
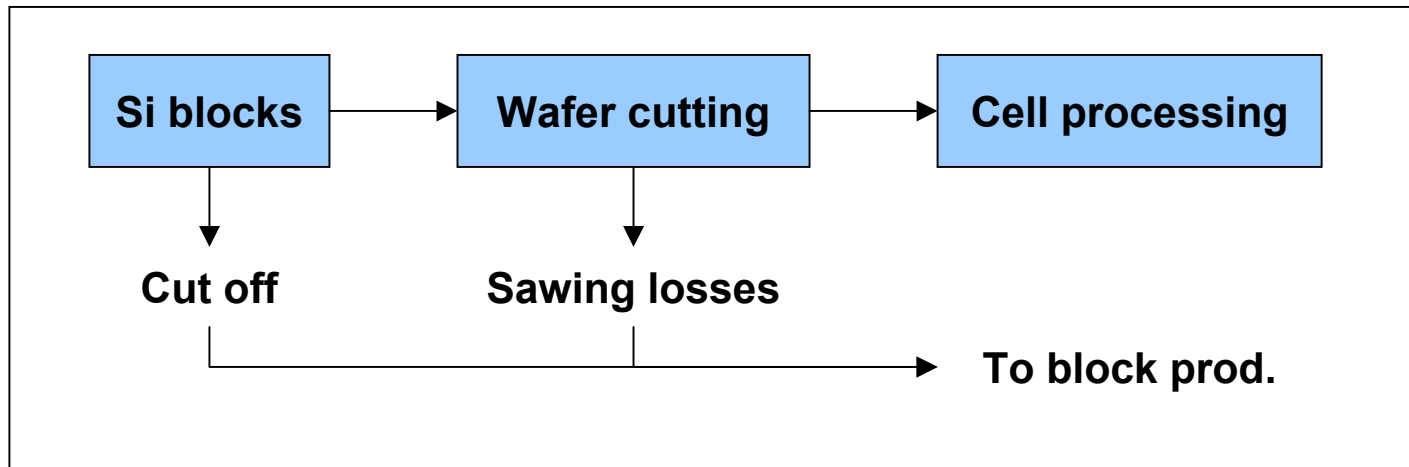


- Highly energy consuming
- Si purity: ppm-ppb



Crystalline silicon solar cell production

- 1) Mining and processing of raw materials (quartz + coke)
- 2) Carbothermic reduction to metallurgical-grade Si (MG-Si)
- 3) Purification of MG-Si to electronic-grade Si (EG-Si)
- 4) Production of silicon blocks from solar-grade Si (SoG-Si)
- 5) Wafer cutting and processing into cells**



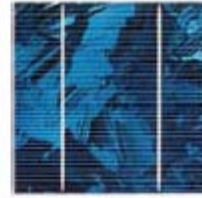
Purity and price of materials



Silicon



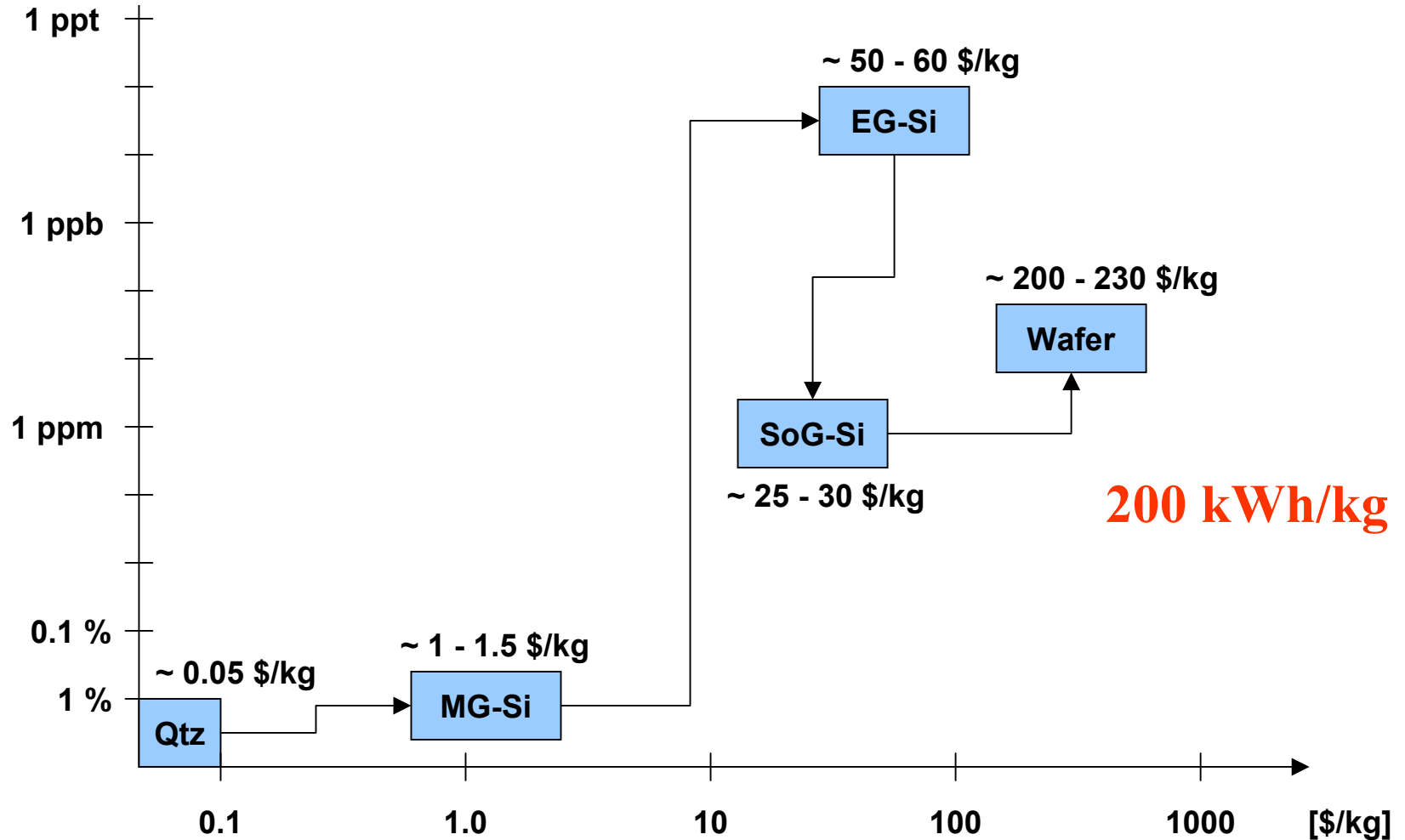
Wafer



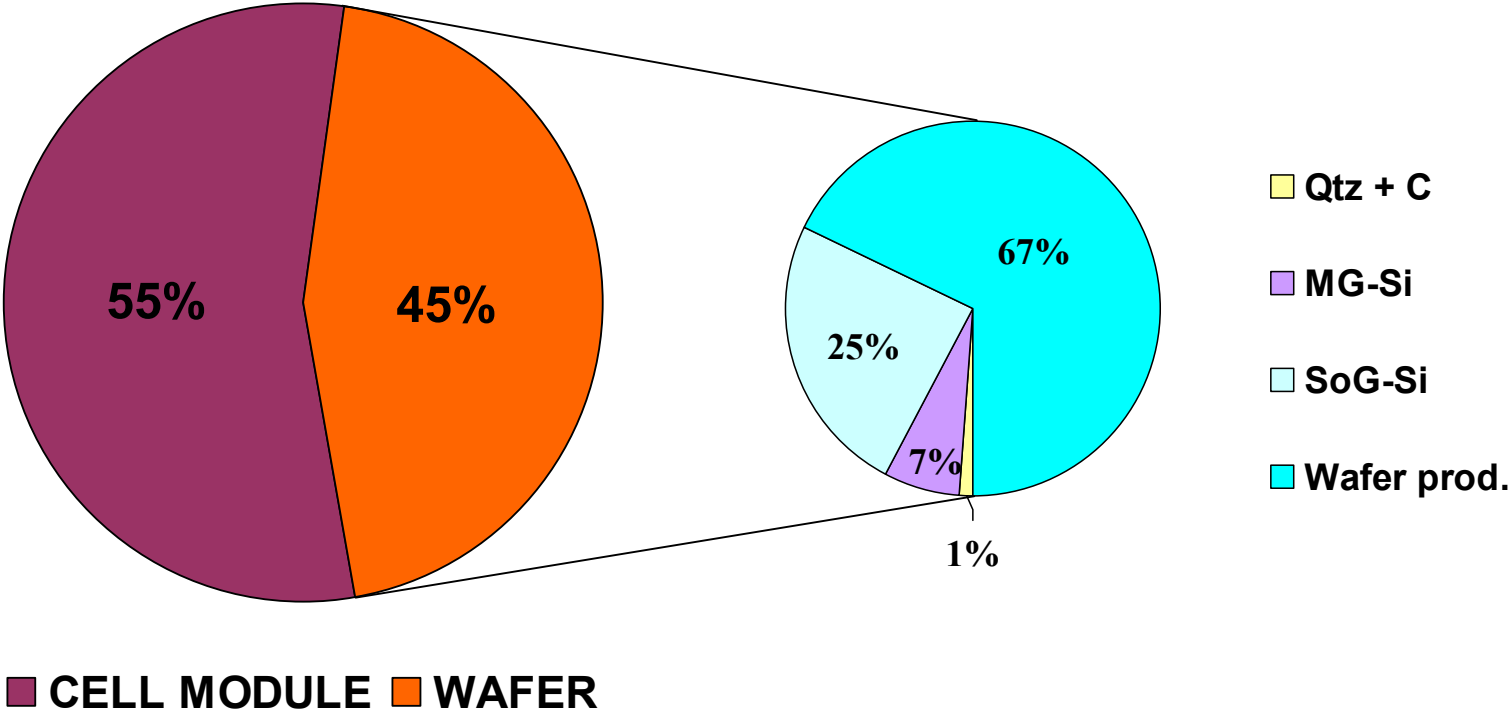
Solar Cell



Solar Module

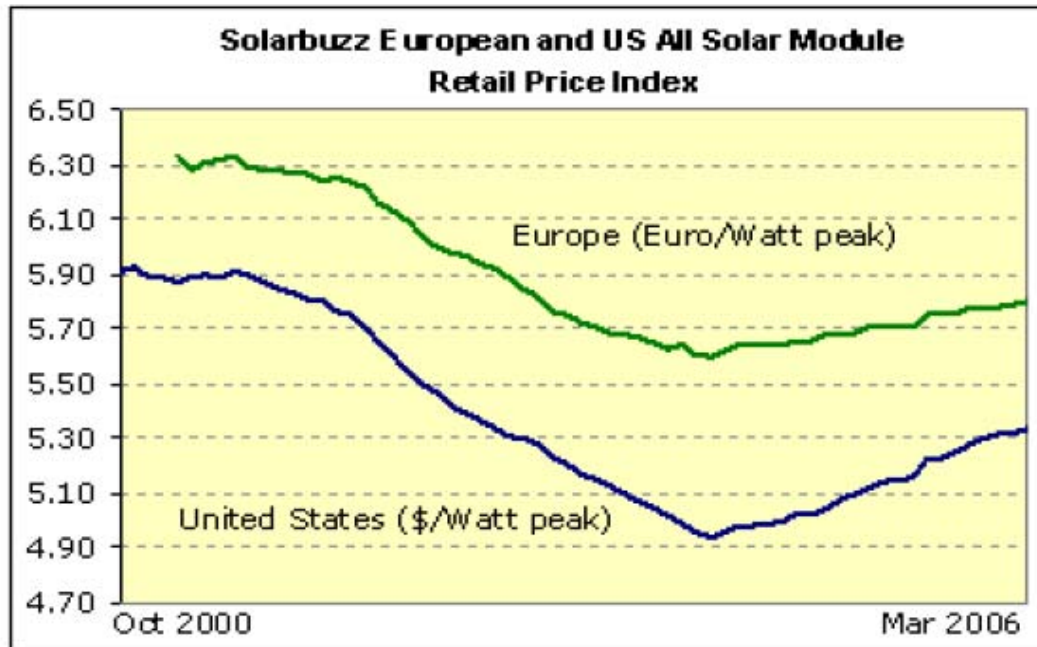


Crystalline Si cell production costs

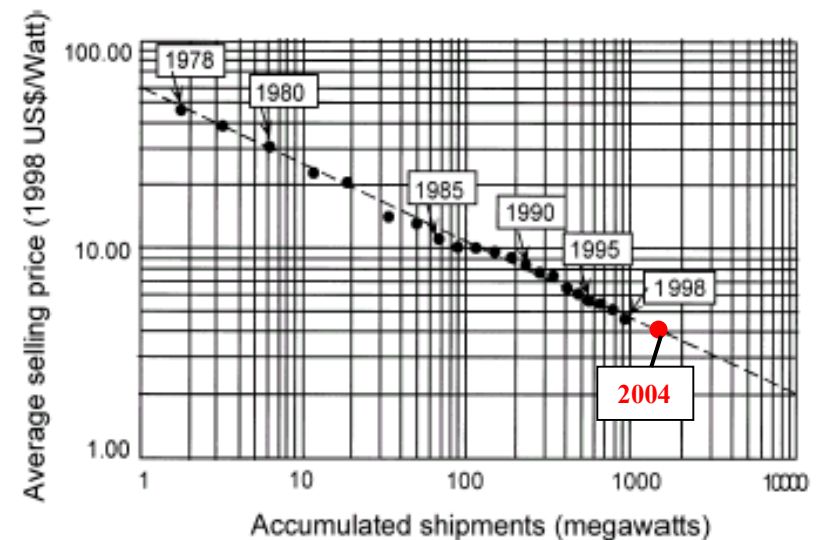


- Processing of primary raw materials: approximately 0.5% of total costs

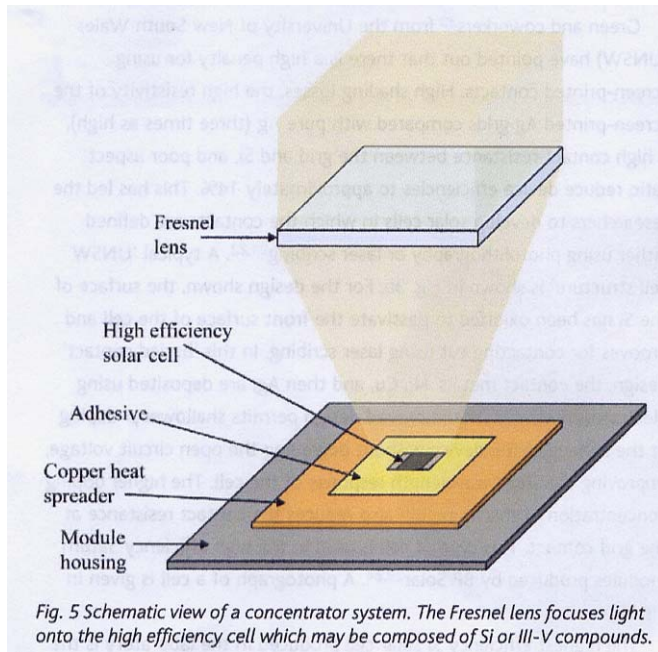
Prezzo dei moduli solari in silicio



Ma il prezzo non doveva scendere?

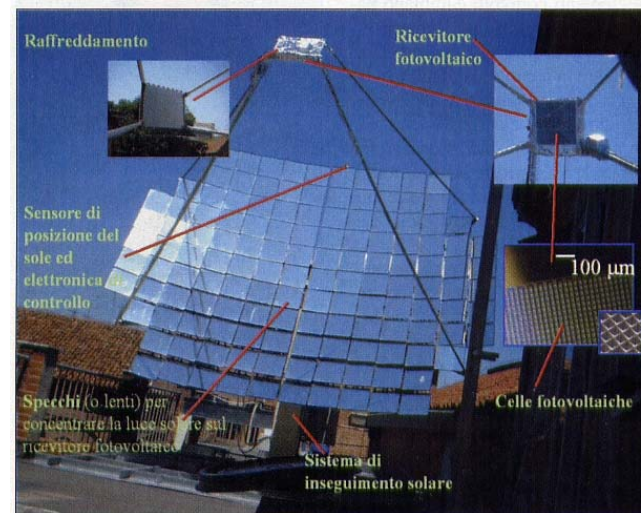


Come ridurre i costi?



Miles et al., Materials Today, 2007

Concentratore solare



Progetto Sun to Grid – Univ. Ferrara

Modulo raffreddato a 90°C

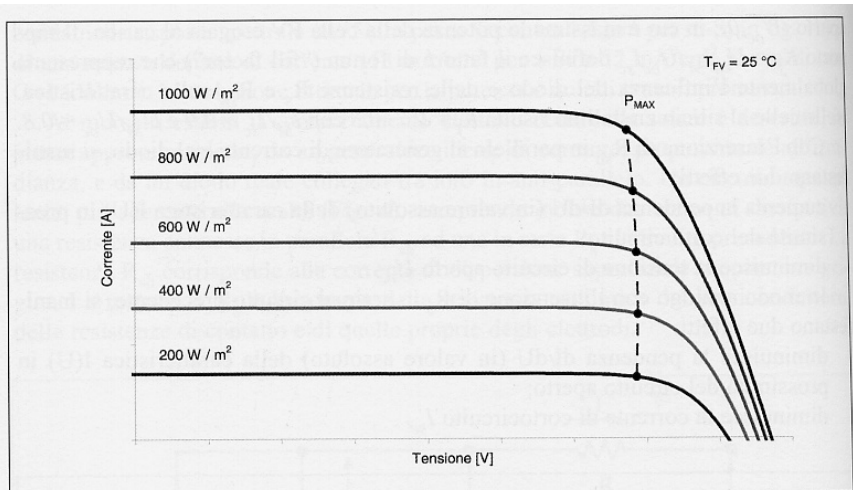


Fig. 6 - Caratteristica I(U) di una cella solare in funzione della irradianza.

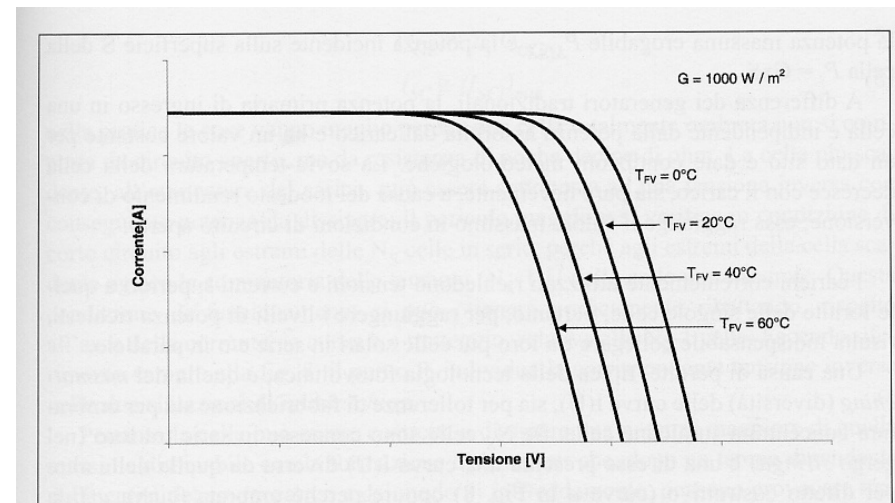
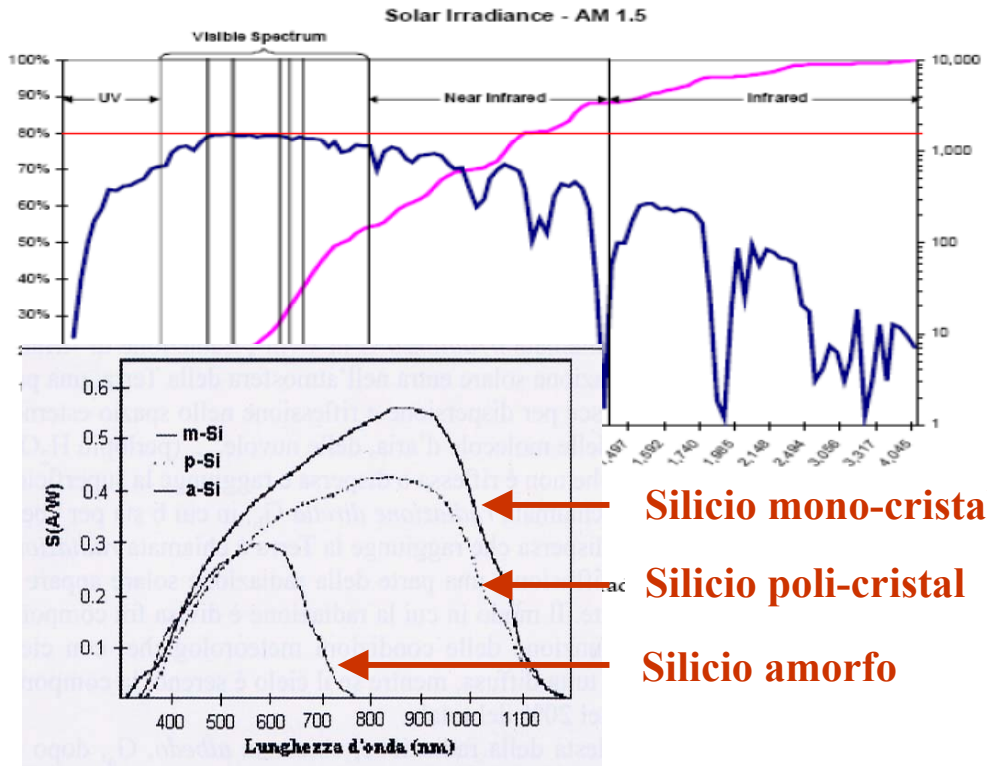
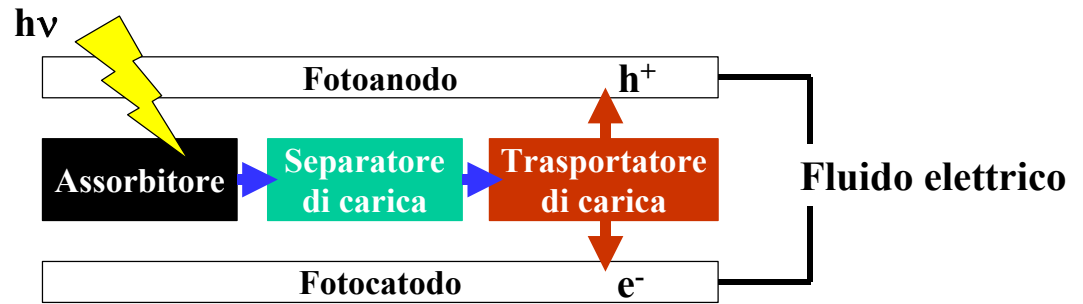


Fig. 7 - Caratteristica I(U) di una cella solare in funzione della temperatura.

Pila Solare al Silicio Amorfo Idrogenato

η_A



$4,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ fotoni in una giornata limpida

70 mA cm^{-2} corrente teoricamente generabile

Assorbimento $> 10^5$ fotoni cm^{-1}

Occorrono pochi micron di materiale per assorbire la maggior parte della luce

E_g

V_{oc} teorico

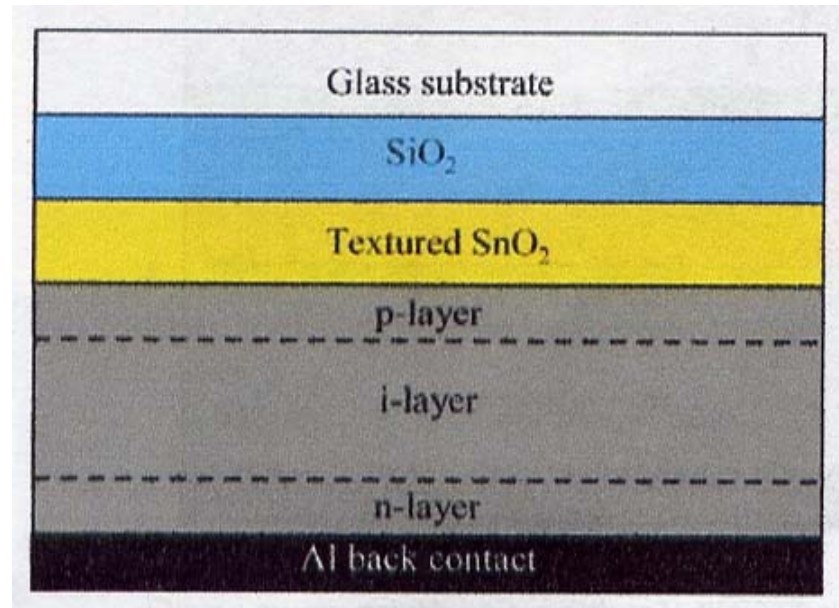
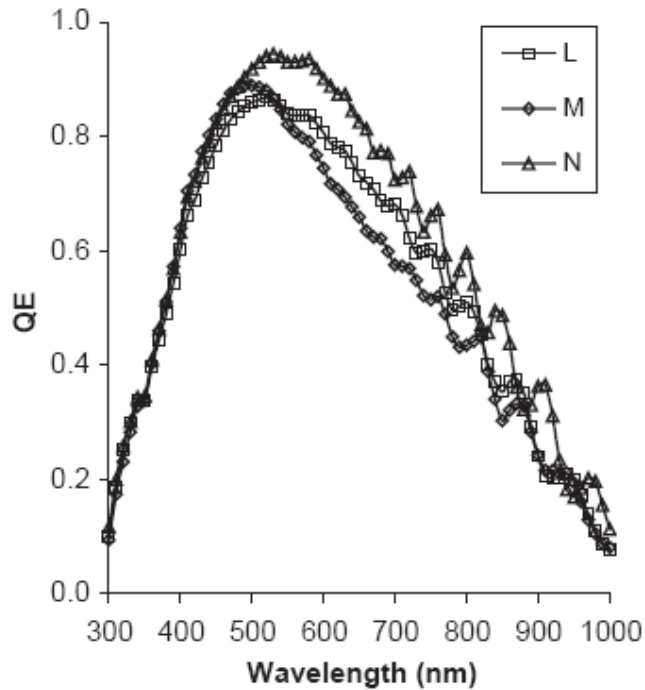
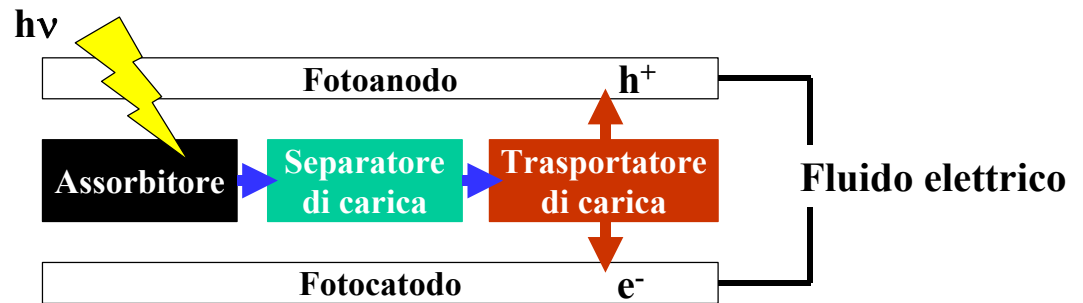
J_{ph}

P_{reale}

Si-amorfo idrogenato $1,7 \text{ eV}$ $0,8 \text{ V}$

Pila Solare al Silicio amorfo idrogenato

η_S η_T



	E_g	V_{oc}	J_{ph}	P	FF	η
Si-amorfo	1,7 eV	0,5 V	22 mA cm ⁻²	50 W/mq	0,6	7%

Pila Solare al Silicio amorfo multigiunzione

η_S η_T

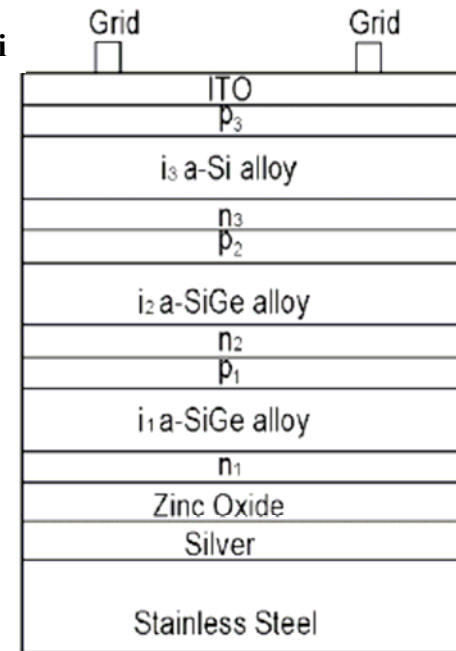
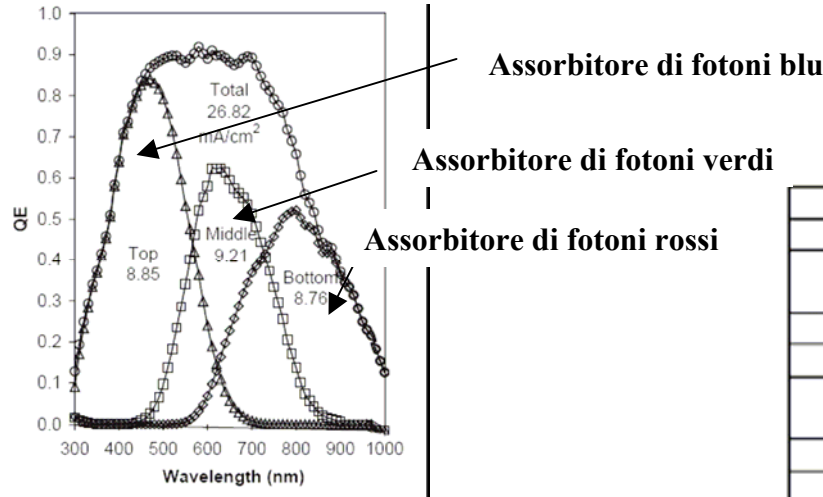
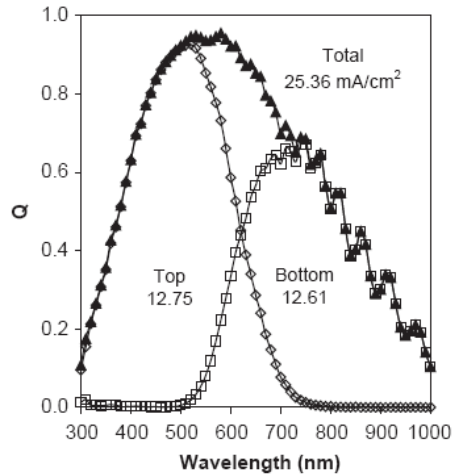
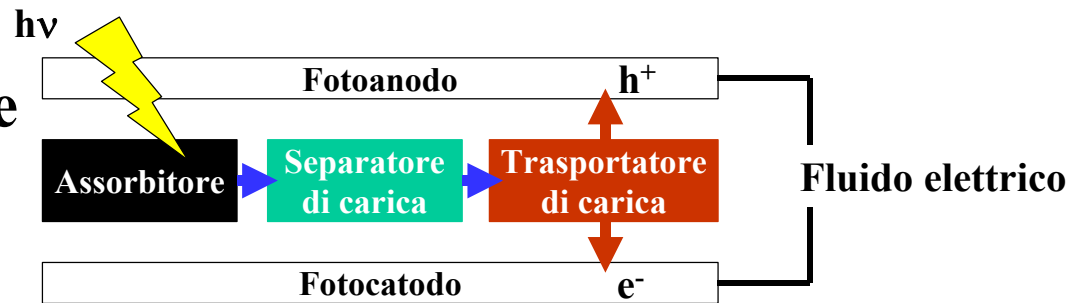


Fig. 1. Schematic of triple-junction cell.

	Voc	J_{ph}	P	FF	η
Doppia-giunz	1,4 V	13 mA cm⁻²	127 W/mq	0,7	13%
	Voc	J_{ph}	P	FF	η
Tripla-giunz	2,2 V	8,8 mA cm⁻²	158 W/mq	0,76	15%

SOLAR ROOF

I. Pola et al. / Solar Energy 81 (2007) 1144–1158



Fig. 1. Thin film PV modules laminated together with polyolefin membranes which act as a waterproofing system.

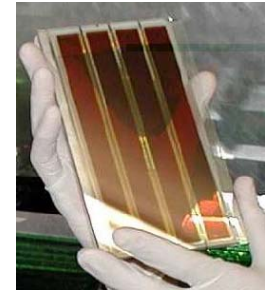
30 kWp su 900 mq → 33 W/mq → Eff. = 3,3%

TECNOLOGIE FOTOVOLTAICHE FUTURE

Celle ad eterogiunzione

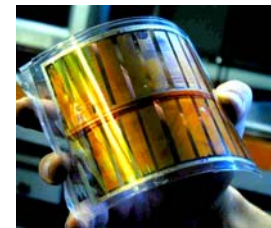
Sensibilizzate con coloranti

Efficienze raggiunte in laboratorio: ca. 12%.
Basate su miscela materiali organici e inorganici, rigide.
Problemi di stabilità e di industrializzazione del prodotto.



A base di materiali organici

Efficienze raggiunte in laboratorio: ca. 6%.
Basate su materiali organici molecolari o polimerici, flessibili.
Problemi di stabilità e di industrializzazione del prodotto



Entrambi questi tipi di celle presentano tre caratteristiche molto desiderabili dal punto di vista industriale:

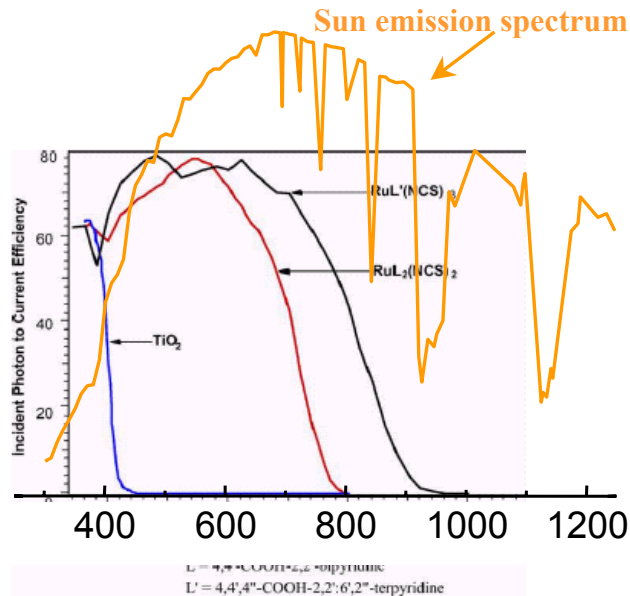
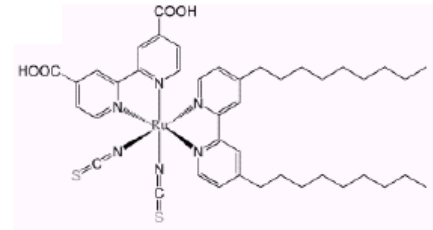
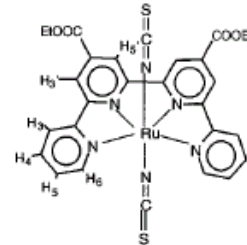
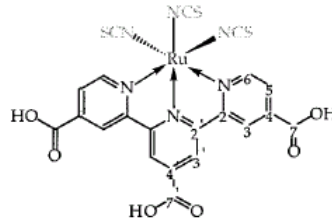
- **basso costo (< 1 Euro/Wp)**
- **alti volumi di produzione possibili** (MW/giorno per linea di produzione)
- **flessibili ed arrotolabili**

Dye-sensitized Solar Cells (DSSC)

DSSCs - Dyes

- Mainly **metal-based complexes**. Most used metals: **Ruthenium**, Osmium

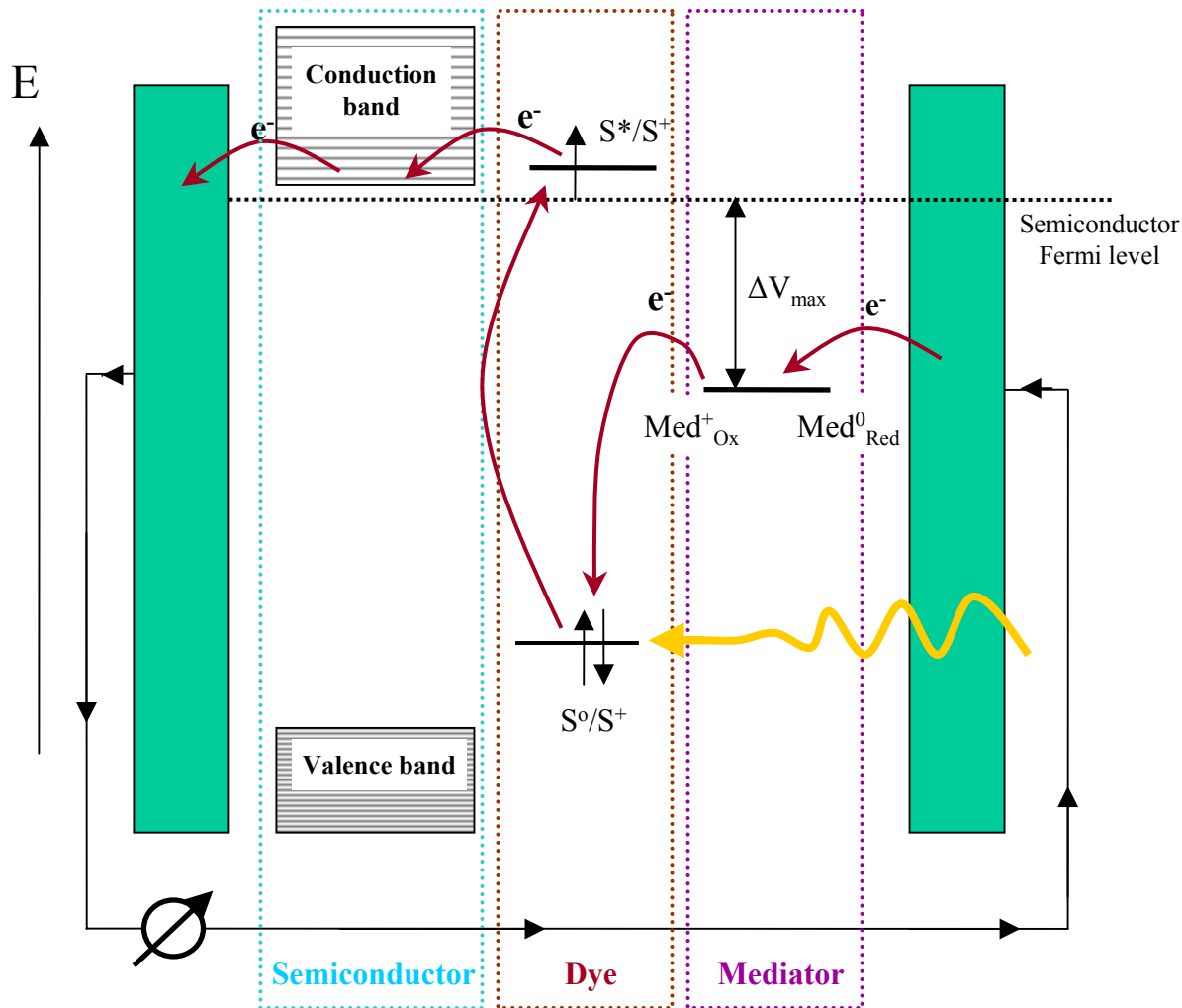
- Typical dye structure



- Suitable absorption spectrum for **quantitative visible light harvesting**
- Possibility to realize **multi-dye cells**, in order to broaden the absorption spectrum of the device
- **High molar extinction coefficient** (around $10^4 \text{ M}^{-1}/\text{cm}$), to ensure efficient absorption of the visible light
- With ideal light absorption characteristics **it should be possible to get out of a cell $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ of current density.**

Dye-sensitized Solar Cells (DSSC)

DSSCs - Basic physics



1) Upon excitation the dye has to inject an electron into the conduction band of the semiconductor. The electronic levels must thus be properly set out.

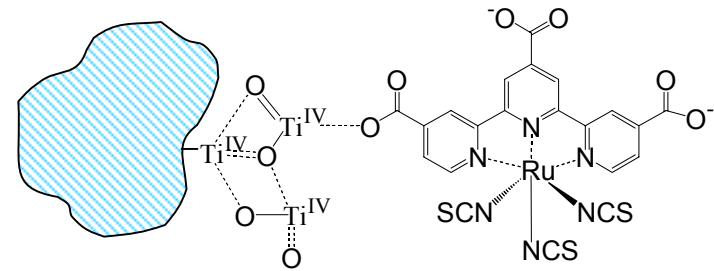
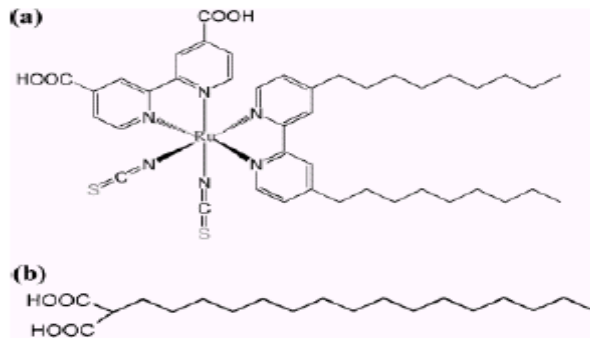
2) The maximum voltage obtainable from the system is given by the difference between the Fermi level of the semiconductor and the redox potential of the mediator.

3) The mediator redox potential must also be suited to efficiently inject the electron into the HOMO level of the dye. This poses an intrinsic limit to the attainable V_{oc} .

Dye-sensitized Solar Cells (DSSC)

DSSCs - Dyes

Use of **chemical functionalities** to ensure **chemical grafting** to the semiconductor as a monolayer



Possibility to use **coadsorbates** in order to promote a better dye arrangement on the semiconductor surface*.

Possibility to use different dyes: **metal-free organic dyes****; quantum dots, **polymeric dyes*****.

HOMO-LUMO levels suitable for efficient electron injection into the semiconductor

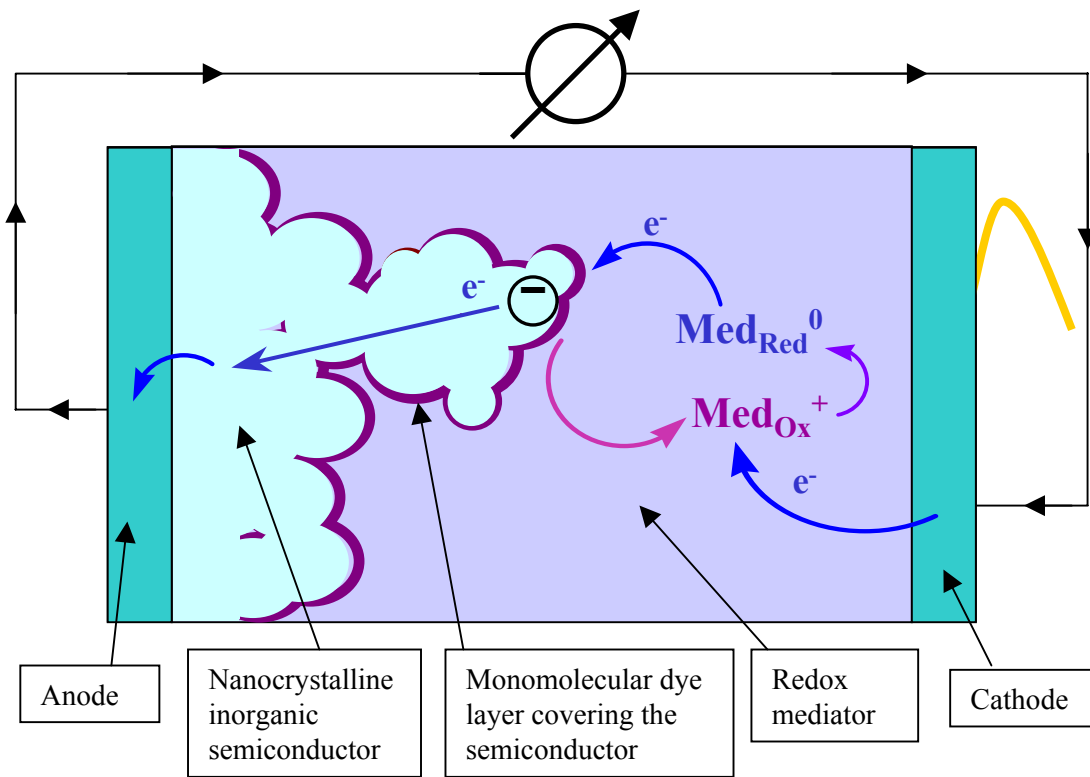
* Zakeeruddin et al., *J. Phys. Chem. B*, 2003

** Arakawa et al., *Chem. Comm.*, 2001, 569

*** Janssen et al., *Adv. Mater.*, 2003, 15, 118

Dye-sensitized Solar Cells (DSSC)

DSSCs working principle



1) A wide band-gap, nanocrystalline inorganic semiconductor is deposited on an electrode and covered with a monolayer of an organic dye and immersed in a redox mediator;

2) The dye is excited by incoming light \wedge production of an excited state (electron + hole); the electron is injected into the conduction band of the semiconductor, while the hole remains on the dye, which gets into an oxidized state (missing an electron);

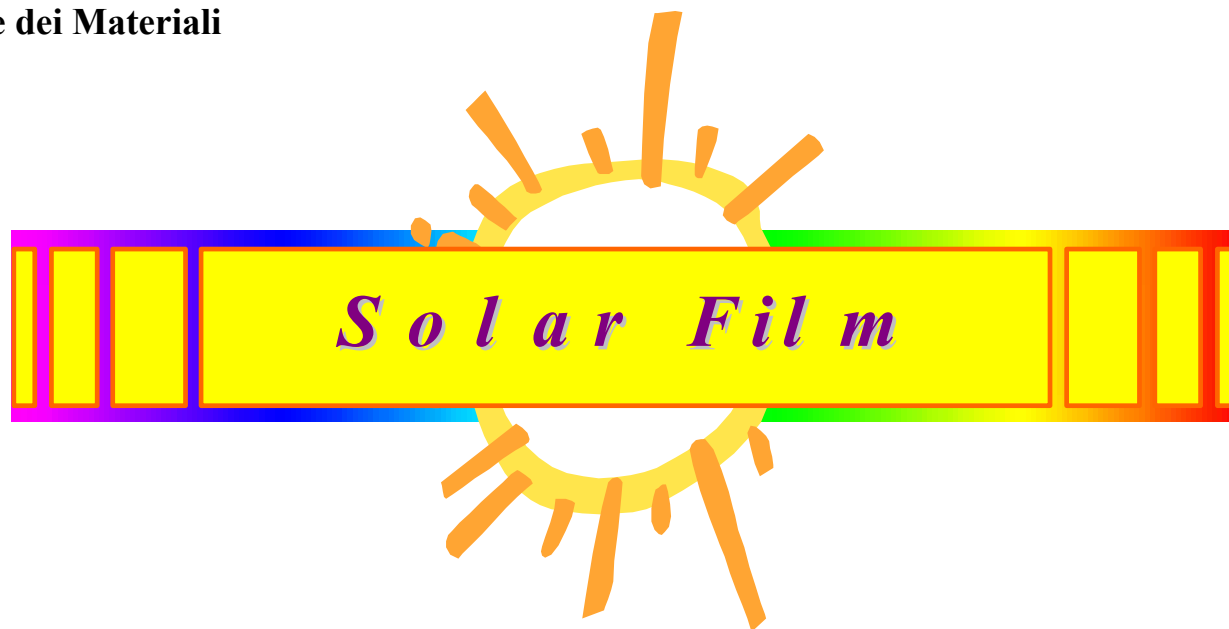
3) The redox electrolyte provides the missing electron to the dye, and gets oxidized in turn;

4) The electron in the semiconductor is injected into the anode;

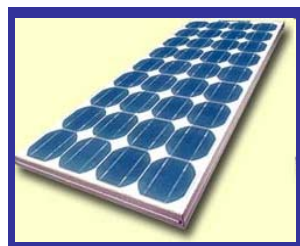
5) An electron flows from the cathode to reduce the oxidized electrolyte, and close the circuit.



**Dipartimento di Chimica Industriale
e dei Materiali**

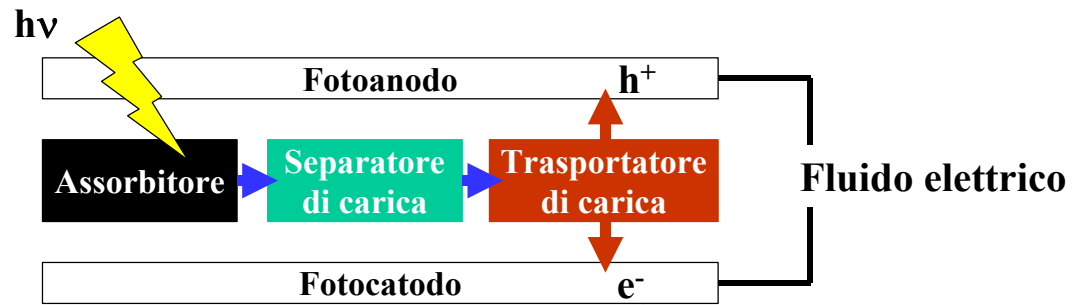


Flexible solutions for the clean energy era

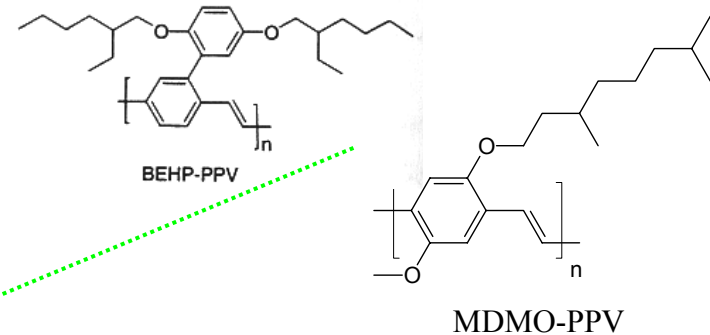
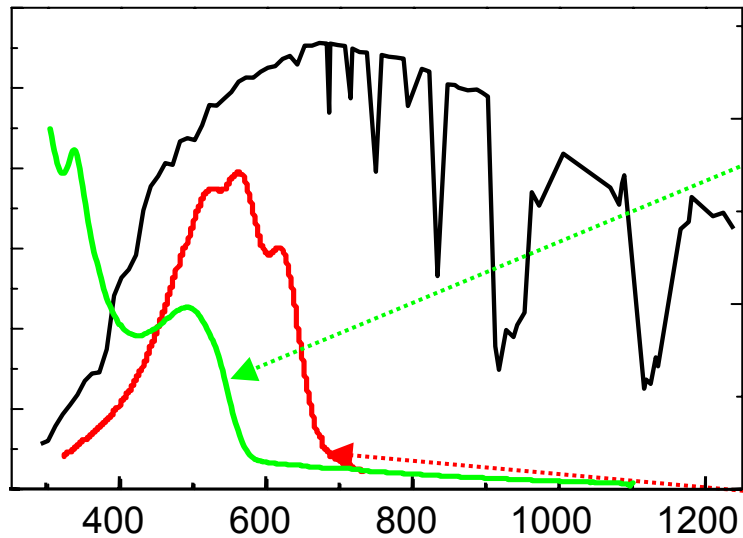


Pila Solare polimerica

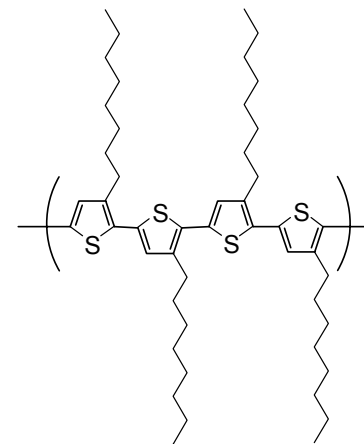
η_A



But the absorption spectra of PPVs is not that suitable for solar light harvesting.



Other polymers with a lower bandgap are being hence investigated.

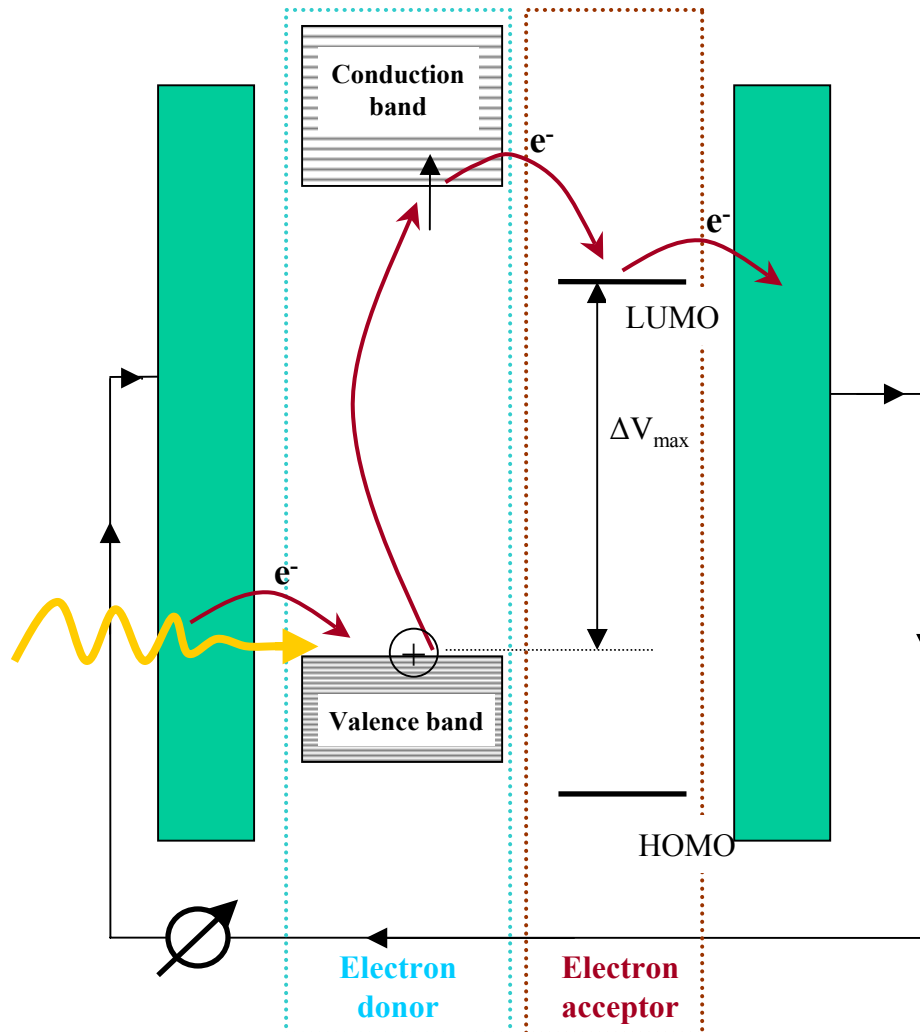
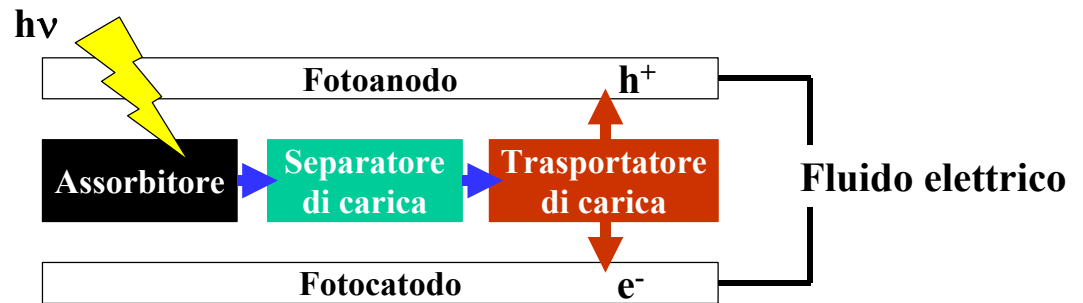


Poly(3-alkylthiophenes)

E_g	V_{oc}	$J_{ph}^{teorica}$	$P^{teorica}$	η
1,9 eV	0,6 V	17 mA cm ⁻²	102 W/mq	10%

Pila Solare polimerica

η_s



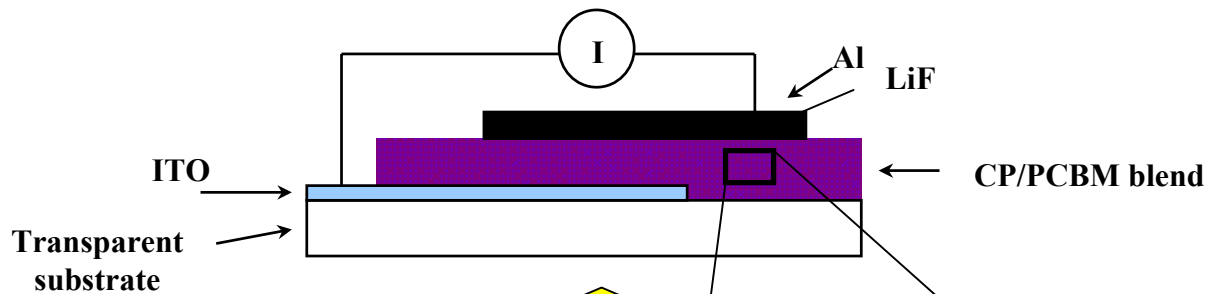
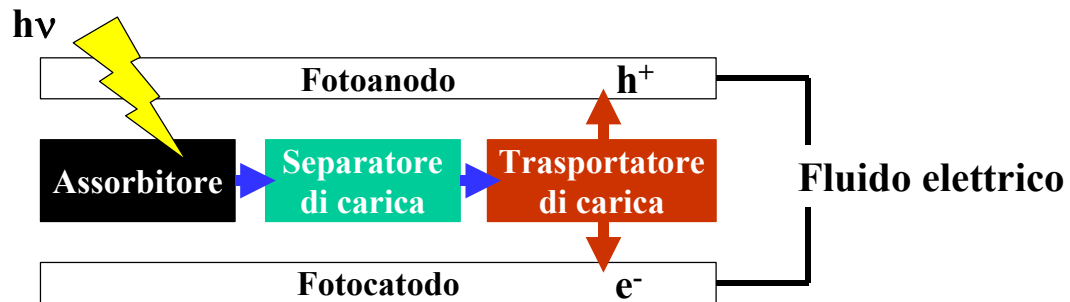
A satisfactory picture of the physics lying behind PSCs is still missing.

Upon photoexcitation an exciton is formed on the donor polymer. If a suitable acceptor (usually a fullerene) is in favourable spatial position, the exciton splits into a free electron and a free hole, and the acceptor gets the free electron, while the hole stays on the polymeric donor (and moves towards the ITO).

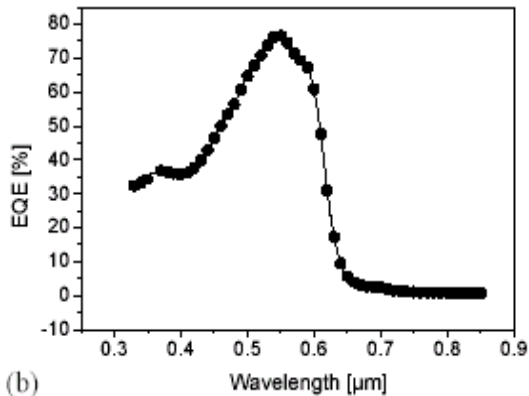
The maximum V_{oc} obtainable from the system should be then the difference between the Lower Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) of the acceptor and the edge of the valence band of the donor

Pila Solare polimerica

η_s

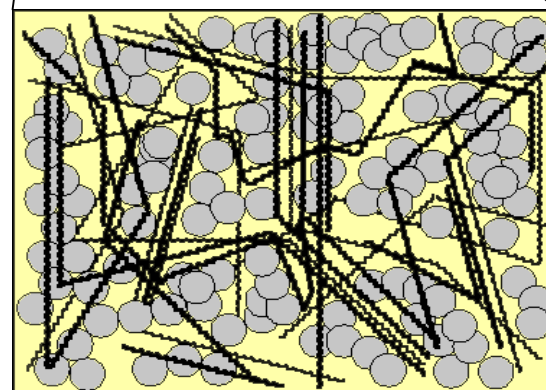
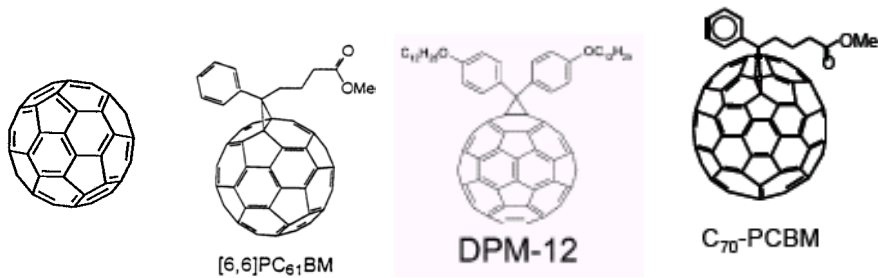


EQE = 80%



C. Brabec, Sol. En. Mater. Sol. Cells, 2004

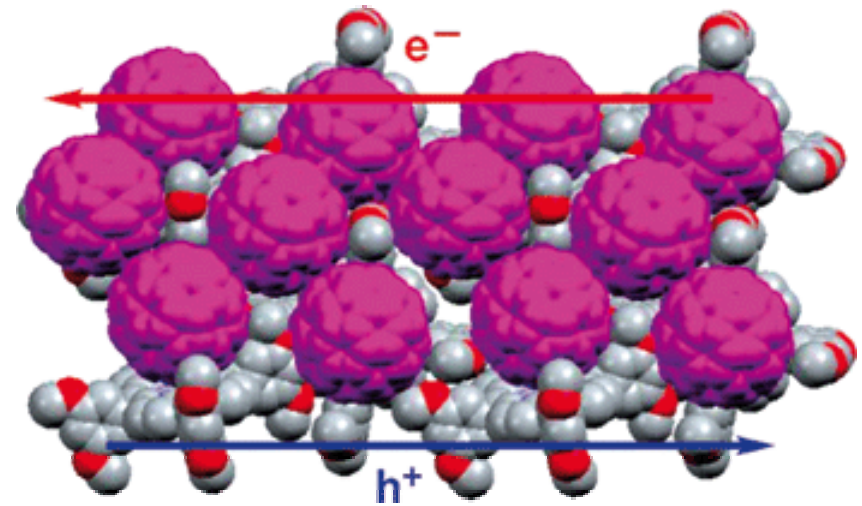
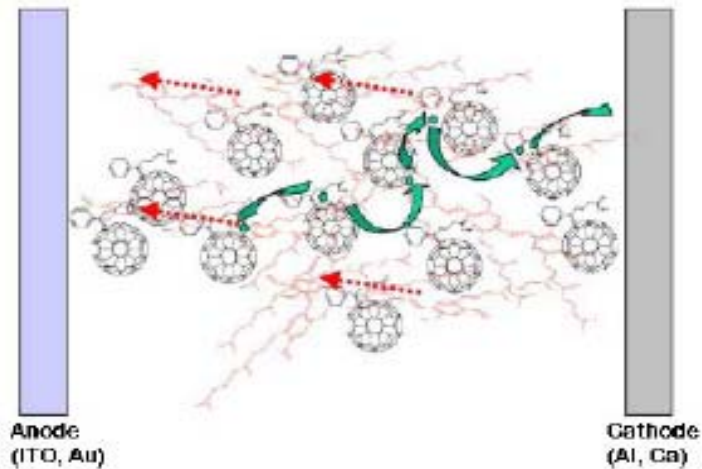
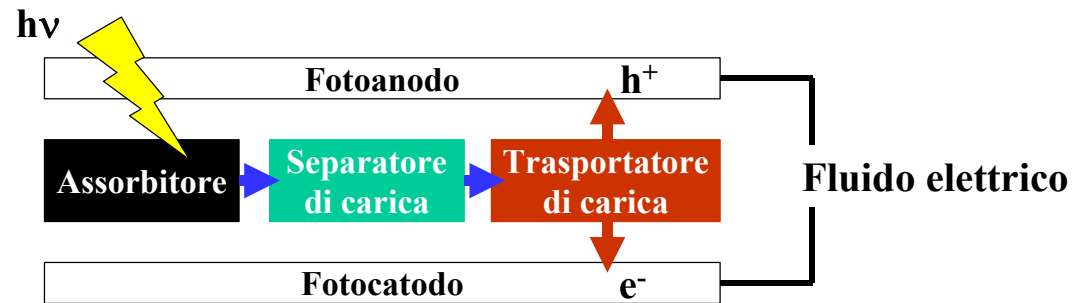
(b)



Polymer/fullerene heterojunction

Pila Solare polimerica

η_T

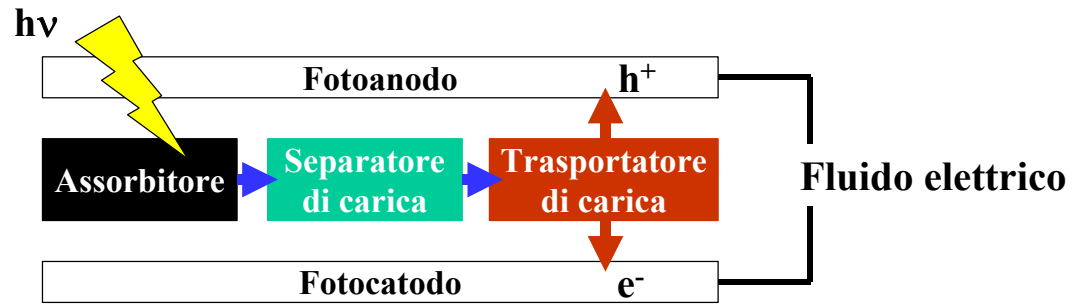


$$FF = 0,5 - 0,6$$

Fattori limitanti

- Back electron transfer quando una lacuna del polimero si ricombina con un elettrone trasportato dal materiale accettore per spessori superiori a 100nm
- I valori di EQE sembrano legati al lento trasporto delle lacune sul polimero
- Il disordine nella blend genera trappole per gli elettroni

Pila Solare polimerica



- $J_{sc} \sim 5-15 \text{ mA/cm}^2$
- $V_{oc} \sim 0.7-1.0 \text{ V}$
- $\eta_{AM1.5} \sim 3-5\%$

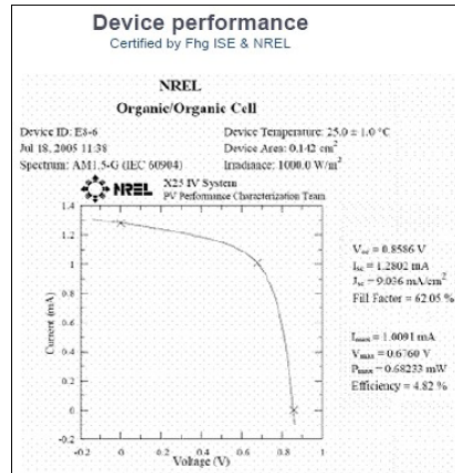


Fig. 2.14 – Prestazioni di una cella polimerica misurate dal NREL.

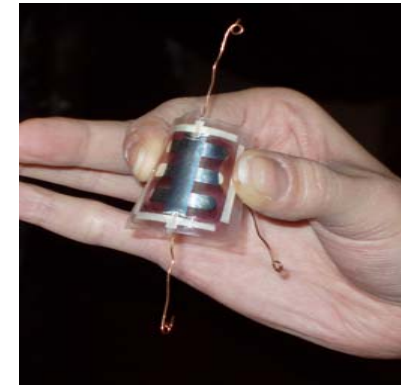
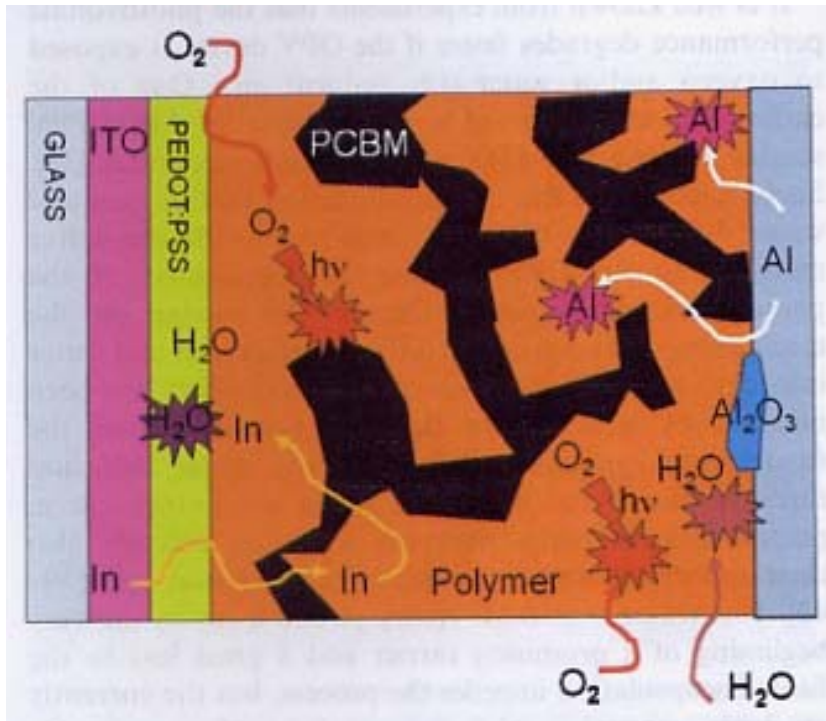
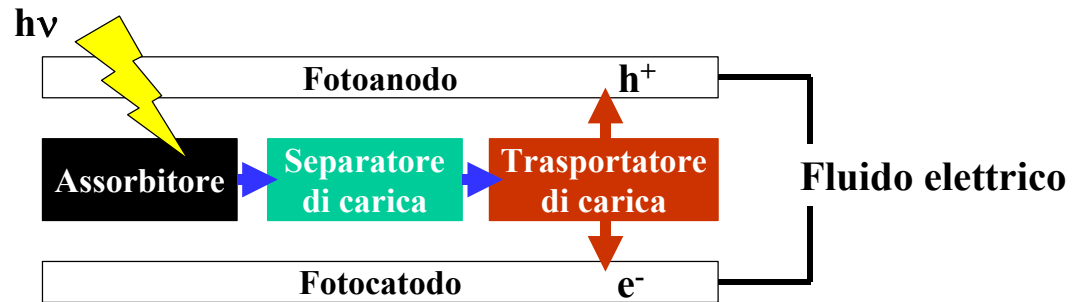


Fig. 3 – Celle fotovoltaiche plastiche prodotte nei laboratori del Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali della Fac. di Chimica Industriale dell'Univ. di Bologna.

E_g	V_{oc}	J_{ph}	FF	P	η
1,9 eV	0,85 V	10 mA cm ⁻²	0,55	47 W/mq	5%

Pila Solare polimerica

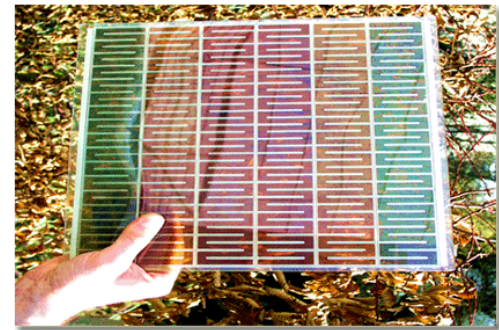
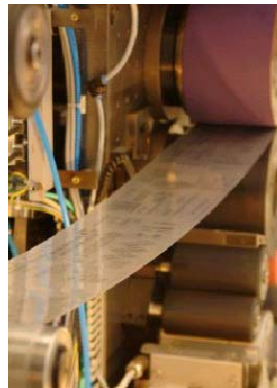
Stabilità



Test accelerati su campioni di celle polimeriche incapsulate in vetro hanno dato valori di vita utile intorno a 4000-10000 ore (circa 1 anno) che possono corrispondere a circa 3-10 anni in condizioni normali

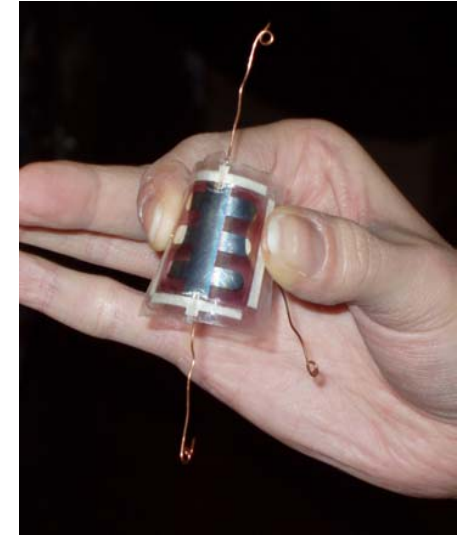
TECNOLOGIE FOTOVOLTAICHE FUTURE II

Dispositivi di terza generazione: bassissimo costo, basse prestazioni, flessibilità, leggerezza, versatilità di applicazione (possibilità di realizzare dispositivi di vari colori, ideale per applicazioni architettoniche). Si possono stampare roll-to-roll



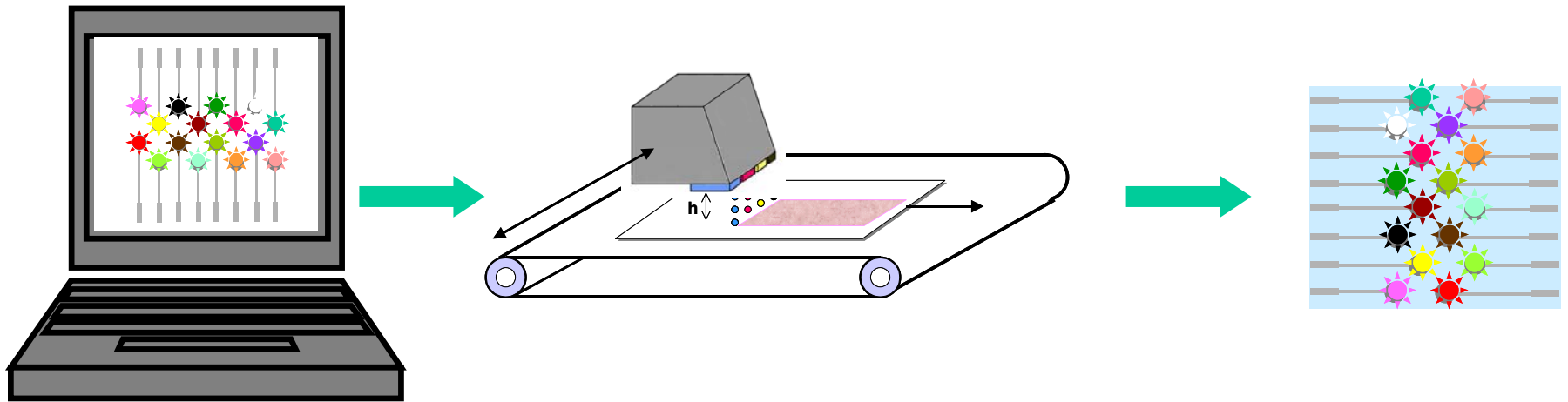
Il prodotto finale avrà una serie di caratteristiche altamente desiderabili:

- **Massima flessibilità, facilità di montaggio**
- **Leggerezza (200-400 g/mq)**
- **Efficienza max ottenibile attualmente: 3-5%**
- **Costo previsto: <1 €/Wp**



Si possono stampare ink-jet

Ink-jet printing: a non-contact technique for the realization of a dot-matrix



Nozzles per printhead

192 - 208

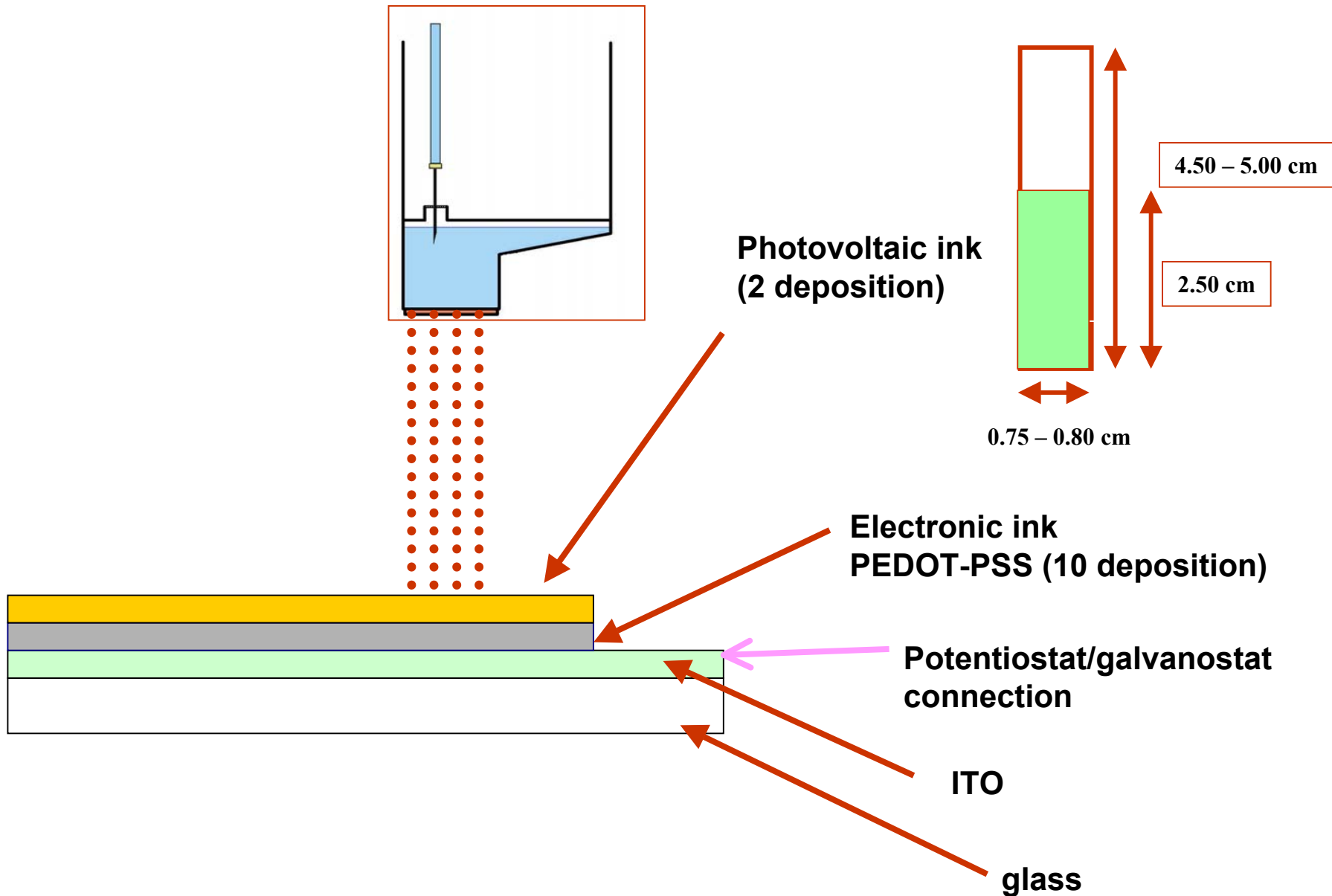
Nozzle diameter

10 – 20 μm

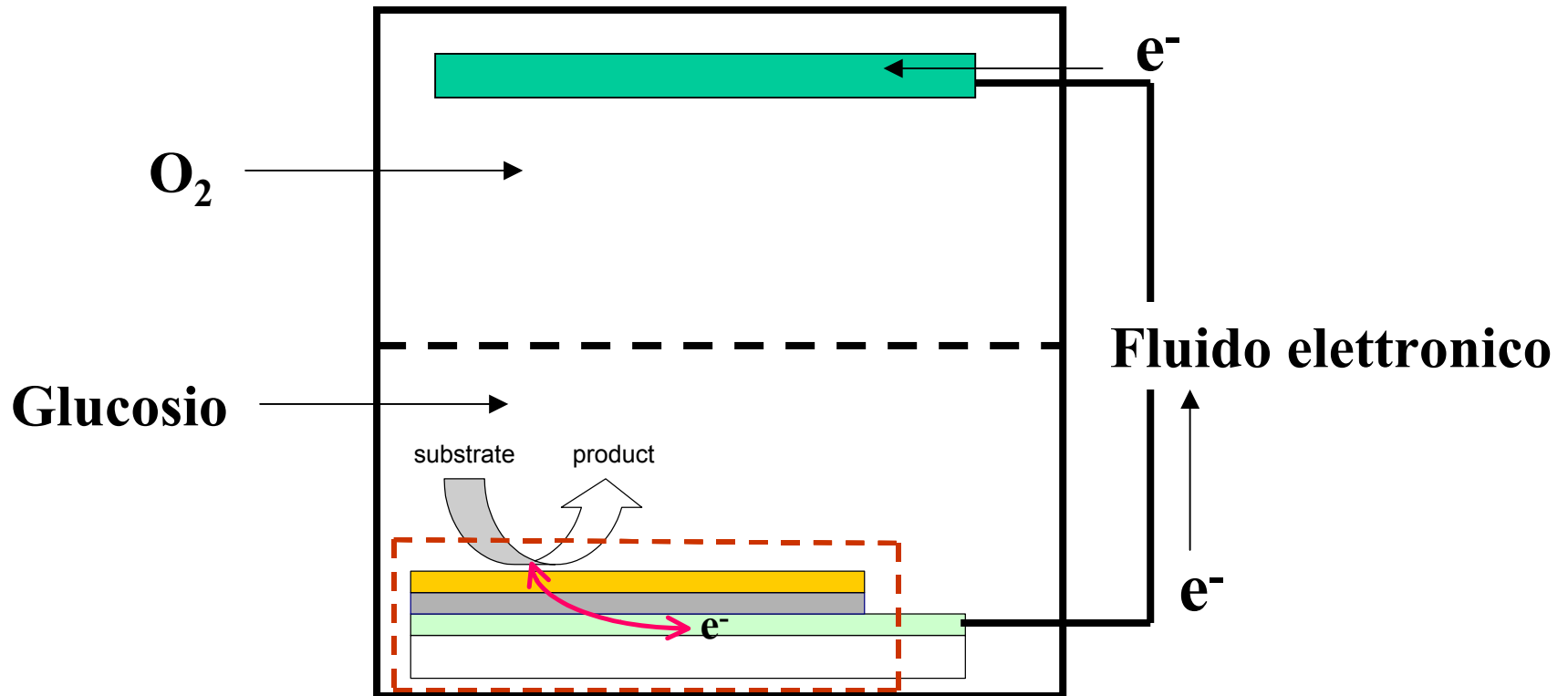
Resolution

1200x1200 dpi

Schematic diagram of the inkjet printed PV prototype

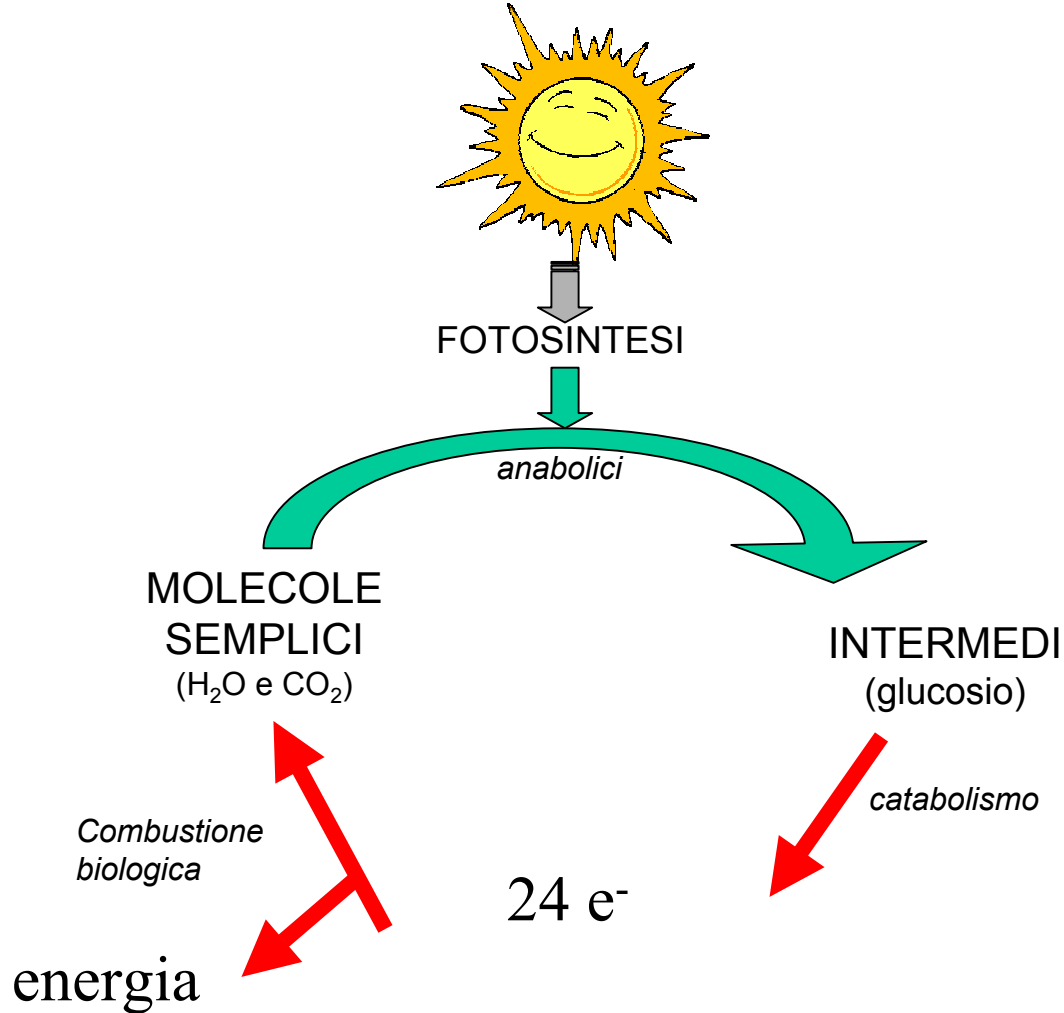


Pile a Biomassa – Electronic cell



V_{oc}	J_{ph}	P	η
0,57 V	$80 \mu A cm^{-2}$	29 W/mc	8%

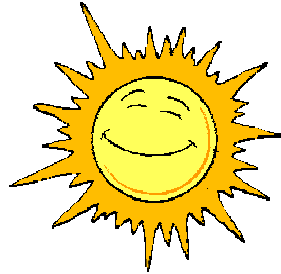
ENERGIA SOLARE BIOMASSA



Oggi recuperiamo solo 2 elettroni tramite una pila a biomassa

Quando ne recupereremo 24.....

1 kg di zucchero renderà la stessa energia elettrica di 1 kg di petrolio



“In futuro l’energia solare sostituirà il carbone”
(Giacomo Ciamician, 1912)

Grazie dell'attenzione!